



**HAL**  
open science

## Matériaux polymériques 1D à transition de spin : investigations structurales multi-échelles

Arnaud Grosjean

► **To cite this version:**

Arnaud Grosjean. Matériaux polymériques 1D à transition de spin : investigations structurales multi-échelles. Matériaux. Université de Bordeaux 1, 2013. Français. NNT : 2013BOR14998 . tel-01129148

**HAL Id: tel-01129148**

**<https://theses.hal.science/tel-01129148>**

Submitted on 4 Mar 2015

**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 Arnaud GROSJEAN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

## **MATERIAUX POLYMERIQUES 1D A TRANSITION DE SPIN : INVESTIGATIONS STRUCTURALES MULTI- ECHELLES**

Directeurs de thèse : Philippe GUIONNEAU  
Jean-François LETARD

Soutenue le : 19 décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. Pierre BORDET	Directeur de Recherche	Institut Néel, Grenoble	Rapporteur
M. Eric COLLET	Professeur	Université Rennes 1	Rapporteur
M. Sylvain RAVY	Directeur de Recherche	Synchrotron-Soleil	Examineur
M. Mario MAGLIONE	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	Président du jury
M. Jean-François LETARD	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	Examineur
M. Philippe GUIONNEAU	Professeur	Université Bordeaux 1	Examineur



## Remerciements

Ce manuscrit représente l'aboutissement des trois années de thèse passées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Les travaux qui y sont présentés n'auraient pas été possibles sans les contributions diverses et variées d'un certain nombre de personnes que je voudrais remercier ici.

Tout d'abord, je voudrais remercier Claude Delmas et Mario Maglione, directeurs successifs de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je souhaite ensuite remercier tous les membres de mon jury de thèse pour leurs remarques et commentaires extrêmement constructifs. Je voudrais plus particulièrement remercier Pierre Bordet et Éric Collet qui ont accepté de juger ce travail en leur qualité de rapporteurs ainsi que Sylvain Ravy qui a bien voulu participer à ce jury.

Je désire maintenant remercier chaleureusement mes directeurs de thèse.

Tout d'abord Jean-François Létard qui a bien voulu m'accueillir au sein du groupe de sciences moléculaires de l'ICMCB en sa qualité de directeur du groupe. Les échanges que nous avons pu avoir étaient précieux et pertinents.

Ensuite Philippe Guionneau dont je pourrais énumérer les très nombreuses qualités mais, pour faire simple, je dirais juste qu'il a été pour moi le directeur de thèse parfait !

Je voudrais ensuite remercier toutes les personnes sans qui ce travail n'aurait pas été possible. À commencer par Nathalie Daro, Céline Étrillard, Cindy Mauriac et Lucie Moulet : les chimistes qui ont obtenu les produits sur lesquels j'ai pu ensuite travailler. La collaboration et les interactions que nous avons pu avoir ont grandement fait avancer ce travail.

Je remercierai ensuite Stanislav Péchev et Éric Lebraud du service RX de l'ICMCB, qui m'ont aidé et conseillé pour mener à bien les mesures et les analyses par diffraction des Rayons X. Leur grande disponibilité a été précieuse au cours de ces trois années.

Je souhaiterais remercier également toutes les personnes extérieures à l'ICMCB qui ont contribué de près ou de loin à ce travail : Philippe Négrier et Denise Mondieig du LOMA, Brice Kauffmann de l'IECB, Pierre Bordet de l'Institut Néel, Sylvain Ravy et Pierre Fertey du Synchrotron SOLEIL ainsi que François Guillaume de l'ISM.

Ces trois années de thèse s'étant déroulées au sein du groupe Science moléculaire de l'ICMCB, je voudrais remercier tous les membres, passés et présents, du groupe avec lesquels j'ai passé de très bons moments tout au long de ma thèse et qui ont pu contribuer soit par leurs conseils soit par leur bonne humeur à l'aboutissement de ces travaux : Samir,

## Remerciements

---

Guillaume, Patrick, Cédric, Corinne, Nathalie, Olivier, Cindy, Sabine, Céline, Nicolas, Lucie, Annelise, Ahmad, Evangelia, HongFeng, Tatiana, Chérif, Elen, Sylvain, Jia, Ahmed, Chiara, Sergiu.

Je voudrais également remercier toutes les personnes de l'ICMCB avec lesquelles J'ai partagé des pauses café/thé, clope ou autres.

Enfin je souhaiterais remercier ma petite famille et en particulier ma mère, Galien et Lætitia qui m'ont toujours soutenu ainsi que tous mes amis de Paris (Bibi, Corot, Vrag, Seb, Charles et tous les autres) et de Bordeaux (Michel, Gang, Sabine, Céline, Nicos, Olivier, Benoit et tous les autres).

# TABLE DES MATIERES

## **Chapitre I : Introduction au phénomène de conversion de spin et objectifs de travail ..... 1**

I. Généralités sur la conversion de spin .....	2
I.1. Aspects électroniques .....	3
I.2. Caractéristiques de la SCO .....	6
I.3. Approche thermodynamique de la SCO.....	8
I.3.1. Système sans interactions .....	8
I.3.2. Influence des interactions intermoléculaires.....	10
I.3.3. Origine de la coopérativité .....	12
I.4. Autres stimuli de la SCO .....	13
I.4.1. Photo-commutation .....	13
I.4.1.1. L'effet LIESST.....	13
I.4.1.2. L'effet LD-LISC.....	15
I.4.2. SCO induite par la pression .....	15
II. Aspects structuraux.....	17
II.1. La sphère de coordination.....	17
II.1.1. Distances Fe-ligands .....	17
II.1.2. Déformation du polyèdre de coordination .....	19
II.2. Modifications de la maille cristalline.....	21
II.3. Mécanismes de la SCO .....	21
III. La famille des composés polymériques 1D à TS $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	23
III.1. Composés polymériques 1D à SCO .....	23
III.2. Propriétés optiques et magnétiques : applications potentielles .....	24
III.3. Propriétés structurales des $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	26
IV. Objectifs de thèse.....	28
V. Références.....	29

## **Chapitre II : Etude structurale d'un monocristal de composé polymérique 1D à transition de spin : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ ..... 35**

I. Généralités .....	36
I.1. Contexte de l'étude .....	36
I.2. Synthèse et cristallisation.....	36
I.3. Mesures magnétiques .....	38
II. Structures cristallographiques de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ .....	40
II.1. Protocole expérimental.....	40

II.2. Description structurale des états Bas Spin et Haut Spin .....	41
II.2.1. Description générale .....	41
II.2.2. Chaînes de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$ .....	45
II.2.2.1. Distances $\langle\text{Fe-N}\rangle$ .....	45
II.2.2.2. Distorsion de l'octaèdre de coordination .....	45
II.2.2.3. Volume de l'octaèdre de coordination .....	46
II.2.2.4. Relation entre l'état de spin et le paramètre de maille $c$ .....	46
II.2.2.5. Interactions intra-chaînes .....	47
II.2.3. Interactions inter-chaînes .....	47
II.2.3.1. Interactions directes .....	48
II.2.3.2. Interactions via les sites anioniques .....	49
II.2.4. Volume de maille et anisotropie .....	50
III. Evolution thermique de la structure autour de la transition de spin .....	52
III.1. Protocole expérimental .....	53
III.2. Evolution des paramètres de maille .....	54
III.3. Mécanisme de la transition de spin .....	55
III.4. Géométrie de l'octaèdre en cours de transition .....	56
III.5. Réorganisation structurale .....	57
IV. Evolution temporelle de la structure sous atmosphère contrôlée .....	60
IV.1. Protocole expérimental .....	61
IV.2. Evolution des paramètres de maille .....	62
V. Conclusion .....	65
VI. Références .....	68
<b>Chapitre III : Apport de la diffraction sur poudre pour les matériaux moléculaires à transition de spin: étude de <math>[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)</math> .....</b>	<b>69</b>
I. Généralités et objectifs .....	70
I.1. Contexte de l'étude .....	71
I.2. Synthèse .....	72
I.3. Mesures magnétiques .....	75
II. Propriétés structurales du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .....	76
II.1. Protocole et résultats expérimentaux .....	76
II.2. Description structurale des états Bas Spin et Haut Spin .....	79
II.2.1. Description générale .....	79
II.2.2. Chaînes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$ .....	81
II.2.3. Interactions directes entre chaînes .....	81
II.2.4. Interactions via le site anionique .....	83
II.2.5. Volume de maille et anisotropie .....	85
II.3. Paramètres microstructuraux .....	86
II.4. Stabilité structurale sous atmosphère contrôlée .....	87

III. Evolution thermique de la structure au cours de la transition de spin .....	89
III.1. Protocole et résultats expérimentaux.....	89
III.2. Présence des phases et hystérèse thermique.....	91
III.3. Evolution des paramètres de maille et de la structure cristalline .....	93
III.4. Evolution des paramètres microstructuraux .....	100
IV. Etude de la fatigabilité structurale du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .....	103
IV.1. Protocole expérimental .....	103
IV.2. Evolution des paramètres de maille et de la structure cristalline .....	104
IV.3. Evolution des paramètres microstructuraux .....	106
V. Morphologies microstructurales.....	109
V.1. Protocole expérimental .....	109
V.2. Evolution structurale temporelle .....	111
V.3. Evolution microstructurale temporelle.....	111
VI. Evolution microstructurale à haute température.....	115
VI.1. Mesures magnétiques.....	115
VI.2. Protocole expérimental .....	116
VI.3. Evolution microstructurale : amélioration de la cristallinité .....	117
VII. Etude de différents échantillons de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ : Structure et microstructure .....	119
VII.1. Affinements structuraux de type Rietveld .....	119
VII.1.1. Protocole expérimental.....	119
VII.1.2. Affinement isotrope des tailles de domaines cohérents .....	120
VII.1.3. Affinement anisotrope des tailles de domaines cohérents .....	122
VII.2. Fonction de distribution de paire .....	125
VII.2.1. Protocole expérimental.....	125
VII.2.2. Résultats.....	125
VII.3. Aspect visuel .....	127
VIII. Conclusion .....	128
IX. Références.....	130

## **Chapitre IV : Polymorphisme et polymères à transition de spin : le cas de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=2, 0$ ) .....**

I. Généralités .....	132
I.1. Contexte de l'étude .....	132
I.2. Synthèses.....	133
I.2.1. Monocristaux de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	133
I.2.2. Poudre de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ .....	133
I.3. Mesures Magnétiques.....	133



II. Structures cristallographiques .....	135
II.1. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	135
II.1.1. Détermination des structures cristallines BS et HS .....	135
II.1.2. Description structurale .....	137
II.1.2.1. Description générale .....	137
II.1.2.2. Polyèdre de coordination .....	139
II.1.2.3. Interactions inter-chaînes .....	140
II.1.2.4. Empilement cristallin .....	143
II.2. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ .....	147
II.2.1. Détermination des structures cristallines BS et HS .....	147
II.2.2. Description structurale .....	153
II.2.2.1. Description générale .....	153
II.2.2.2. Interactions inter-chaînes .....	154
II.2.2.3. Empilement cristallin .....	155
II.3. Influence structurale du taux d'hydratation du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	158
II.4. Conclusions .....	158
III. Influence de l'environnement sur le $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ .....	160
III.1. Pression modérée .....	160
III.1.1. Protocole expérimental .....	160
III.1.2. Résultats .....	161
III.2. Pression négative .....	163
III.2.1. Protocole expérimental .....	163
III.2.2. Résultats .....	164
III.3. Pression élevée .....	164
IV. Etude de la fatigabilité structurale sur le $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ .....	166
IV.1. Protocole expérimental .....	166
IV.2. Evolution des paramètres de maille .....	167
IV.3. Evolution des paramètres microstructuraux .....	168
V. Conclusion .....	170
VI. Références .....	172
<b>Chapitre V : Constitution d'une base de données structurales sur la famille des <math>[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}</math> .....</b>	<b>173</b>
I. Généralités et objectifs .....	174
II. Composés additionnels .....	174
II.1. Composé à conversion de spin graduelle et anion non-identifié: $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$ .....	174
II.1.1. Structures cristallographiques .....	174
II.1.1.1. Protocole expérimental et résultats .....	174
II.1.1.2. Description structurale .....	176
II.1.2. Evolution thermique de la structure autour de la conversion de spin .....	178

II.2. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ .....	180
II.2.1. Mesures magnétiques .....	181
II.2.2. Structure cristallographique .....	181
II.2.2.1. Protocole expérimental et résultats .....	181
II.2.2.2. Description structurale .....	184
II.2.3. Evolution thermique de la structure autour de la conversion de spin .....	185
II.3. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$ .....	187
II.3.1. Propriétés de transition de spin .....	187
II.3.2. Expérimentation et propriétés Structurales .....	188
II.4. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	190
II.4.1. Propriétés de transition de spin .....	191
II.4.2. Propriétés Structurales .....	191
II.5. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	194
II.5.1. Propriétés de transition de spin .....	194
II.5.2. Propriétés Structurales .....	195
II.6. $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	197
III. Base de données structurales .....	200
III.1. Polyèdres de coordination .....	204
III.2. Distances intra-chaîne et le paramètre $d_{\text{intra}}$ .....	205
III.3. Distances inter-chaînes et le paramètre $d_{\text{inter}}$ .....	206
III.4. Volume de maille et densité .....	209
IV. Conclusion sur cette base de données structurales .....	210
V. Références .....	212
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>213</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>215</b>
Annexe 1 : Analyses par diffraction des rayons X .....	216
Annexe 2 : Paramètres structuraux .....	218



## Chapitre I : Introduction au phénomène de conversion de spin et objectifs de travail

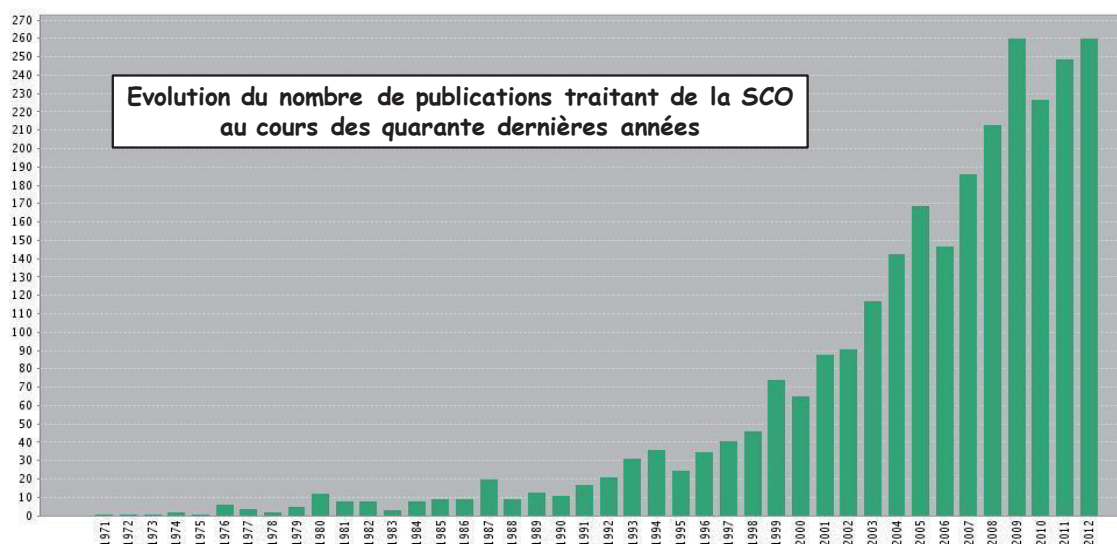
## I. Généralités sur la conversion de spin

L'observation du **phénomène de transition de spin (TS)** a été rapportée pour la première fois par Cambi et al. en 1931 lors de l'étude de l'évolution en température des propriétés magnétiques d'une série de composés du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $3d^5$ ) à base de ligand dithiocarbamate <sup>[1]</sup>. Ce n'est, néanmoins, qu'en 1956 que fut pour la première fois évoquée réellement la notion d'équilibre de spin au sujet d'un composé de ferrihémoglobine hydroxyde <sup>[2]</sup>. En 1959, cette notion d'équilibre de spin est expliquée sur des complexes tétracoordinés de nickel(II) par la faiblesse de l'écart énergétique entre les niveaux triplet et singulet. Les auteurs de ces travaux émettent pour la première fois l'hypothèse qu'un peuplement de l'état triplet peut être induit par la température, et conduire à une conversion entre un état diamagnétique et un état partiellement paramagnétique <sup>[3]</sup>. En 1961, Stoufer et al. mirent en évidence la première conversion de spin induite par la température sur le complexe  $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]\text{I}_2$  <sup>[4]</sup>.

Ce phénomène a depuis été caractérisé pour une large variété de complexes métalliques. Il concerne principalement les ions de transition de la première série, depuis la configuration  $d^4$  jusqu'à la configuration  $d^8$ . Ont ainsi été découverts des complexes à TS à base de Chrome(II), Manganèse(II), Manganèse(III), Fer(II), Fer(III), Cobalt(II), Nickel(II) <sup>[5][6][7][8]</sup>. De façon plus atypique, il a été mis en évidence dans un complexe de la seconde série des métaux de transition à base de Molybdène(II) <sup>[9]</sup>.

Il est cependant à noter que **la vaste majorité des complexes à transition de spin sont à base de fer(II)** ( $3d^6$ ), de loin le métal de transition le plus largement étudié, eu égard à la richesse des comportements rencontrés. Ainsi, la première transition de spin coopérative mise en évidence est à mettre à l'actif de Baker et al. en 1964 sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  <sup>[10]</sup>, devenu depuis le composé modèle pour de nombreuses études sur le phénomène de transition de spin <sup>[11][12][13][14][15][16][17][18][19][20][21][22]</sup>.

La littérature de plus en plus abondante (**Figure I.1**) autour du phénomène de conversion de spin (SCO pour Spin CrossOver), incluant des ouvrages conséquents comme les 900 pages des Topics in Current Chemistry parus en 2004 <sup>[23]</sup> ou plus récemment les 600 pages du livre « Spin-Crossover Materials : Properties and Applications » <sup>[24]</sup> ainsi que de nombreux articles de revues <sup>[25][26][27][28][29][98]</sup>, témoignent à quel point ce phénomène suscite l'intérêt de la communauté scientifique dans son ensemble. Notamment, les chimistes, physico-chimistes, les physiciens du solides ou encore les opticiens, voient dans ce domaine d'avenir **des applications technologiques diverses, allant des afficheurs à la nanoélectronique en passant par les pigments X-chromes** <sup>[100][115]</sup>.

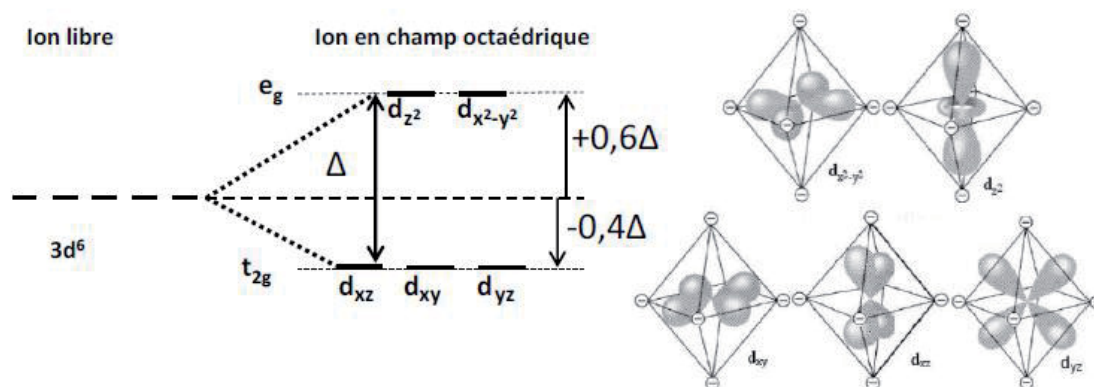


**Figure I.1** : Evolution du nombre de publications traitant du phénomène de SCO au cours des quarante dernières années. Recherche effectuée sur le "Web of Science" en janvier 2013, avec comme critère de recherche : le sujet comporte "spin-crossover".

### I.1. Aspects électroniques

Le phénomène de conversion de spin concerne certains complexes des éléments de transition  $3d^4$  à  $3d^8$ . Les orbitales électroniques  $3d$  dégénérées de l'ion libre subissent une levée partielle de dégénérescence sous l'influence du champ de ligands auquel l'ion est soumis. Par la suite nous traiterons exclusivement le cas du  $Fe^{II}$  ( $3d^6$ ).

Les complexes à base d'ion  $Fe^{II}$  en champ octaédrique ( $O_h$ ) créé par 6 ligands sont les plus étudiés et les plus répandus des complexes à SCO. Sous l'influence d'un tel champ, la levée de dégénérescence des orbitales est partielle, en deux sous-niveaux, l'un de symétrie  $t_{2g}$  triplement dégénéré, et l'autre de symétrie  $e_g$  doublement dégénéré. L'écart énergétique entre ces deux types d'orbitales correspond à l'"éclatement du champ de ligands", il vaut  $\Delta = 10Dq$ ,  $Dq$  étant le paramètre de force du champ de ligands considéré. Celui-ci dépend non seulement de la nature des ligands, mais aussi de la nature de l'ion et de sa symétrie. Les orbitales  $t_{2g}$  sont de plus basse énergie, et dites "non liantes" ou "faiblement liantes", elles ne pointent pas en direction des ligands, au contraire des orbitales  $e_g$ , dites "antiliantes", et de plus haute énergie, qui pointent, elles, en direction des ligands (**Figure I.2**). Il en découle une caractéristique structurale majeure : dans l'état haut spin (HS), lorsque les orbitales  $e_g$  sont peuplées, elles repoussent les ligands, ce qui conduit à un allongement des distances métal-ligand, les distances Fe-N mesurent autour de  $2,20 \text{ \AA}$  <sup>[30]</sup>. Dans l'état bas spin (BS) au contraire, seules les orbitales  $t_{2g}$  non liantes sont peuplées, elles ne repoussent pas les ligands, et les distances Fe-N se contractent d'environ 10%, elles mesurent alors autour de  $2,0 \text{ \AA}$  <sup>[30]</sup>.



**Figure 1.2 :** Levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des orbitales d en présence d'un champ octaédrique créé par six ligands (à gauche) et représentation des cinq orbitales créées et de leur interaction avec des ligands disposés aux sommets de l'octaèdre de coordination (à droite) [site internet de l'université Pierre et Marie Curie : [www.edu.upmc.fr/chimie/chiminorga/L2/205/205Chapitre3.pdf](http://www.edu.upmc.fr/chimie/chiminorga/L2/205/205Chapitre3.pdf)].

Deux forces régissent le remplissage des orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ , qui peut alors se faire de deux façons :

1) Selon le respect des règles de Hund, si l'énergie du champ cristallin  $\Delta$  est faible par rapport à l'énergie d'appariement des électrons, notée  $\Pi$  ( $\Delta \ll \Pi$ ). Les électrons remplissent alors le maximum d'orbitales, deux électrons sont appariés sur une orbitale  $t_{2g}$  de plus basse énergie, et quatre sont célibataires, répartis sur les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Le spin résultant vaut 2, l'ion est haut spin (HS). C'est par exemple le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (**Figure 1.3**).

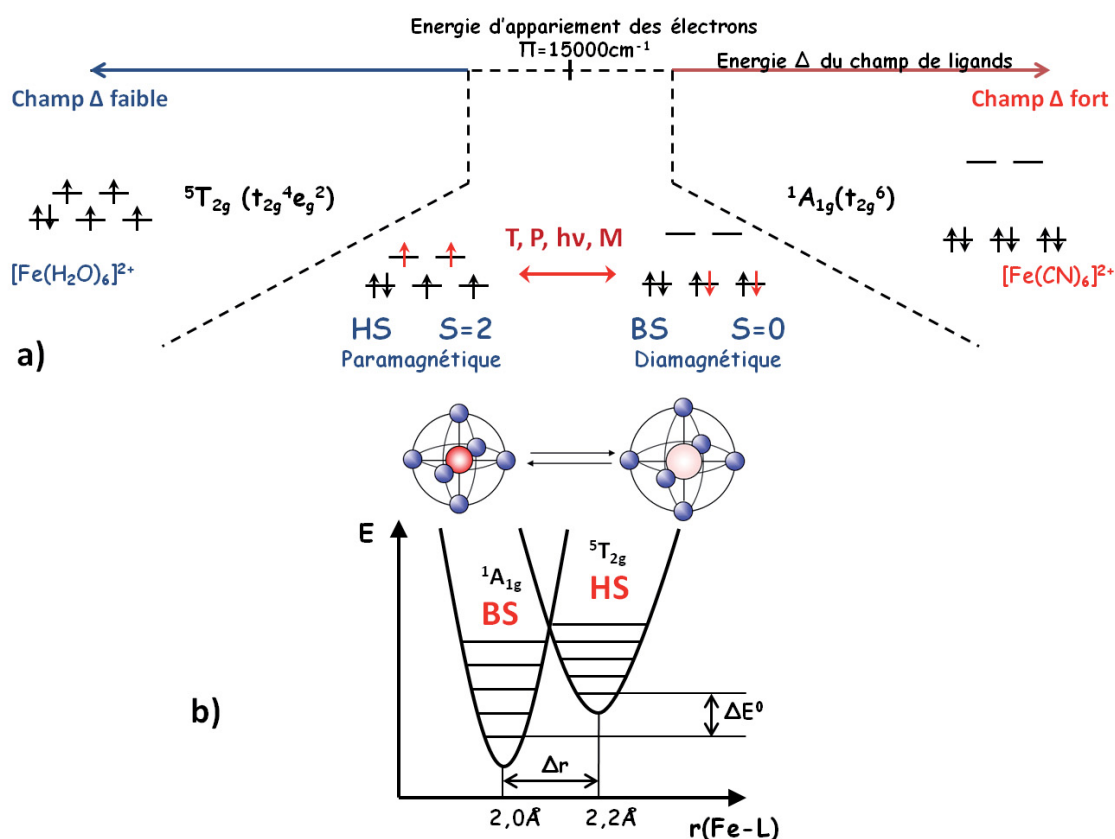
2) Dans le cas d'un champ de ligand fort, tel que  $\Delta \gg \Pi$ , les règles de Hund ne sont plus respectées, les électrons s'apparient deux à deux sur les orbitales  $t_{2g}$ , et dans le cas du  $\text{Fe}^{II}$ , le spin résultant est nul, l'ion est bas spin (BS). C'est par exemple le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$  (**Figure 1.3**).

Le phénomène de SCO résulte de la compétition entre ces deux énergies : dans le cas d'un champ de ligands d'énergie  $\Delta$  proche de celle de  $\Pi$ , et sous certaines conditions, les deux configurations électroniques peuvent coexister, et la conversion du système d'un état de spin à l'autre peut être induite par une perturbation extérieure telle qu'une variation de température, de pression, une irradiation lumineuse ou même l'application d'un champ magnétique fort en modifiant le champ de ligands (**Figure 1.3**). **L'intérêt de la SCO dans les complexes du  $\text{Fe}^{II}$  est qu'elle implique une transition d'un état paramagnétique à un état diamagnétique**, que seuls les très rares complexes du  $\text{Co(III)}$  présentent aussi.

L'énergie d'appariement des électrons varie peu d'un état de spin à l'autre, et vaut environ  $15000 \text{ cm}^{-1}$  (soit  $1,86 \text{ eV}$ )<sup>[31]</sup>. L'état de spin est donc déterminé par l'environnement de l'ion, par l'intermédiaire de la force du champ de ligands. Un exemple typique de champ faible est celui créé par les ligands aqueux : le complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  est toujours HS, l'énergie du champ de ligands valant  $10Dq = 10400 \text{ cm}^{-1}$ . A l'autre extrême, le ligand  $\text{CN}^-$  crée un champ fort, de  $10Dq = 33000 \text{ cm}^{-1}$ , et le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$  est toujours BS (**Figure 1.3**). Hauser a montré qu'un complexe BS dont l'énergie du champ de ligands est comprise entre

19000 et 22000  $\text{cm}^{-1}$  pourra transiter vers un état HS, dont l'énergie du champ de ligands est comprise entre 11000 et 12500  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, l'énergie du champ de ligands  $10Dq$  est fortement influencée par la distance métal-ligands  $r$ , car  $10Dq$  est inversement proportionnelle à  $r^n$ , avec  $n = 5$  à 6, et dans les complexes du Fer (II) en champ octaédrique,  $r_{\text{HS}}$  vaut environ 2,2 Å et  $r_{\text{BS}}$  environ 2,0 Å, ce qui impose un rapport de 1,75 environ entre les forces des champs de ligand HS et BS (**Figure I.3**). Par ailleurs, il faut que la différence d'énergie entre les niveaux fondamentaux des 2 états de spin soit modérée, pour qu'elle puisse être fournie par une énergie thermique, ce qui impose les domaines d'énergie précisés ci-dessus pour  $10Dq^{\text{HS}}$  et  $10Dq^{\text{BS}}$ . Ces conditions énergétiques expliquent la faible proportion de complexes présentant le phénomène de SCO parmi tous les complexes existants.

De nombreux paramètres tels que la nature des ligands, des anions non-coordinés, des molécules de solvants, ou encore l'arrangement cristallin, peuvent modifier la force du champ de ligands, et ainsi influencer fortement les caractéristiques de la conversion de spin. Cette influence des structures moléculaire et cristalline sera développée dans la suite de ce chapitre introductif.



**Figure I.3 :** Représentation schématique du remplissage électronique des orbitales 3d d'un ion Fe(II) en fonction de la force de son champ de ligand. b) Représentation schématique de l'évolution de la sphère de coordination du métal lors de la SCO et diagramme des niveaux d'énergie de l'ion dans les deux configurations de spin, HS et BS.



## I.2. Caractéristiques de la SCO

De manière simple et dans le cas du  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , la SCO correspond à la transition d'un état BS ( $S=0$ , diamagnétique) vers un état HS ( $S=2$ , paramagnétique) de type Langevin. Les caractéristiques de la SCO sont généralement identifiées à l'aide de courbes représentant soit de manière brute la variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température  $X_{\text{M}}T$  (qui ne doit dépendre que du nombre de centres paramagnétiques), soit la variation de la fraction molaire de l'état HS, notée  $\gamma_{\text{HS}}$ , en fonction de la contrainte considérée. Celle-ci représente la proportion de molécules de complexe à SCO dans l'état HS, parmi toutes les molécules à SCO du système.  $\gamma_{\text{HS}}$  vaut 1 pour un système complètement HS et 0 pour un système complètement BS.

$$\gamma_{\text{HS}} = \frac{\text{nombre de sites HS du système}}{\text{nombre total de sites à SCO du système}}$$

Au cours de la SCO d'un système composé de molécules en solution, l'état HS évolue en suivant une distribution statistique de Boltzmann sur les deux états de spin, et son comportement est représenté par le cas 1) de la **Figure I.4**. A l'état solide par contre, des comportements de HS en fonction de la température très différents se rencontrent. En effet, bien que la conversion de spin soit un phénomène d'origine moléculaire, ce sont les interactions entre molécules qui vont piloter le comportement magnétique du solide. En offrant aux molécules la capacité de « communiquer » entre elles et de transmettre l'information de changement d'état de spin, les interactions intermoléculaires régissent l'évolution du moment magnétique du système en fonction de la température. Ainsi, en fonction de la **coopérativité**, terme désignant la facilité de communication entre sites métalliques, les 5 comportements de HS en fonction de T représentés sur la **Figure I.4** se rencontrent à l'état solide.

1) La SCO peut être graduelle sur un domaine de température étendu, similaire au comportement des systèmes en solution. Ce type de conversion est typique des systèmes peu coopératifs, dans lesquels les sites métalliques transitent relativement indépendamment les uns des autres.

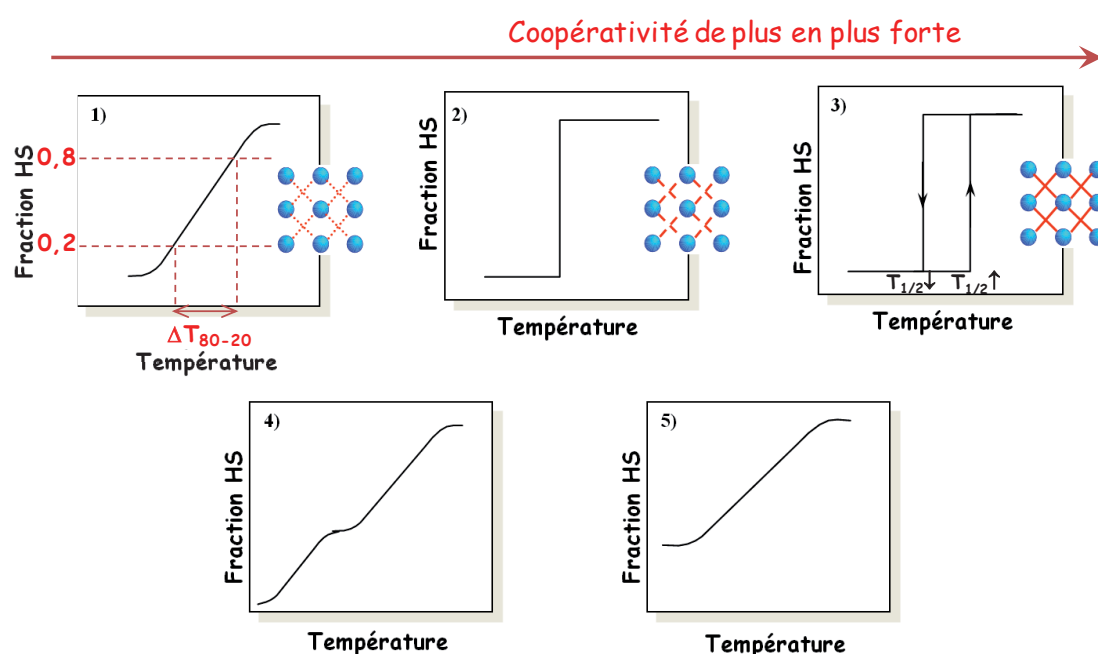
2) Dans le cas d'un système fortement coopératif la SCO est abrupte, en quelques K. Les interactions intermoléculaires sont d'une force telle que l'information de conversion de spin, impliquant modifications électroniques et structurales fortes, est facilement relayée entre les molécules.

3) Une hystérèse thermique peut aussi s'associer à la SCO, dans les systèmes très fortement coopératifs et/ou pour lesquels la SCO s'accompagne d'une transition de phase cristallographique. L'état de spin du système aux températures correspondant à l'hystérèse est ainsi aussi déterminé par l'histoire du matériau, en particulier par son état de spin avant d'atteindre de telles températures. Les systèmes hystérétiques sont très recherchés pour leurs applications industrielles potentielles, et les nouvelles synthèses visent à obtenir des hystérèses larges et autour de la température ambiante. De façon générale, la largeur de l'hystérèse et le domaine de température de la SCO peuvent être modulés par des modifications chimiques des ligands mais aussi par différents traitements, comme des effets de pression par exemple <sup>[32]</sup>.

4) La conversion de spin peut aussi se faire en plusieurs étapes, le plateau s'explique alors par la présence de différents sites cristallins, comme dans le cas du composé

[Fe(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·EtOH<sup>[33]</sup> ou celui de la molécule de [Fe(bapbpy)(NCS)<sub>2</sub>] qui présente un ordre intermédiaire de type HS-BS-BS au sein du réseau<sup>[34]</sup>. Les plateaux se rencontrent aussi très souvent dans les complexes dinucléaires pour lesquels la molécule HS-BS peut se retrouver stabilisée énergétiquement<sup>[35][36]</sup>. Les conversions avant et après plateau peuvent être de n'importe quel type parmi les 3 précédents.

5) Le dernier cas de figure est celui des SCO incomplètes, à une ou aux deux extrémités. Ce cas peut être un cas particulier du précédent : le système possède des sites non équivalents, et seulement certains d'entre eux transitent. Notons qu'alors, l'application d'une pression peut éventuellement permettre d'atteindre une transition complète<sup>[37]</sup>. Il se peut aussi que la communication entre sites soit très faible, du fait par exemple de l'inclusion de molécules de solvant dans la structure qui bloquent la SCO, comme dans le cas du complexe [Fe(PM-TeA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>].MeOH<sup>[38][39]</sup>.



**Figure I.4 :** Variation schématique de la fraction haut spin en fonction de la température pour une transition de spin 1) graduelle 2) abrupte 3) avec hystérèse 4) en deux étapes 5) incomplète. Les types de SCO 1) à 3) sont classés par coopérativité croissante, représentée sur les schémas d'arrangements cristallins par des contacts intermoléculaires, en rouge, de plus en plus forts. Sur le schéma 1) est illustré le domaine de température  $\Delta T_{80-20}$  pour lequel la fraction HS est comprise entre 0,2 et 0,8.

La nature de la SCO est directement liée à la manière dont les échanges entre sites se propagent et transmettent les modifications structurales causées par la transition. Plus la densité des interactions intermoléculaires est forte, plus la transition est abrupte, plus le système est coopératif. Cette coopérativité est souvent chiffrée par l'étendue du domaine de conversion. Ainsi, la grandeur notée  $\Delta T_{80-20}$  représente l'étendue en Kelvin du domaine de température nécessaire pour que le système passe d'un état 80% HS à un état 80% BS. Plus  $\Delta T_{80-20}$  est grand et moins le système sera coopératif, chaque centre magnétique transitant sans subir de façon importante l'influence de ses voisins.

Outre le caractère abrupt de la conversion, deux autres grandeurs physiques caractérisent la SCO : on peut extraire, de l'évolution du moment magnétique en fonction de la température, le degré de conversion, c'est-à-dire la fraction de molécules à SCO qui transite effectivement, et la température de conversion. Cette dernière, notée  $T_{1/2}$ , est la température à laquelle la moitié des entités susceptibles de transiter est dans l'état HS, l'autre étant dans l'état BS. Dans le cas d'une transition à hystérèse, il faut définir deux températures de transition, l'une lors du refroidissement,  $T_{1/2\downarrow}$ , et l'autre lors de la chauffe  $T_{1/2\uparrow}$ . La largeur de l'hystérèse correspond au nombre de Kelvin séparant ces deux températures.

### I.3. Approche thermodynamique de la SCO

#### I.3.1. Système sans interactions

Considérons tout d'abord un système de molécules à SCO sans interaction entre elles, de type système dilué. A pression constante, la transition de spin correspond à un équilibre physique entre deux espèces : BS et HS. En première approximation, la thermodynamique du système est décrite par la variation d'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$  :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- Le terme enthalpique  $\Delta H$  ( $=H_{HS}-H_{BS}$ ) se décompose en deux contributions, la principale d'origine électronique  $\Delta H_{\text{él}}$ , l'autre d'origine vibrationnelle  $\Delta H_{\text{vib}}$  qui, en comparaison, peut être négligée. L'enthalpie associée à la TS  $BS \leftrightarrow HS$  vaut entre 10 et 20  $\text{kJ.mol}^{-1}$  [5]. Ainsi  $\Delta H$  peut être considérée comme constant.

- Le terme entropique  $\Delta S$  ( $=S_{HS}-S_{BS}$ ) lui aussi se décompose en une contribution électronique  $\Delta S_{\text{él}}$  et une contribution vibrationnelle  $\Delta S_{\text{vib}}$ . La partie électronique de l'entropie est liée au rapport de dégénérescence de spin entre les états HS et BS, et vaut dans le cas du  $\text{Fe}^{II}$  :

$$\Delta S_{\text{él}} = \Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = R \ln \left( \frac{2S_{HS} + 1}{2S_{BS} + 1} \right) = R \ln 5 = 13,38 \text{ J.K.mol}^{-1}$$

Ou R est la constante des gaz parfaits ( $R=8,31447 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

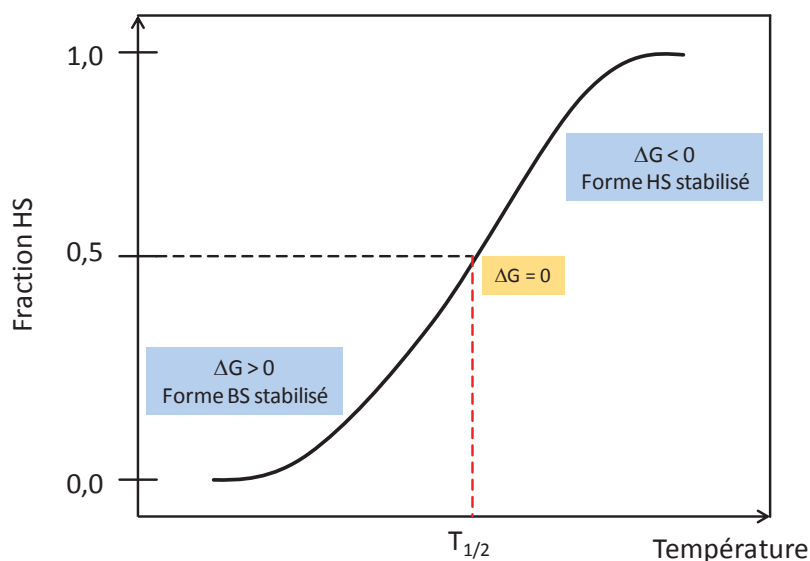
La contribution d'origine électronique est donc constante et seule la contribution d'origine vibrationnelle influe sur la variation totale de l'entropie.

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

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

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

thermodynamique montre que les hautes températures favorisent l'état HS, et les basses l'état BS. Il permet aussi de décrire l'évolution de la fraction HS, notée  $\gamma_{HS}$ , avec la température (**Figure I.5**).



**Figure I.5** : Représentation schématique de la variation de la fraction HS en fonction de la température.

Soit un ensemble de  $N$  molécules toujours sans interaction, elles sont soit dans l'état HS, avec un taux  $0 < \gamma_{HS} < 1$ , soit dans l'état BS, avec un taux  $(1-\gamma_{HS})$ . L'enthalpie libre du système s'écrit alors :

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

où  $G_{HS} (= H_{HS} - T S_{HS})$  et  $G_{BS} (= H_{BS} - T S_{BS})$  correspondent, respectivement, aux enthalpies libres des état HS et BS et où  $S_{mix}$ , entropie de mélange, vient du fait qu'il y a plusieurs façons de distribuer les entités HS parmi l'ensemble des molécules présentes.  $S_{mix}$  a pour expression :

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

A l'équilibre thermodynamique du système, quand  $(\partial G / \partial \gamma_{HS})_{T,P} = 0$ , la température s'exprime en fonction de la fraction HS,  $\gamma_{HS}$ , selon l'équation :

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

A la température d'équilibre  $T_{1/2}$ , c'est-à-dire quand la fraction HS est égale à la fraction BS (=0,5), l'expression de la température de transition  $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$  est retrouvée.

### I.3.2. Influence des interactions intermoléculaires

Le modèle que nous venons de voir correspond à un modèle dit de Gibbs-Boltzman, décrivant le phénomène de conversion de spin en solution et dans les solides fortement dilués, dans lesquels les centres de Fe<sup>II</sup> sont éloignés les uns des autres <sup>[40]</sup>. A l'état Solide, cette approche ne suffit pas à décrire correctement les différents comportements observés. En effet, deux aspects doivent être pris en compte pour décrire au mieux le système à l'état solide. Le premier est l'entropie de mélange. Lorsque la conversion s'effectue, un mélange de molécules BS et HS apparaît, comme dans une solution solide. L'entropie de mélange est là pour rendre compte des nombreuses possibilités d'arrangement de ces molécules HS et BS dans le solide. Le second point important à l'état solide concerne les interactions intermoléculaires provenant de l'arrangement cristallin, qui vont influencer cette conversion de spin. Ces interactions sont à l'origine de la coopérativité, entraînant ainsi des comportements non-linéaires tels que la présence de transition abrupte ou encore une hystérèse. Slichter et Drickamer <sup>[41]</sup> ont donc introduit un terme de coopérativité, noté  $\Gamma$ , afin de rendre compte de ces interactions. L'enthalpie libre du système s'exprime alors sous la forme suivante :

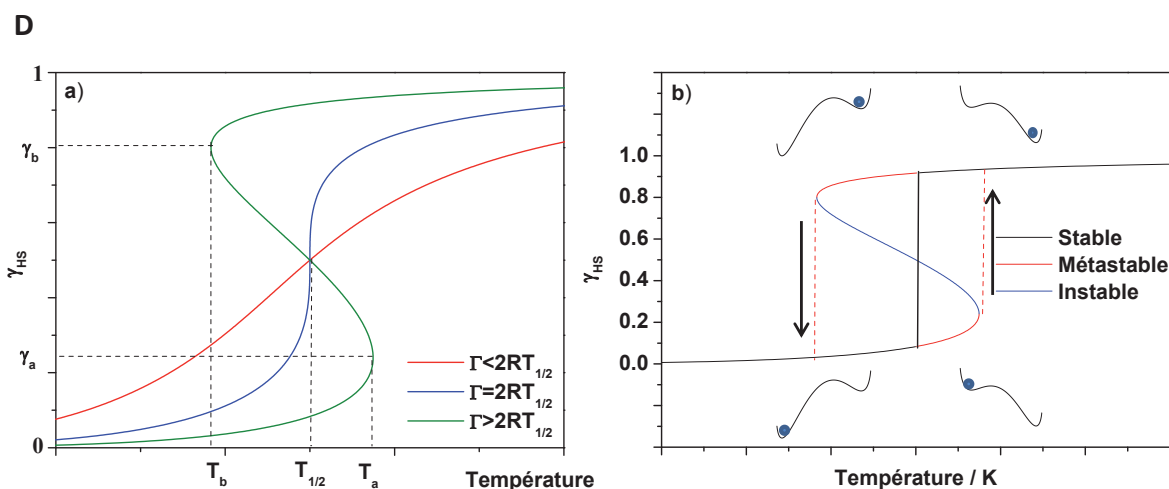
$$G = \gamma_{HS} G_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) G_{BS} - TS_{mix} + \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS})$$

A l'équilibre thermodynamique du système, quand  $(\partial G / \partial \gamma_{HS})_{T,P} = 0$ , la température s'exprime alors selon l'équation :

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

Cette relation permet également de rendre compte de l'évolution de la fraction HS,  $\gamma_{HS}$ , en fonction de la température T. L'allure de la conversion de spin dépend donc de la valeur du paramètre de coopérativité  $\Gamma$  (**Figure I.6.a**) :

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



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

Notons la forme particulière en S de la courbe  $\gamma_{HS} = f(T)$  pour les systèmes fortement coopératifs. A  $T_{1/2}$ , il existe deux solutions pour  $\gamma_{HS}$  comme nous venons de le mettre en évidence, une proche de zéro et l'autre proche de un. Cette courbe présente plusieurs particularités. Une partie de la courbe correspond à des points instables (partie bleue, **Figure I.6.b**). Lorsque la fraction HS arrive sur cette zone instable, elle saute directement vers la zone stable suivante décrivant ainsi une hystérèse suivant les courbes rouges. L'hystérèse est donc divisée en plusieurs zones :

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

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

Aujourd'hui sur la base de l'ensemble des travaux décrits dans la littérature, il est bien connu qu'une **transition de spin abrupte ou la présence d'hystérèse reflète une certaine coopérativité** au sein du solide, entre les centres métalliques, qui est véhiculée à travers les différentes interactions intermoléculaires comme : van der Waals, liaisons hydrogène, interactions de type  $\pi-\pi$ , liaisons covalentes (dans les cas des polymères de coordination et/ou des composés polynucléaires). A l'état solide, ces interactions dépendent essentiellement de l'organisation des molécules dans le cristal, de la nature des ligands, des molécules de solvants, des contre-anions utilisés. Autrement dit, chaque type d'interaction présent dans le solide va modifier à sa façon l'intensité des interactions intra- et intermoléculaires et au final le comportement de la transition de spin. Le contrôle complet de ces variables est encore une problématique ouverte et leurs effets sur les corrélations structurales et la nature de la TS sont encore imprévisibles.

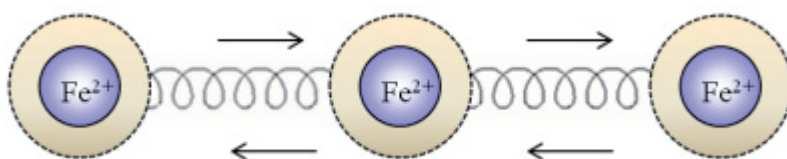
### 1.3.3. Origine de la coopérativité

La nature de la coopérativité est sujette à discussion. De nombreux modèles ont ainsi été développés <sup>[40][41][42][43]</sup> dans le but de décrire cette coopérativité. Des effets électroniques et élastiques ont notamment été proposés afin de décrire les interactions intermoléculaires.

Dans le cas d'effets électroniques <sup>[44][45][46]</sup>, il a été émis l'hypothèse selon laquelle l'interaction se transmet entre les différentes molécules par l'intermédiaire d'un couplage entre électrons et phonons. Au cours de ce couplage, impliquant des modes de vibrations intra et inter molécules <sup>[42]</sup>, est proposé une formation de domaine de même état de spin. La taille des domaines est ainsi gouvernée par un mécanisme de type nucléation croissance : plus la taille de ces domaines est importante, plus la transition est abrupte, accompagnée de l'ouverture d'un cycle d'hystérèse.

Il a également été proposé que les interactions d'origine électrostatique entre les différentes molécules puissent influencer la coopérativité <sup>[47]</sup>. En effet, une interaction entre une molécule BS et une molécule HS sera plus répulsive que la moyenne des interactions entre molécules de même état de spin. La mise en évidence récente <sup>[48][49]</sup> d'un transfert de charge équivalent à  $\frac{1}{2}$  électron entre le métal et le ligand lors de la transition a conduit à explorer l'influence du changement de la polarité induit par ce transfert sur la transition. Il est apparu qu'une contribution importante de la coopérativité proviendrait de cette modification de la distribution de dipôles au sein du réseau cristallin à la transition.

Concernant le modèle élastique <sup>[14][50]</sup>, il rend compte des changements de volume associés à la transition. Les différents centres métalliques de fer(II), non isolés, sont assimilés à des sphères rigides dont le volume dépend de l'état de spin. Ces dernières sont reliées entre elles par des ressorts, schématisant ainsi un réseau moléculaire homogène et isotrope (**Figure I.7**). Durant la transition thermique, le changement de volume de la sphère de coordination induit des pressions internes au système qui se propagent à l'ensemble du réseau via les ressorts. Ce comportement traduit la coopérativité au sein du réseau intermoléculaire via la valeur de la constante de force des ressorts pris en compte. Ce modèle est souvent utilisé puisqu'il permet d'expliquer de nombreux comportements comme par exemple lorsque les atomes de fer(II) sont dilués dans un cristal.



**Figure I.7** : Représentation schématique des effets stériques

Il en résulte que la **coopérativité dépend de nombreux facteurs**, avec une prédominance pour une influence élastique. Retenons qu'un des facteurs importants qui va gérer de nombreux comportements est l'arrangement cristallin. En effet, la mise en place des interactions intermoléculaires (ressort = interaction de type liaison hydrogène, interaction  $\pi$ - $\pi$ ...) va déterminer la rigidité du réseau et sa facilité à se réorganiser ou non à la transition. Cette réorganisation structurale va alors influencer les effets électroniques ou électrostatiques. Nous voyons donc que les différentes visions de la coopérativité ne sont pas incompatibles, mais seulement des moyens différents d'appréhender cette notion difficile à cerner.

## I.4. Autres stimuli de la SCO

Comme cela a déjà été évoqué, la SCO peut être induite par une modification de température mais aussi par l'application d'une pression, d'une irradiation lumineuse ou d'un champ magnétique intense. Evoquons ainsi les stimuli de la SCO les plus étudiés.

### I.4.1. Photo-commutation

Le photo-magnétisme des complexes à SCO, c'est-à-dire le changement de leurs propriétés magnétiques induit par la lumière, est une propriété fascinante qui soulève de nombreuses questions fondamentales et qui, de plus, promet une large gamme d'applications, dans le domaine de l'optoélectronique ou de la nano-photonique par exemple <sup>[25][51]</sup>. Deux effets font l'objet de recherches poussées : l'effet LIESST et l'effet LD-LISC, détaillés dans les paragraphes suivants.

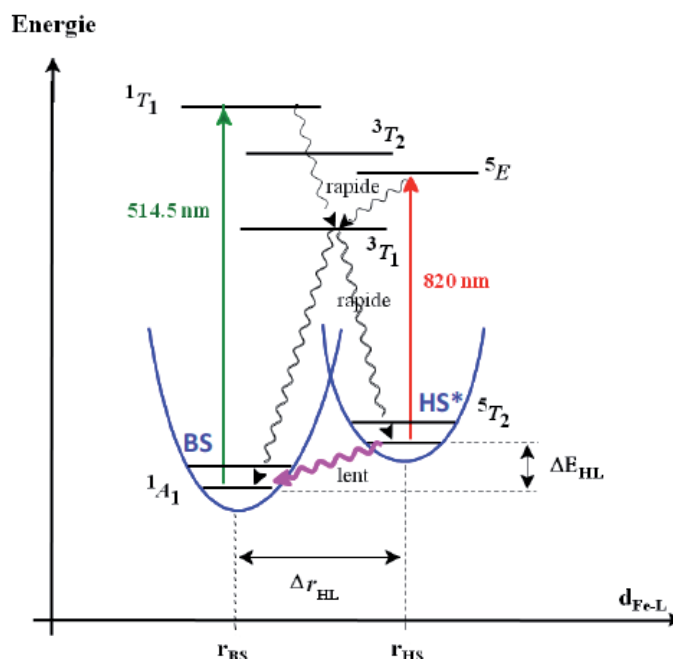
#### I.4.1.1. L'effet LIESST

D'abord mis en évidence en phase liquide <sup>[52]</sup>, le phénomène de photocommutation à l'état solide a ensuite été démontré sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  en 1984 <sup>[53]</sup>. A basse température, alors que le complexe est dans l'état stable BS, il est possible, par irradiation lumineuse, d'induire une SCO vers un état HS photo-induit, noté HS\*. Par la suite ce phénomène a été nommé **l'effet LIESST**, pour Light-Induced Excited Spin-State Trapping. En effet, l'état HS\* piégé à basse température est métastable, et, par exemple, dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ , sa durée de vie à 20K est supérieure à 11 jours .

Le choix de la longueur d'onde d'irradiation est régi par le diagramme énergétique du complexe. Par exemple, dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ , l'irradiation à 514,5 nm apporte l'énergie nécessaire pour induire la transition électronique de l'état singulet BS  $^1\text{A}_1$  à l'état singulet excité  $^1\text{T}_1$ , qui relaxe ensuite rapidement vers un état triplet intermédiaire plus stable, l'état  $^3\text{T}_1$ , puis finalement vers l'état quintuplet  $^5\text{T}_2$  HS\* métastable d'énergie plus basse (**Figure I.8**). A basse température, le système est piégé dans cet état HS\* métastable car la barrière énergétique à franchir pour transiter vers l'état BS stable est trop haute pour être franchie thermiquement, le système ne relaxe vers l'état BS que lentement, par effet tunnel <sup>[31]</sup>.

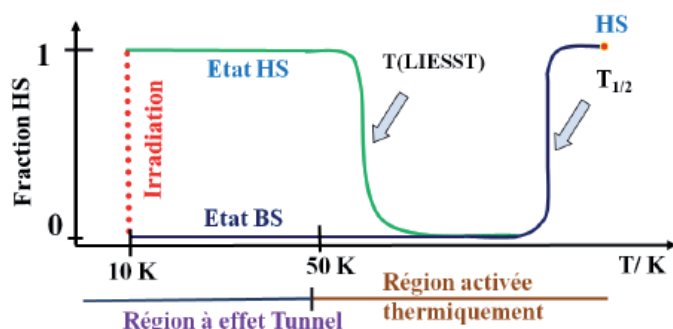
Deux ans après la découverte de l'effet LIESST sur le  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ , l'effet inverse, noté **effet reverse-LIESST**, est mis en évidence sur le même composé <sup>[54]</sup>. Ce phénomène consiste en la photo-commutation de l'état métastable photo-induit HS\* vers l'état BS stable thermodynamiquement, par irradiation lumineuse là encore. Une irradiation lumineuse du  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  dans son état HS\* à la longueur d'onde de 820 nm autorise la transition électronique de l'état HS\*  $^5\text{T}_2$  à l'état excité 5E, qui relaxe rapidement vers l'état  $^3\text{T}_1$  puis vers l'état BS  $^1\text{A}_1$  (**Figure I.8**).





**Figure I.8 :** Illustration schématique du mécanisme photophysique du LIESST et reverse-LIESST du composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ .

Pour comparer les propriétés photomagnétiques des différents complexes, la « **procédure T(LIESST)** » qui mesure la température au dessus de laquelle l'effet photomagnétique est effacé dans le matériau est introduite en 1998. Les effets cinétiques de relaxation étant considérables, la T(LIESST) est mesurée selon un protocole précis : l'état HS\* est obtenu à 10 K par irradiation lumineuse, puis l'irradiation est stoppée et la température est élevée à la vitesse de  $0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . A basse température, la relaxation HS\* BS est régie par effet tunnel, à plus haute température cette relaxation est activée thermiquement, et est bien plus rapide. La température correspondant au point d'inflexion de la courbe représentant l'évolution de la fraction HS en fonction de la température est nommée T(LIESST) (Figure I.9) <sup>[55][56]</sup>.

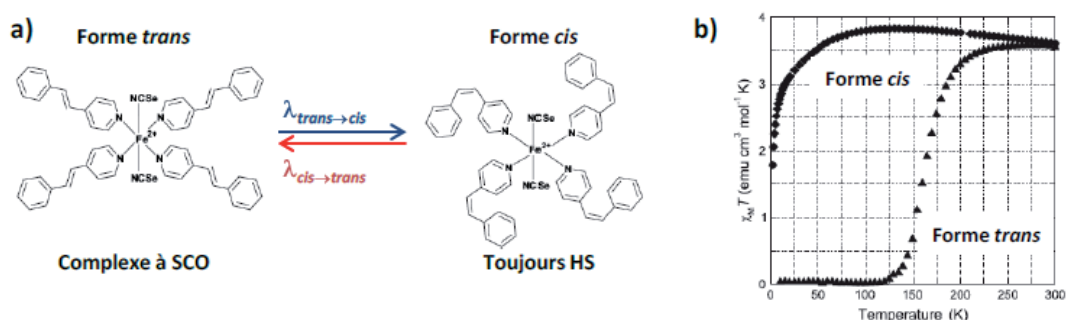


**Figure I.9 :** Représentation schématique du protocole expérimental de mesure du T(LIESST)

## I.4.1.2. L'effet LD-LISC

L'effet LD-LISC, pour Ligand-Driven Light-Induced Spin Change, se base sur la modification photochimique du ligand pour obtenir une transition de spin photo-induite [57]. Le principe consiste à complexer un ion métallique avec un ligand sensible à la lumière. Sous irradiation lumineuse, le ligand subit des modifications structurales qui induisent une modification du champ de ligands du complexe, ainsi, c'est directement l'influence des propriétés structurales sur le champ de ligands qui est mise à profit dans cet effet.

Dans la littérature, ce phénomène a été rapporté dans le cas de composés à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  avec des ligands contenant des fonctions pyridine  $-\text{CH}=\text{CH}-$  [58][59][60]. Le ligand stpy est de ce type : il subit une isomérisation partielle  $\text{trans} \leftrightarrow \text{cis}$  sous irradiation lumineuse (**Figure I.10.a**). De nombreux complexes présentant l'effet LD-LISC sont de la forme  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{X})_2]$ , avec par exemple  $\text{X} = \text{NCS}$ ,  $\text{NCSe}$ ,  $\text{NCBPh}_3$ . Dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2]$ , la forme *cis* est HS sur tout le domaine de température alors que la forme *trans* subit une SCO autour de 160K (**Figure I.10.b**) [60]. Le domaine de température utile est celui dans lequel les deux formes du complexe n'ont pas le même état de spin, à  $T < 150\text{K}$  dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2]$ . Pour ces températures, il suffit d'irradier le complexe *cis* HS à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}}$  pour qu'il s'isomérisse et transite en complexe *trans* BS, de même en irradiant celui-ci à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ , il retrouvera sa forme *cis* HS [60]. Un des points délicats à appréhender pour ce phénomène reste à ce jour la fatigabilité du matériau, soumis à d'extrêmes bouleversements structuraux lors du LD-LISC.



**Figure I.10 :** Isomérisation *cis/trans* du ligand stpy dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2]$  (a) et Propriétés magnétiques des deux formes du complexe  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2]$  en fonction de la température (b).

## I.4.2. SCO induite par la pression

La SCO s'accompagnant d'un important changement volumique, il n'est pas surprenant que les complexes à SCO soient sensibles à la pression. D'une manière générale, **l'application d'une pression sur ces complexes favorise l'état BS**, de plus faible volume, et ainsi augmente la température de transition  $T_{1/2}$  [12][41][61].

Dans la littérature différentes situations ont été décrites [21][25][41][62][63][64][65]. La plupart des études réalisées confirment l'augmentation de  $T_{1/2}$  et la diminution de la largeur d'hystérèse  $\Delta T_{1/2}$  par application de la pression. Dans le cas de composés HS, quelle que soit la température, il a été rapporté une stabilisation de l'état BS [41][66][67]. Dans la plupart des

cas, après application de la pression, le retour à la pression ambiante permet de retrouver les propriétés de TS initiales. Toutefois, certains composés présentent des comportements atypiques, par exemple : le  $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{BF}_4)_2$  montre une augmentation de  $T_{1/2}$  <sup>[68]</sup>, le  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  montre une diminution de  $T_{1/2}$  et une augmentation de  $T_{1/2}$  <sup>[69]</sup>, le  $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  montre une évolution non-monotone de  $T_{1/2}$  <sup>[70]</sup>, et le  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  montre la stabilisation complète de l'état HS <sup>[71]</sup>. Pour ce dernier une transition structurale induite sous pression est soupçonnée.

La compréhension des phénomènes observés nécessite la connaissance des structures cristallines sous pression. Or, ces études sont plutôt rares : seulement 6 structures cristallines de complexes à SCO déterminées sous pression sont publiées aujourd'hui <sup>[32][34][37][72][73][74]</sup>. Cependant, les développements récents de la diffraction sous pression promettent de changer cet état de fait <sup>[77]</sup>. Les études cristallines sous pression montrent que les propriétés structurales ne sont pas modifiées de la même façon par une SCO thermique et par une SCO induite par la pression notamment car la contraction isobare et la contraction isothermique ne produisent pas les mêmes mouvements au sein de l'arrangement cristallin.

Le paramètre pression reste en grande partie à explorer sur les matériaux à SCO. Au-delà de l'étude des effets de l'application d'une haute pression hydrostatique, des pans entiers d'investigation reflétant pourtant des conditions plus réelles sont encore quasiment vierges. Il s'agit par exemple de l'application d'une pression dynamique (choc), d'une pression uniaxiale, de faibles pressions, voire d'une pression négative (vide) et, bien sûr, de la combinaison d'une variation de pression et d'autres stimuli (lumière, température).

## II. Aspects structuraux

La SCO induit des modifications majeures, par exemple de propriétés magnétiques et optiques, comme cela a été exposé précédemment, mais ces changements sont indissociables de réarrangements structuraux importants. La SCO débute avec la modification de l'état électronique de l'ion métallique, qui se répercute tout d'abord sur les liaisons métal-ligand, puis s'étend à tout l'octaèdre de coordination. En changeant de forme, la première sphère de coordination entraîne une modification globale de la molécule qui se propage à tout l'arrangement cristallin. De l'ensemble de la structure et de ses modifications dépendent les propriétés physiques du complexe. Une parfaite connaissance et une compréhension approfondie des propriétés structurales des matériaux à SCO est donc une étape indispensable non seulement à la compréhension du phénomène de SCO lui-même mais aussi au développement d'applications technologiques de ces matériaux. De façon générale, les études structurales des solides cristallins se basent sur une méthode de prédilection : la diffraction des rayonnements (X et/ou neutron). La diffraction donne accès aux propriétés structurales des matériaux lorsque ceux-ci sont disponibles à l'état cristallin, celui-ci pouvant se présenter sous forme d'échantillons polycristallin, dits poudre, ou monocristallin. Cette approche permet, bien sûr, la détermination des structures cristallines, avec leur cortège d'informations allant des positions atomiques aux paramètres de déplacements atomiques, eux-mêmes très riches en informations<sup>[78]</sup>. Mais la diffraction des rayonnements offre aussi une autre palette d'informations accessibles *via*, par exemple, l'étude des cristallites (taille, morphologie, micro-contraintes, défauts ...) ou l'étude des variations des propriétés en fonction d'une contrainte extérieure telle que les tenseurs de dilatation, de compressibilité ou les études des transitions de phases par exemple. D'ailleurs, le domaine d'étude de la SCO a servi de support pour pousser le développement de certaines techniques d'investigations structurales sous contraintes telles que la diffraction sous pression, la photo-cristallographie et la diffraction résolue en temps<sup>[75][76][77]</sup>.

Dans ce paragraphe, **loin de donner une vision exhaustive, seuls certains aspects structuraux choisis** et en relation avec la SCO, issus majoritairement d'investigations par diffraction et utiles dans la suite de ce travail, **seront rappelés**. Le déroulement de la SCO depuis son origine électronique jusqu'à ses conséquences macroscopiques, va être abordé sous l'angle des propriétés structurales.

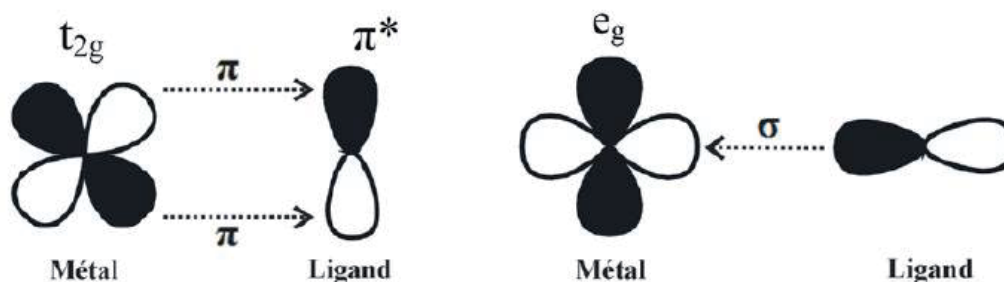
### II.1. La sphère de coordination

#### II.1.1. Distances Fe-ligands

Comme nous l'avons évoqué, le changement d'état de spin du métal est dû à la modification de remplissage électronique des orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  de l'ion métallique. Or, le remplissage des orbitales influe directement sur une caractéristique structurale importante : les distances métal-ligand.

Dans l'état HS ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ), le peuplement des orbitales  $e_g$ , combinaisons antiliantes des orbitales d du métal avec les orbitales donneuses des ligands, dont les lobes pointent en direction des ligands coordonnés à l'ion, les repousse, ce qui est à l'origine de distances métal-ligand plus longues que dans l'état BS.

Dans l'état BS par contre, les orbitales  $\sigma$  occupées du ligand recouvrent mieux les orbitales  $e_g$  de l'ion, moins peuplées, ou même vides dans le cas de l'ion  $Fe^{II}$ , ce qui favorise les interactions  $\sigma$ . De même, si les orbitales  $\pi^*$  du ligand sont vides, les orbitales  $t_{2g}$  occupées du métal les recouvrent mieux, ce qui favorise les interactions de rétro-donation  $\pi$  (**Figure I.11**).

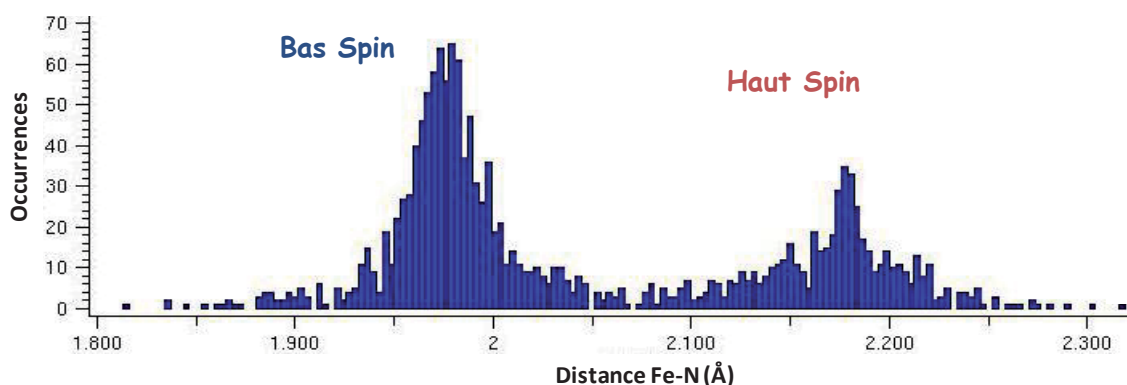


**Figure I.11** : Illustration d'une interaction  $\pi$  (à gauche) et d'une interaction  $\sigma$  (à droite)

La SCO BS $\rightarrow$ HS s'accompagne donc d'un allongement des distances fer-ligand, et d'une dilatation de la sphère de coordination et, à l'inverse, la SCO HS $\rightarrow$ BS s'accompagne naturellement d'un raccourcissement de ces distances et donc d'une contraction de la sphère de coordination. Dans une moindre mesure, d'autres facteurs influent aussi ces variations de distance métal-ligand :

- l'effet Jahn-Teller peut tordre l'octaèdre en provoquant l'allongement ou le raccourcissement de certaines distances
- la nature des atomes donneurs : les liaisons Fe-N sont, par exemple, plus affectées que les liaisons Fe-O.
- L'aptitude plus ou moins grande à la réorganisation de la structure compte tenu de la géométrie du ligand (rigidité, encombrement stérique intramoléculaire)

La grande majorité des complexes à SCO étudiés ont une sphère de coordination du type Fe-N<sub>6</sub>. Une recherche dans la Cambridge Structural Database rapporte pour l'état HS des distances Fe-N de l'ordre de 2,18 Å en moyenne, et variant principalement entre environ 2,10 Å et 2,25 Å, et dans l'état BS, des distances autour de 1,97 Å, variant entre 1,90 Å et 2,05 Å environ (**Figure I.12**).



**Figure I.12** : Histogramme des distances Fe-N des complexes de fer dont la sphère de coordination est composée de six atomes d'azote. Seules les 1243 structures de la Cambridge Structural Database résolues sur monocristal sont considérées (recherche CSD effectuée en novembre 2012).

Cette différence de longueurs de liaisons Fe-N entre les états BS et HS est donc utilisée pour caractériser l'état de spin, et ce depuis le début des investigations structurales des matériaux à SCO<sup>[79]</sup>, l'acuité des valeurs de références s'affinant avec l'accumulation de données fiables<sup>[80]</sup>. Cette différence permet aussi de caractériser le degré de conversion d'un matériau. En effet, dans le cas où la conversion est partielle sur un même site cristallographique du fer, les distances Fe-N obtenues lors de la détermination de la structure cristalline résultent d'une moyenne des distances Fe-N des états BS et HS pondérée par le degré de conversion. A titre d'exemple cette méthode a été employée avec succès pour estimer le degré de conversion en fonction de la cinétique de refroidissement dans le complexe [Fe(picen)(NCS)<sub>2</sub>]<sup>[81]</sup>.

Notons, par ailleurs, que la modification des longueurs de liaisons Fe-N entraîne une modification du volume de l'octaèdre FeN<sub>6</sub>, notée V<sub>p</sub>. Ainsi, il a été observé que celui-ci avait une valeur de ≈10 Å<sup>3</sup> pour l'état BS et de ≈13 Å<sup>3</sup> pour l'état HS dans les matériaux à conversion de spin<sup>[82]</sup>. Cette variation correspond à une diminution de l'ordre de 25% du volume de la sphère<sup>[80]</sup>.

### II.1.2. Déformation du polyèdre de coordination

Le changement d'état de spin du Fe<sup>II</sup> correspond non seulement à un changement des longueurs des distances métal-ligand mais également à une modification de la distorsion de la sphère de coordination. Cette modification se fait dans le sens d'une plus grande régularité en BS, *i.e.* d'un octaèdre moins distordu en BS qu'en HS. La régularisation de l'octaèdre en BS a été démontrée expérimentalement<sup>[80]</sup> et théoriquement<sup>[83]</sup>.

Différents paramètres ont été introduits afin d'apprécier la distorsion de la sphère de coordination<sup>[26][80]</sup>, le plus couramment employé étant le paramètre  $\Sigma$ . Celui-ci est directement dérivé de l'analyse des angles N-Fe-N au centre de l'octaèdre FeN<sub>6</sub>. Il s'agit de la somme des écarts à 90 ° des 12 angles *cis* (Figure I.13.a) de l'octaèdre :

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} (|\varphi_i - 90^\circ|)$$

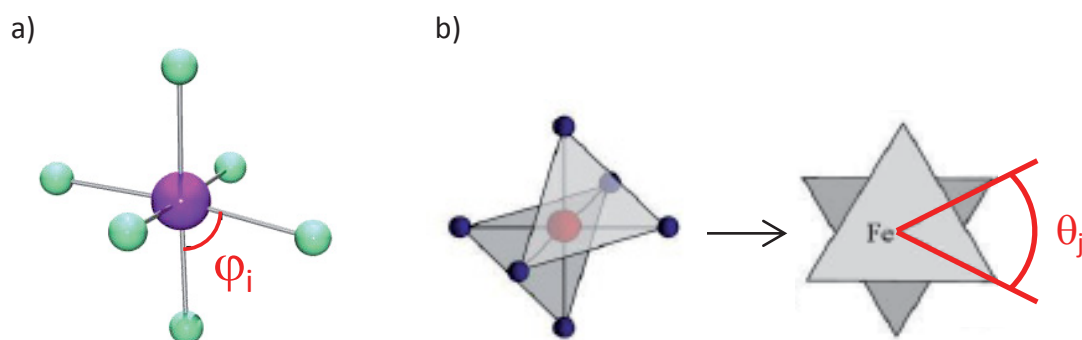
Un autre paramètre employé pour mesurer la distorsion de la sphère de coordination est le paramètre  $\Theta$ . Celui-ci dérive des angles NFeN dits de « twist » trigonal<sup>[84][85]</sup> qui sont mesurés sur la projection sur le plan médian, contenant l'ion métallique, de deux faces triangulaires de l'octaèdre le long de son pseudo axe 3 (**Figure I.13.b**). Il se définit comme la somme des écarts à 60° de chacun des 24 angles de twist de l'octaèdre et a été introduit pour tenir compte de l'ensemble de la géométrie de l'octaèdre<sup>[86]</sup>:

$$\Theta = \sum_{j=1}^{24} (|\theta_j - 60^\circ|)$$

Enfin, le paramètre  $\zeta$ , défini comme la somme des déviations des six distances Fe-N de la valeur moyenne  $\langle \text{Fe-N} \rangle$ , a été introduit par Buron-Le Cointe et al. en 2012<sup>[87]</sup>:

$$\zeta = \sum_{i=1}^6 |(Fe-N_i) - \langle Fe-N \rangle|$$

Les paramètres  $\Sigma$ ,  $\Theta$  et  $\zeta$  sont nuls pour un octaèdre parfaitement régulier et augmentent lorsque l'octaèdre se déforme.



**Figure I.13** : Angles  $\varphi_i$  utilisés pour calculer le paramètre global de distorsion octaédrique  $\Sigma$ <sup>[73]</sup> (a) et angles de twist  $\theta_j$  utilisés dans la définition du paramètre  $\Theta$ <sup>[86]</sup> (b)

La distorsion de l'octaèdre est très dépendante de la nature du ligand impliqué dans la coordination du métal. En effet, la denticité du ligand, c'est-à-dire le nombre d'atomes du ligand appartenant à la première sphère de coordination du métal, sera, par exemple, un paramètre influençant considérablement la déformation de l'octaèdre lors de la dilatation de la sphère de coordination du métal<sup>[83]</sup>. Ainsi, alors que les distances Fe-N ne dépendent quasiment que de l'état de spin du complexe, le paramètre sigma rend compte plus de l'environnement structural. Il est par ailleurs indépendant de la température.

**De surcroît, il existe un lien direct entre la conversion photo-induite des matériaux à SCO par effet LIESST** <sup>[15]</sup> et la distorsion du polyèdre de coordination, comme observé expérimentalement <sup>[51][86]</sup> et récemment démontré par une approche théorique <sup>[88]</sup>. Par exemple, il a été démontré que plus la sphère de coordination était déformée au cours de la conversion de spin et plus élevée était la température limite de photo-induction,  $T(\text{LIESST})$ .

## II.2. Modifications de la maille cristalline

L'évolution de la maille cristalline lors de la SCO est le reflet des modifications structurales survenant à l'échelle moléculaire. La variation du volume de maille se répercute inévitablement sur le volume macroscopique de l'échantillon, propriété qui ouvre potentiellement vers des domaines d'applications technologiques. Sa connaissance apparaît donc primordiale. En règle générale cette variation du volume de la maille se situe entre 1% et 5% pour les matériaux à SCO <sup>[80]</sup>.

Le suivi de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température peut s'obtenir facilement par diffraction. Ce type d'expérience met en évidence :

- le lien entre propriétés structurales, à travers les variations des paramètres de maille, et propriétés magnétiques à travers la coopérativité de la SCO : une transition abrupte entraîne une évolution brutale des paramètres de maille à la SCO, alors qu'une conversion graduelle entraîne une évolution douce de ceux-ci.
- l'anisotropie de la déformation de la maille, qui est à relier à l'arrangement cristallin. Elle permet de plus la détermination des axes principaux et coefficients de dilatation, et la mise en évidence de corrélations structure-propriété.
- deux effets distincts contribuant à l'expansion de la maille au cours de la SCO thermique : la contribution propre à la SCO thermique, notée  $\Delta V_{\text{SCO}}$ , et celle imputable à l'effet de la température  $\Delta V_T$ .  $V_{\text{SCO}}$  s'obtient en déduisant de la contraction totale  $V(T)$  la contraction uniquement due à l'effet thermique,  $V$ , estimée hors du domaine de la SCO.

## II.3. Mécanismes de la SCO

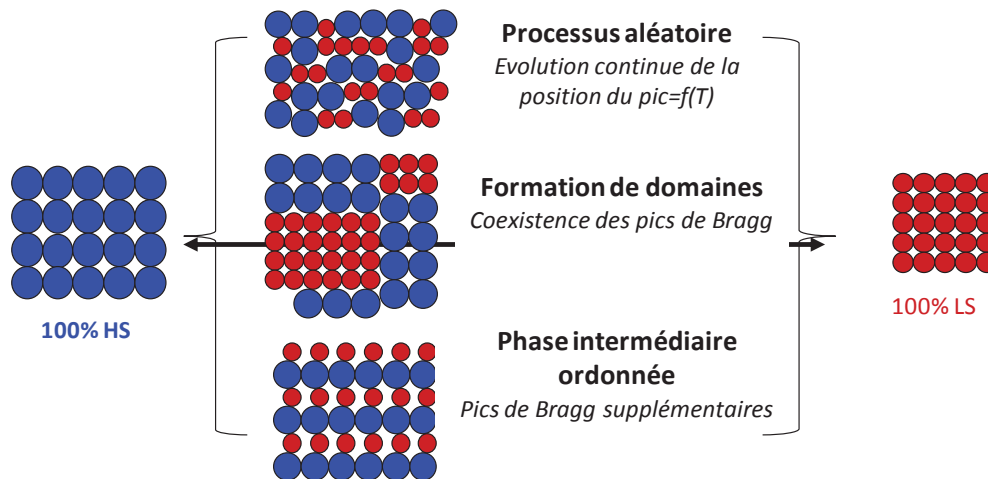
Les études structurales en variation de température permettent aussi d'explorer la nature et le mécanisme de la TS. Il apparaît que la grande majorité des matériaux étudiés présente une transition dite "isostructurale". Le terme "isostructurale" ne veut pas dire "structures identiques" mais groupe d'espace et position de Wyckoff identiques. Les paramètres de maille et les positions atomiques sont alors différents dans les phases HS et BS mais restent comparables. Cependant, des transitions qui ne sont pas de nature "isostructurale" ont été observées. Ce type de transition cristallographique induit une hystérèse magnétique, l'inverse n'étant pas vrai. Les changements structuraux observés à la SCO correspondent à un changement de groupe d'espace et/ou au doublement d'un - ou plus - paramètre de la maille cristalline. La question qui découle de cette constatation concerne alors la manière dont s'effectue ce passage.

Le mécanisme de la SCO peut être déterminé grâce à l'observation des pics de Bragg lors d'une expérience par diffraction X sur monocristal <sup>[89]</sup>.



On distingue trois mécanismes distincts (**Figure I.14**) :

- i) une transition avec formation de domaines cristallins BS et HS (transition du premier ordre) ce qui donne lieu à la coexistence des pics de Bragg correspondant aux phases BS et HS coexistant dans le cristal <sup>[89][90]</sup>
- ii) une transition aléatoire des centres métalliques (transition du second ordre) donnant lieu à un déplacement continu des pics de Bragg tout au long de la transition <sup>[91]</sup>
- iii) une transition avec formation d'une phase cristalline intermédiaire donnant lieu à l'apparition de pics de Bragg correspondant à cette nouvelle phase <sup>[92]</sup>.



**Figure I.14** : Représentation schématique des trois mécanismes de SCO, interprétée d'après Guionneau et al. <sup>[89]</sup>.

Les caractéristiques structurales évoquées dans ce paragraphe concernent les matériaux moléculaires à SCO, *i.e.* des matériaux bâtis à partir de complexes moléculaires, ceux-ci pouvant d'ailleurs être mono- ou poly- nucléaires. En revanche, il existe très peu de données structurales sur les matériaux polymériques à TS et rien ne dit que ces caractéristiques, ces tendances et corrélations structurales demeurent pour ce type de matériaux. C'est dans ce contexte et sur ce constat qu'est né ce travail de thèse. Comme nous allons le voir ci-après, le fil rouge de ce travail sera l'obtention des propriétés structurales de matériaux polymériques à SCO *via* l'étude de la famille des composés polymérique 1D à TS  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , introduits ci-après.

### III. La famille des composés polymérique 1D à TS $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$

#### III.1. Composés polymérique 1D à SCO

Comme cela a été vu, **la coopérativité est un élément clef des propriétés de SCO** dans les complexes à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Aussi, au fil des années de nombreux travaux ont été consacrés à améliorer la coopérativité associée au phénomène de SCO. La coopérativité peut se faire *via* des liaisons covalentes entre les sites  $\text{Fe}^{\text{II}}$  mais aussi *via* des liaisons dite « faibles » de type hydrogène et/ou  $\pi-\pi$ , par exemple. Les composés polymériques 1D à SCO ont l'avantage de présenter ces deux types de liaisons et suscitent un grand intérêt depuis plusieurs décennies <sup>[99]</sup>.

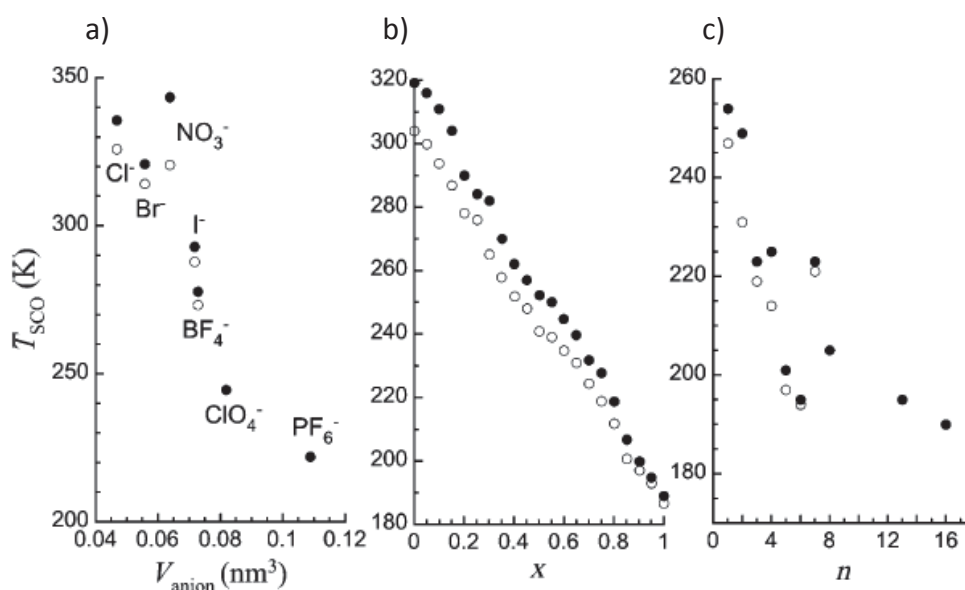
Le premier composé polymérique 1D présentant une SCO dont la structure cristallographique a été obtenue par diffraction des rayons X dans les états BS et HS est le  $[\text{Fe}(1,2\text{-bis}(\text{tetrazol-1-yl})\text{propane})_3](\text{ClO}_4)_2$  <sup>[93]</sup>. En dépit de sa nature polymérique, il présente une conversion de spin très graduelle. La quasi-absence de coopérativité, également notée dans le composé isostructural  $[\text{Fe}(1,2\text{-bis}(\text{tetrazol-1-yl})\text{propane})_3](\text{BF}_4)_2$ , a été attribuée à la souplesse du réseau de pontage, ainsi qu'à l'absence de contacts intermoléculaires entre les chaînes 1D. Ainsi les modifications structurales liées à la SCO ne sont pas transmises à travers les chaînes. Ce composé présente, en outre, un effet LIESST. Un comportement similaire a pu être observé pour d'autres composés polymériques 1D à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et de ligand bis-tetrazole triplement <sup>[94][95]</sup> et doublement <sup>[96]</sup> pontant.

D'autres composés polymériques 1D présentent, en revanche, une transition de spin abrupte avec hystérèse. C'est le cas du  $[\text{Fe}(\mu\text{-btzmp})_2(\text{btzmp})_2](\text{ClO}_4)_2$  (btzmp=1,2-bis-(tétrazol-1-yl)-2-méthylpropane) dont le comportement a été en partie attribué à un phénomène de mise en ordre de l'anion <sup>[97]</sup>. Notons qu'**une conversion de spin graduelle est très souvent observée pour les composés polymériques 1D à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et de ligands flexibles** qu'ils soient doublement ou simplement pontant <sup>[98]</sup>.

Parmi l'ensemble des matériaux pouvant présenter le phénomène de SCO, la famille de composés polymériques 1D à transition de spin, de formule générale  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (A=anion, Rtrz=4-R-1,2,4-triazole), est sans doute l'une des plus étudiées. Cette famille de composés présente, en effet, des caractéristiques de SCO au plus proche des prérequis permettant d'envisager des **applications technologiques**. Ainsi, ces composés présentent, dans la plupart des cas, une transition de spin abrupte avec large hystérèse centrée autour de la température ambiante. Citons, à titre d'exemple, le cas du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ . Celui-ci a été le premier composé de cette famille à être rapporté dans la littérature, par Haasnoot et al. en 1977 <sup>[99]</sup>. Des mesures magnétiques ont révélé, par la suite, que ce composé présentait une transition de spin abrupte au delà de la température ambiante ( $T_{1/2\downarrow} = 345 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 385 \text{ K}$ ) avec une hystérèse  $\Delta T_{1/2} = 40 \text{ K}$  <sup>[100][101]</sup>.

Les propriétés de transition de spin de cette famille de composés sont très variables selon la nature du contre-ion A, la nature du groupement R, ou encore du taux d'hydratation n <sup>[28][102]</sup>. Ainsi, il est possible de jouer sur ces différents paramètres pour **moduler les propriétés de SCO** :

- Pour un même groupement R il est souvent observé une diminution des températures de SCO avec l'augmentation du volume de l'anion A (**Figure I.15.a**)<sup>[103]</sup>
- Pour un même anion A les températures de SCO semblent diminuer avec l'augmentation de la taille du groupement R (**Figure I.15.c**)<sup>[104]</sup>
- Les composés présentant un mélange de différents groupements R ou anions A semblent présenter des caractéristiques intermédiaires de SCO (**Figure I.15.b**)<sup>[105]</sup>
- Enfin, certains de ces composés présentent un phénomène d'hydratation/déshydratation pouvant être concomitant avec les températures de SCO et conduisant, ainsi, à un comportement bien plus complexe<sup>[102]</sup>.



**Figure I.15 :** a) Variation des températures de SCO de certains des composés de  $[Fe(NH_2trz)_3]_2A_2$  en fonction du volume de l'anion A. b) Variation des températures de SCO pour les composés  $[Fe(Htrz)_{3-3x}(NH_2trz)_{3x}](ClO_4)_2$  en fonction de  $x$ . c) Variation des températures de SCO des composés de  $[Fe(C_ntrz)_3](BF_4)_2$  en fonction de  $n$ <sup>[28]</sup>

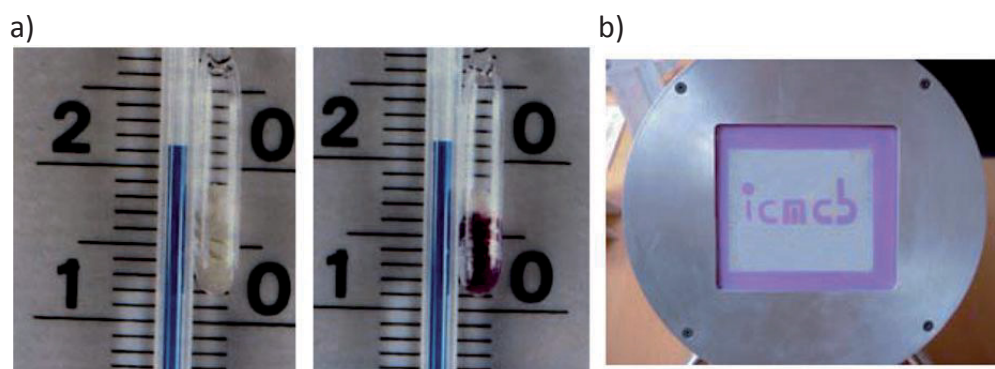
Notons également que les températures de transition de spin d'un même composé sont également très variables en fonction du mode de synthèse<sup>[100][106]</sup> ou encore de l'histoire du matériau. En particulier une évolution des températures de transition est souvent observée lors des premiers cycles thermiques<sup>[100][101][107]</sup>.

### III.2. Propriétés optiques et magnétiques : applications potentielles

Les propriétés de SCO de la famille de composés polymériques de type  $[Fe(Rtrz)_3]_x \cdot nH_2O$  permettent d'envisager des applications technologiques.

Les complexes que forment les ions  $Fe^{II}$  avec les ligands triazole de type Rtrz sont blancs dans l'état HS et roses dans l'état BS<sup>[100][105]</sup>. Il devient alors possible d'envisager des applications jouant sur les **propriétés optiques** de ceux-ci. Ces matériaux étant en réalité

autant thermo- que piezo- et photo-chromes, **ils rentrent dans la catégorie des matériaux dits X-chromes**. Des afficheurs à base d'un dispositif chauffant apposé à un écran couvert d'un polymère à SCO ont, par exemple, été imaginés (**Figure I.16**)<sup>[100][105]</sup>.



**Figure I.16** : a) Echantillon d'un complexe de type Fe-triazole à 21°C dans les deux états de spin : rose dans l'état BS (droite), blanc dans l'état HS (gauche). b) Prototype d'afficheur à base de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{atrz})_{3x}](\text{ClO}_4)_2$ .

Afin de pouvoir utiliser ces composés pour de telles applications, il apparaît nécessaire de pouvoir obtenir un matériau composite dont la **mise en forme** soit plus aisée. Cela a d'abord été fait en les dispersant dans une résine ou une matrice de polymère organique<sup>[108][109][110][111]</sup>. Il a également été tenté de placer un groupement polymérisable de méthacrylate directement sur les polymères de coordination et ainsi d'utiliser ces derniers comme base du polymère organique. Néanmoins, cela a abouti à des conversions très graduelles.<sup>[112]</sup> La confection de gels<sup>[113]</sup> ou de cristaux liquides<sup>[114]</sup>, semble aussi être une bonne solution pour parvenir à des matériaux technologiquement utilisables.

D'un point de vue magnétique le phénomène de la SCO des composés à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en configuration octaédrique est particulièrement intéressant. En effet, il implique une transition entre un état diamagnétique (LS,  $S = 0$ ) et un état paramagnétique (HS,  $S = 2$ ). Ainsi, à terme, **l'état magnétique permettrait de coder un bit d'information** dans une molécule ou un agrégat limité de molécules, les états HS et BS correspondraient alors aux valeurs 1 et 0 du bit. Les applications, dans le domaine du stockage d'information de haute densité, ne sont cependant pas accessibles à l'heure actuelle<sup>[25][115]</sup>.

Afin de pouvoir profiter des capacités de commutation des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et de pouvoir encoder de l'information il a naturellement été envisagé de déposer des molécules uniques à TS ou de réduire la taille des particules à TS pour atteindre **l'échelle nanométrique**. Les premières nanoparticules à TS de cette famille de composés ont été obtenues presque simultanément par deux groupes de recherche (dont le groupe de sciences moléculaires de l'ICMCB) utilisant tous deux la technique de synthèse par micelle inverse. Le premier sur les dérivés à base  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$ <sup>[116]</sup> en utilisant le Laupal comme tensio-actif et, le second, sur le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en utilisant le dioctyl sulfosuccinate de sodium<sup>[117]</sup>. Dans les deux cas, les nanoparticules obtenus présentait des TS abruptes avec des hystérèses légèrement réduites mais très similaires aux matériaux bruts. La taille de ces nanoparticules variait de 30 à 120 nm et de 10 à 15 nm, respectivement. Le premier procédé a été l'objet d'un brevet<sup>[118]</sup>. Des nanoparticules avec des tailles de 6 nm et présentant

toujours une hystérèse thermique ont également été obtenues <sup>[119]</sup>. Pour l'heure la taille théorique minimale pour laquelle une TS abrupte avec hystérèse (matériau très coopératif) peut être observée reste sujette à discussions. L'élaboration de nanoparticules de cette famille de composés, employant différentes stratégies, est l'objet de nombreuses investigations <sup>[107][120][121][122][123][124]</sup>.

### III.3. Propriétés structurales des $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Afin d'expliquer la diversité de comportements de TS des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  l'hypothèse d'un lien entre l'hystérèse thermique et des fortes interactions élastiques présentes dans ce matériau a été émise <sup>[125]</sup>. Bien évidemment, la détermination des structures cristallines de ces composés permettrait la mise en évidence de telles interactions. Néanmoins, ces matériaux cristallisent difficilement et, en particulier, **aucun monocristal d'un composé de cette famille n'a, jusqu'ici, été obtenu.**

Diverses études ont, néanmoins, été consacrées à collecter des informations structurales sur ces composés. Ainsi, dès 1977, sur la base d'une étude par spectroscopie infrarouge et UV-visible, Haasnoot et al. <sup>[99]</sup> avancent l'hypothèse structurale selon laquelle les atomes de fer sont dans un environnement octaédrique formé par les ligands en symétrie  $C_{2v}$ . Par la suite, les études Mössbauer et les études ATD et DSC (Differential Scanning Calorimetry) complètent cette vision <sup>[101]</sup>. La structure proposée de ces composés est celle d'un polymère linéaire où deux atomes de fer seraient liés par trois ligands Rtrz.

Néanmoins, les investigations structurales jusqu'alors les plus abouties proviennent des mesures de spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS), obtenues pour différents composés de cette famille <sup>[126][127][128]</sup>. Ces mesures avaient permis la mise en évidence de l'environnement du fer(II). Les centres métalliques de fer(II) se trouvent, ainsi, au centre d'octaèdres d'azote. Une estimation des distances Fer-azote avait, alors, pu être faite. Cette estimation donnait des résultats assez similaires pour les différents composés de la famille. Les distances Fer-azotes avaient été estimées autour de 1,97 Å dans l'état bas spin et de 2,18 Å dans l'état haut spin. De plus, ces mesures mettaient en évidence le caractère polymérique de ces composés en estimant une distance Fer-Fer au sein des chaînes d'environ 3,65 Å dans l'état bas spin (la distance Fer-Fer dans l'état haut spin étant plus difficilement estimable en raison de l'augmentation importante des facteurs de Debye-Waller) <sup>[126]</sup>. L'une de ces études suggérait également que le groupe d'espace reste inchangé quel que soit l'état de spin <sup>[126]</sup>.

Les mesures de diffusion des rayons X (WAXS), effectuées par la suite, semblaient, quand à elles, en adéquation avec ces conclusions. Ces mesures apportaient toutefois une information supplémentaire puisqu'elles indiquaient la très faible distorsion du polyèdre de coordination.

La famille des  $[\text{Cu}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , composés analogues aux  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , présente la particularité de cristalliser plus facilement que ces derniers. Des études structurales, sur la base de monocristaux, montraient, ainsi, que ces analogues adoptaient une structure polymérique, cette approche allant également dans le sens d'une structure polymérique des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  <sup>[103][129][130]</sup>.

Enfin, plus récemment et au début de notre travail de thèse, une première ébauche de structure cristallographique d'un composé de cette famille, basée sur des données de diffraction X sur poudre, a été proposée par Urakawa et al. <sup>[131]</sup>. Cette étude présentait ce composé comme étant de nature polymérique et allait également dans le sens d'une

conservation de la symétrie (groupe d'espace inchangé) entre états bas spin et haut spin. Cette étude reste néanmoins sujette à caution en raison de la faible qualité cristalline de la poudre utilisée et de l'inadéquation des conditions expérimentales choisies au regard de l'objectif recherché.

Malgré l'abondance d'études concordantes autour de la nature polymérique des composés de cette famille celle-ci n'a jusqu'au début de ce travail pas pu être confirmée de façon fiable. L'absence d'une structure cristallographique complète empêche notamment la description des interactions présentes dans ces matériaux. La présence de fortes interactions élastiques dans ces matériaux est soupçonnée d'être à l'origine des propriétés de transition de spin de cette famille de composés. **La détermination de structures fiables est dès lors un objectif majeur dans ce champ d'études.** Cette détermination permettrait non seulement de **lever un verrou** dans la compréhension de ce type de matériau mais aussi d'accéder à **d'autres types d'informations structurales**, telles que par exemple les effets de contraintes, les effets de miniaturisation (échelle nano-) ou les effets du temps sur les caractéristiques structurales aux différentes échelles des matériaux polymériques à SCO.

## IV. Objectifs de thèse

Ces travaux de thèse s'articulent donc autour des propriétés structurales des composés polymériques 1D de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Le but premier, ambitieux au regard de l'absence de résultats significatifs en trois décennies, est de **combler le manque d'informations structurales** relatives à cette famille de composés. Le second objectif, plus global, est d'aborder l'approche structurale de ces matériaux non seulement par la détermination des structures cristallines et de leurs évolutions en fonction des contraintes mais aussi par **l'exploration des différentes échelles** d'études, incluant la description des *domaines cohérents et des micro-contraintes* par exemple, et par des **considérations pratiques** sur les liens éventuels entre les propriétés structurales de ces matériaux et les conditions d'utilisation - *pression ambiante, nombre de cycles subis, effets temporels* etc ... . A cet égard, l'utilisation poussée de **la diffraction X sur poudre** sera nécessaire, ce qui constitue une avancée transversale de ce travail de thèse car cette technique est, jusqu'à présent, très largement sous-utilisée dans la communauté du magnétisme moléculaire au sens large.

Le **chapitre II** aura pour ambition de parvenir à la description structurale d'un composé de cette famille à partir de la diffraction des rayons X d'un échantillon monocristallin. Ceci, afin de parvenir pour la première fois à une **description structurale fine et définitive** d'un matériau de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Sur cette base, une investigation multi-structurale par diffraction X en fonction de la température pourra apporter des réponses quant aux liens entre propriétés structurales et propriétés de transition de spin. Cette étude portera sur le composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ .

Deux objectifs novateurs dans l'étude des matériaux à conversion de spin seront visés au cours du **chapitre III**. Tout d'abord, la possibilité de résoudre les structures cristallines à partir **d'échantillons polycristallins** (poudre). Ceci afin d'apporter un nouvel outil quant aux investigations structurales des matériaux pour lesquels des monocristaux ne peuvent être obtenus. Ensuite l'obtention d'information **microstructurales** qui permettrait d'accéder à une réflexion sur les tailles et morphologies des **domaines cristallins et les micro-contraintes** au sein d'une poudre à conversion de spin. Cette étude portera sur le composé  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

Le **chapitre IV** aura pour objectif de **combinaison** l'exploitation de la diffraction des rayons X sur échantillons monocristallin et polycristallin notamment dans des cas de figure plus complexes mêlant polymorphisme, transition de spin et phénomène d'hydratation. L'influence de l'environnement (pression, atmosphère) et l'éventuelle fatigabilité de ce composé du point de vue structural seront également explorées. Cette étude portera sur les composés  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2, 0$ ).

Enfin, L'objectif final de ces travaux de thèse apparaîtra au cours du **chapitre V** *via* la construction d'une **base de données structurale** pour la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ainsi, grâce aux études supplémentaires d'un nombre important de matériaux de cette famille, il sera tenté de parvenir à des **corrélations entre propriétés structurales et propriétés de transition de spin** dans la famille des polymères de coordination à conversion de spin de type  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

## V. Références

- [1] L. Cambi, L. Szego, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1931**, 64, 2591-2598
- [2] J. S. Griffith, *Proc. Roy. Soc. A.*, **1956**, 235, 23-36
- [3] C. G. Ballhausen and A. D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 538-542
- [4] R. C. Stoufer, D. H. Bush and W. B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3732-3734
- [5] P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 233, 1-47.
- [6] P. J. Van Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 233, 259-324.
- [7] H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 23-47.
- [8] Y. Garcia, P. Gütllich, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 49-62.
- [9] M. H. Chisholm, E. M. Kober, D.J. Ironmonger, P. Thornton, *Polyhedron*, **1985**, 4, 1869
- [10] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184-1188.
- [11] K. Madeja, E. König, *J. Inorg. Nuclear Chem*, **1963**, 25, 377-385.
- [12] D. C. Fisher, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 4825-4837.
- [13] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, 35, 555-570.
- [14] P. Ganguli, P. Gütllich, E. W. Müller, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3429-3433.
- [15] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 430-432.
- [16] B. Gallois, J.-A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1152-1158.
- [17] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.-A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5305-5312.
- [18] N. Tsuchiya, A. Tsukamoto, T. Ohshita, T. Isobe, M. Senna, N. Yoshioka, H. Inoue, *J. Solid. State Chem.*, **2000**, 153, 82-91.
- [19] N. Tsuchiya, A. Tsukamoto, T. Ohshita, T. Isobe, M. Senna, N. Yoshioka, H. Inoue, *Solid State Science*, **2001**, 3, 705-714.
- [20] M. Marchivie, P. Guionneau, J.A.K. Howard, G. Chastanet, J.F. Létard, A.E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(2), 194-195.
- [21] P. Gütllich, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Garcia, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **2004**, 16, S1087-S1108.
- [22] S. Pillet, V. Legrand, H.-P. Weber, M. Souhassou, J.-F. Létard, P. Guionneau, C. Lecomte, *Z. Kristallogr.*, **2008**, 223, 235-249 et références incluses.
- [23] P. Gütllich, H. A. Goodwin (Eds.), *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, II, III*, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, vols. 233-235, Springer-Verlag.
- [24] M. A. Halcrow (Ed), *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, **2013**, Wiley-Blackwell
- [25] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3313-3335.
- [26] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4119-4142.
- [27] G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 485-546.
- [28] O. Roubeau, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 15230-15244 et références incluses
- [29] L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 670-682
- [30] E. König, *Progress in inorganic chemistry*, **1987**, 35, 527-622.
- [31] A. Hauser, *Top Curr Chem.*, **2004**, 233, 49-58.
- [32] H. J. Shepherd, T. Palamarciuc, P. Rosa, P. Guionneau, G. Molnár, J.-F. Létard, A. Bousseksou, *Angew Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 3910-3914.



- [33] H. Köppen, E. N. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 91, 348.
- [34] H. J. Shepherd, S. Bonnet, P. Guionneau, S. Bedoui, G. Garbarino, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, G. Molnár, *Phys. Rev.*, **2011**, B 84, 144107.
- [35] K. S. Murray, C. J. Kepert, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 233, 195-228.
- [36] A. Kaiba, H. J. Shepherd, D. Fedouai, P. Rosa, A. E. Goeta, N. Rebbani, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Dalton. Trans.*, **2010**, 39, 2910-2918.
- [37] H. J. Shepherd, P. Rosa, L. Vendier, N. Casati, J.-F. Létard, A. Bousseksou, P. Guionneau, G. Molnár, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 5265-5271.
- [38] P. Guionneau, J. F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. Goeta, J. A. K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 985-994.
- [39] S. Lakhloufi, Investigation du mécanisme de la conversion de spin par diffraction des rayonnements (X et neutrons):nouvelles approches, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, **2013**
- [40] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, **1993**, VCH publishers: New York.
- [41] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142-2160.
- [42] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, 35, 555-570.
- [43] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 2024.
- [44] M. Sorai, J. Ensling, P. Gütllich, *Chem. Phys.*, **1976**, 18, 199
- [45] P. Gütllich, R. Link, H. G. Steinäuser, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 2509
- [46] P. Gütllich, H. Köppen, R. Link, H. G. Steinhäuser, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70, 3977
- [47] H. Bolvin, O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 234, 275
- [48] M. Kepenekian, B. Le Guennic, V. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 11498
- [49] V. Legrand, S. Pillet, M. Souhassou, N. Lugan, C. Lecomte, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 13921
- [50] H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys. Condens. Matter.*, **1989**, 1, 10089
- [51] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2550-2559.
- [52] J. J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc. - Chem. Com.*, **1982**, 16, 906-907.
- [53] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1-4.
- [54] A. Hauser, P. Gütllich, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4245
- [55] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37,4432-4441.
- [56] J.-F. Létard, G. Chastanet, P. Guionneau, C. Desplanches, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications (M. A. Halcrow ed.)*, **2013**, Wiley-Blackwell, Chapter 19, 475-506.
- [57] J. Zarembowitch, C. Roux, *Brevet Français 9205928*, **1992**
- [58] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2273-2279.
- [59] M. L. Boillot, C. Roux, J. P. Audière, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3975-3980.
- [60] M. L. Boillot, J. Zarembowitch, Sour A., *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 261
- [61] C. B. Bargeron, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55, 1624.
- [62] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gütllich, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 23-64.
- [63] H. Spiering, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 171-195.
- [64] S. Bonhommeau, G. Molnár, M. Goiran, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, *Phys. Rev.*, **2006**, B 74, 064424.

- [65] L. Stoleriu, P. Chakraborty, A. Hauser, A. Stancu, C. Enachescu, *Phys. Rev.*, **2011**, B 84, 134102.
- [66] C. B. Barger, M. Avinor, H. G. Drickamer, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 1338.
- [67] G. J. Long, B. B. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 608.
- [68] V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H. A. Goodwin, P. Gülich, *J. Chem. Phys. Solids*, **1999**, 60, 393.
- [69] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, 545.
- [70] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2274.
- [71] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gülich, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 5046.
- [72] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.-A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5305-5312.
- [73] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J.A.K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **2001**, Chimie/Chemistry, **4**, 161-171.
- [74] P. Guionneau, M. Marchivie, Y. Garcia, J. A. K. Howard, D. Chasseau, *Phys. Rev*, **2005**, B 72, 214408.
- [75] M. Lorenc, J. Hébert, N. Moisan, E. Trzop, M. Servol, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. L. Boillot, E. Pontecorvo, M. Wulff, S. Koshihara, E. Collet, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 103, 028301.
- [76] H. Cailleau, M. Lorenc, L. Guérin, M. Servol, E. Collet, M. Buron-Le Cointe, *Acta Cryst.*, **2010**, A66, 189-197.
- [77] P. Guionneau, E. Collet, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications (M. A. Halcrow ed.)*, **2013**, Wiley-Blackwell, Chapter 20, 507-526.
- [78] C. C. Wilson, *Cryst. Rev.*, **2009**, 15, 3-56, et références incluses.
- [79] E. König, K. J. Watson, *Chem. Phys. Lett.*, **1970**, 6, 457-459.
- [80] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 97.
- [81] J.-F. Létard, S. Asthana, H. J. Shepherd, P. Guionneau, A. E. Goeta, N. Suemura, R. Ishikawa, S. Kaizaki, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 5924-5934.
- [82] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2546-2551
- [83] S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6795-6802
- [84] M. G. B. Drew, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan, J. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1035-1038.
- [85] J. K. McCusker, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2100-2112.
- [86] M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard and D. Chasseau, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2005**, 61, 25
- [87] M. Buron-Le Cointe, J. Hébert, C. Baldé, N. Moisan, L. Toupet, P. Guionneau, J.-F. Létard, E. Freysz, H. Cailleau, E. Collet, *Phys. Rev.*, **2012**, B 85, 064114.
- [88] C. Boilleau, N. Suaud, and N. Guihéry, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137, 224304
- [89] P. Guionneau, F. LeGac, S. Lakhoufi, A. Kaiba, D. Chasseau, J.-F. Létard, P. Négrier, D. Mondieig, J. A. K. Howard, J.-M. Léger, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2007**, 19, 326211
- [90] M. Buron-Le Cointe, J. Hébert, C. Baldé, N. Moisan, L. Toupet, P. Guionneau, J. F. Létard, E. Freysz, H. Cailleau, E. Collet, *Physical Review B*, **2012**, 85, 064114

- [91] A. Goujon, B. Gillon, A. Debede, A. Cousson, A. Gukasov, J. Jęftic, G. J. McIntyre, F. Varret, *Physical Review B*, **2006**, 73, 104413
- [92] S. Pilllet, E.-E. Bendeif, S. Bonnet, H. J. Shepherd, P. Guionneau, *Physical Review B*, **2012**, 86, 064106
- [93] P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, O. Kahn, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Moscovici, K. Provost, A. Michalowicz, F. Renz, P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1891-1900.
- [94] J. Schweifer, P. Weinberger, K. Mereiter, M. Boca, C. Reichl, G. Wiesinger, G. Hilscher, P. J. van Koningsbruggen, H. Kooijman, M. Grunert, W. Linert, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 339, 297-306.
- [95] M. Quesada, F. Prins, E. Bill, H. Kooijman, P. Gamez, O. Roubeau, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Chem.–Eur. J.*, **2008**, 14, 8486-8499.
- [96] A. Bialońska, R. Bronisz, M. Weselski, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 4436-4438.
- [97] M. Quesada, H. Kooijman, P. Gamez, J. Sánchez Costa, P. J. van Koningsbruggen, P. Weinberger, M. Reissner, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Dalton Trans.*, **2007**, 5434-5440.
- [98] P. Gütlich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2013**, 9, 342-391. et références incluses
- [99] J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch*, **1977**, 32b, 1421
- [100] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mat.* **1992**, 4, 718
- [101] J. Kröber, J.-P. Audière, R. Claude, E. Coddjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linarès, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mat.* **1994**, 6, 1404
- [102] N. Daro, Polymères de Fe(II) à transition de spin à base de triazole : synthèse, étude des propriétés et nouvelles potentialités, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, **2013**
- [103] M. M. Dîrtu, A. Rotaru, A. Gillard, J. Linarès, E. Coddjovi, B. Tinant, Y. Garcia, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7838-7852
- [104] O. Roubeau, J. M. Alcazar Gomez, E. Balskus, J. J. A. Kolnaar, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 144-150
- [105] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, **1998**, 279, 44-48
- [106] K. Sugiyarto, H. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 263
- [107] C. Faulmann, J. Chahine, I. Malfant, D. de Caro, B. Cormary, L. Valade, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2480
- [108] A. Nakamoto, Y. Ono, N. Kojima, D. Matsumura, T. Yokoyama, X. J. Liu, Y. Moritomo, *Synth. Met.*, **2003**, 137, 1219-1220
- [109] S.-W. Lee, J.-W. Lee, S.-H. Jeong, I.-W. Park, Y.-M. Kim, J.-I. Jin, *Synth. Met.*, **2004**, 142, 243-249
- [110] C. Chen, J.-G. Ma, J.-J. Zhang, W. Shi, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5073-5075
- [111] M. Rubio, R. Hernandez, A. Nogales, A. Roig, D. Lopez, *Eur. Polym. J.*, **2011**, 47, 52-60
- [112] G. Schwarzenbacher, M. S. Gangl, M. Goriup, M. Winter, M. Grunert, F. Renz, W. Linert, R. Saf, *Monasheft Chem.*, **2001**, 132, 519-552.
- [113] O. Roubeau, A. Colin, V. Schmitt, R. Clérac, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 3345-3348
- [114] P. Grondin, D. Siretanu, O. Roubeau, M.-F. Achard, R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5417-5426
- [115] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 221-249.

- [116] T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S.-I. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun.*, **2008**, 4327-4329.
- [117] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia- Martinez, P. Pardo-Ibanez, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1359-1361.
- [118] J.-F. Létard, P. Guionneau, N. Daro, Nanoparticles of a Spin Transition Compound, WO 2007/065996, **2007**
- [119] J. R. Galan-Mascaros, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos, M. Ceolin, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5706-5714.
- [120] A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, W. Nicolazzi, G. Molnar, A. Bousseksou, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 8011-8013
- [121] A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, G. Molnar, A. Bousseksou, *New J. Chem.*, **2011**, 35, 2081-2088
- [122] I. A. Gural'skiy, G. Molnar, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou, *Polyhedron*, **2012**, 31, 245-250
- [123] I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, G. Molnar, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 9946-9954.
- [124] C. Etrillard, Synthèse de nanoparticules à transition de spin et études des propriétés Application en électronique moléculaire, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, **2011**
- [125] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 419.
- [126] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, and O. Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1833-1842
- [127] A. Michalowicz, J. Moscovici, J. Charton, F. Sandid, F. Benamrane and Y. Garcia, *J. Synchrotron Rad.*, **2001**, 8, 701-703
- [128] S. B. Erenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova, L. N. Mazalov, *J. Synchrotron Rad.*, **1999**, 6, 576-578
- [129] K. Drabent, Z. Ciunik, *Chem. Commun.*, **2001**, 1254
- [130] M. M. Dîrtu, A. Rotaru, A. Gillard, J. Linares, E. Codjovi, B. Tinant, Y. Garcia, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7838-7852
- [131] A. Urakawa, W. Van Beek, M. Monrabal-Capilla, J. R. Galán-Mascarós, L. Palin, M. Milanesio, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 1323



Chapitre II : Etude structurale d'un monocristal de composé polymérique 1D à transition de spin :  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$

## I. Généralités

Comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif, **l'étude du comportement structural de la famille des composés polymériques 1D de type [Fe(Rtrz)<sub>3</sub>]A<sub>x</sub> a été limitée au strict minimum au cours des trente dernières années en raison de l'impossibilité d'obtenir des monocristaux.** Cette limitation a non seulement empêché l'étude approfondie des relations structure-propriétés, pourtant connues pour être d'importance pour le phénomène de conversion de spin <sup>[6][7][9][10]</sup>, mais elle a aussi tout simplement empêché de connaître la nature exacte de l'agencement des ions au sein du matériau. Les études par absorption X sur des poudres quasi amorphes <sup>[11][12][13]</sup> ou les analyses plus récentes faites par diffraction X sur des poudres peu cristallines <sup>[17]</sup> ont permis des avancées certes significatives mais non définitives. Or, quoi de mieux que les certitudes apportées par une étude structurale sur monocristal pour mettre en évidence le comportement d'un composé et, ainsi, mieux comprendre les relations structure-propriétés ?

Le premier objectif avoué et ambitieux de cette partie était donc d'arriver à obtenir pour la première fois des monocristaux pour un composé de cette famille ([Fe(Rtrz)<sub>3</sub>]A<sub>x</sub>) afin d'en proposer une description structurale fine et définitive. Le second objectif fixé était d'établir des liens entre propriétés structurales et propriétés de transition de spin, pour cela une investigation par diffraction X en fonction de la température devait être conduite avec succès.

### I.1. Contexte de l'étude

Dans le cadre de cette étude, nous focaliserons notre attention sur le composé [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ce composé, décrit pour la première fois en 1990 par Lavrenova et al. <sup>[1]</sup> est initialement connu pour avoir une transition de spin à basse température avec hystérèse (T<sub>1/2↓</sub>=250 K, T<sub>1/2↑</sub>=260 K) <sup>[3]</sup>. Cette caractéristique rend ce matériau plutôt atypique au sein des [Fe(Rtrz)<sub>3</sub>]A<sub>x</sub> qui présentent pour la plupart des transitions de spin à plus haute température. Notons que le décalage de la TS vers les basses températures de ce composé a parfois été attribué à la taille de l'anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> <sup>[39]</sup>. Dans cette étude, ce composé a été sélectionné afin de s'affranchir des problèmes d'hydratation/déshydratation qui peuvent éventuellement se produire à haute température en se superposant au phénomène de conversion de spin. De façon générale, la concomitance de la déshydratation et de la conversion de spin dans de nombreux composés [Fe(Rtrz)<sub>3</sub>]A<sub>x</sub> est l'une des causes de la difficulté de leur étude – ce que nous confirmerons d'ailleurs dans les chapitres ultérieurs. De plus, il est soupçonné également une influence du taux d'hydratation du composé qui nous intéresse ici, [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, sur les températures de transition <sup>[4]</sup>. Enfin, signalons pour être complet que le complexe [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> est parfois décrit dans la littérature avec une transition à haute température (T<sub>1/2↓</sub>=307 K, T<sub>1/2↑</sub>=335 K) <sup>[2]</sup>. Là encore, l'absence d'investigation structurale ne permet pas d'aller plus avant sur ces hypothèses.

### I.2. Synthèse et cristallisation

En vue d'obtenir le [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sous la forme de monocristaux, de nombreuses tentatives ont été menées et la méthode de synthèse par diffusion lente a été retenue. Cette méthode est habituelle et particulièrement bien adaptée pour obtenir des monocristaux de composés à transition de spin <sup>[35]</sup>.

Dans un premier temps, une solution de Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> avec une concentration de 1 mol.l<sup>-1</sup>, avec une petite quantité d'acide ascorbique servant à empêcher l'oxydation du Fe(II) en Fe(III), est introduite dans un tube en verre de petit diamètre (<5mm), avant d'être recouverte d'une petite quantité d'eau permettant de la séparer de la solution de NH<sub>2</sub>trz avec une concentration de 3 mol.l<sup>-1</sup> (**Figure II.1**). **Le paramètre nouveau utilisé dans cette méthode a été le diamètre du tube, beaucoup plus petit que ce qui est utilisé habituellement pour la cristallisation.** Au bout de quelques jours un précipité inhomogène apparaît. Ce précipité peut aller du blanc au violet en fonction de l'endroit observé au sein du tube. En observant ce précipité au microscope optique on distingue qu'une partie de ce précipité est formé de cristaux présentant différentes formes (prismes, prismes hexagonaux), et couleurs (violet, blanc) tandis que le reste du précipité a l'apparence d'une poudre.

Parmi ces différents cristaux, se trouvent des cristaux violets ayant la forme d'un prisme droit à base hexagonale et d'environ 50 µm de dimension maximale (**Figure II.2**). Ces derniers vont être au centre de l'étude développée dans ce chapitre et, comme il sera vu ci-après, ils ont été identifiés comme étant **des cristaux de formulation [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>**. C'est-à-dire qu'il s'agit bien des premiers cristaux jamais obtenus de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> avec cependant, l'anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> partiellement substitué par des anions SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Cette substitution peut s'expliquer par la capacité de l'anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> à se dissocier en acide fluorhydrique, ce dernier réagissant avec le tube en verre (SiO<sub>2</sub>) pour former les ions SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>.

La présence d'un anion SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> apparaît originale. Il est possible que la présence de cet anion soit à l'origine de l'obtention de monocristaux. En effet le temps de formation de cet anion pourrait permettre une diffusion plus lente dans la solution et favoriser ainsi la cristallisation. Il se pourrait également que cela aboutisse à un complexe thermodynamiquement plus stable favorisant, la encore, la cristallisation. De ce point de vue, il est intéressant de remarquer que les travaux reportés dans la littérature sur les analogues au Cuivre avait permis d'obtenir des monocristaux de [Cu(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>·2(H<sub>2</sub>O) <sup>[5]</sup>. Ce dernier avait également été obtenu dans le cadre d'essais visant à obtenir un composé à base d'anions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et la présence d'anions SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> pouvait s'expliquer de la même manière. Cela va bien dans le sens d'une favorisation de la stabilité de ce genre de composés, et donc leur cristallisation, en présence d'anions SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>.



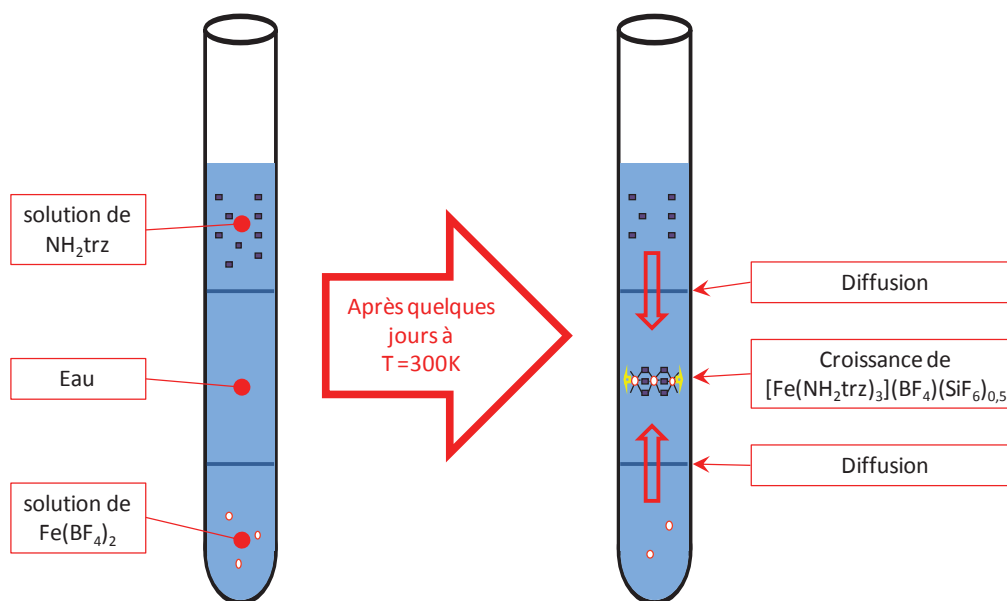


Figure II.1 : Méthode de synthèse de monocristaux de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  par diffusion lente.

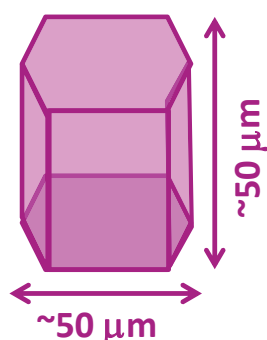


Figure II.2 : Morphologie des monocristaux de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ .

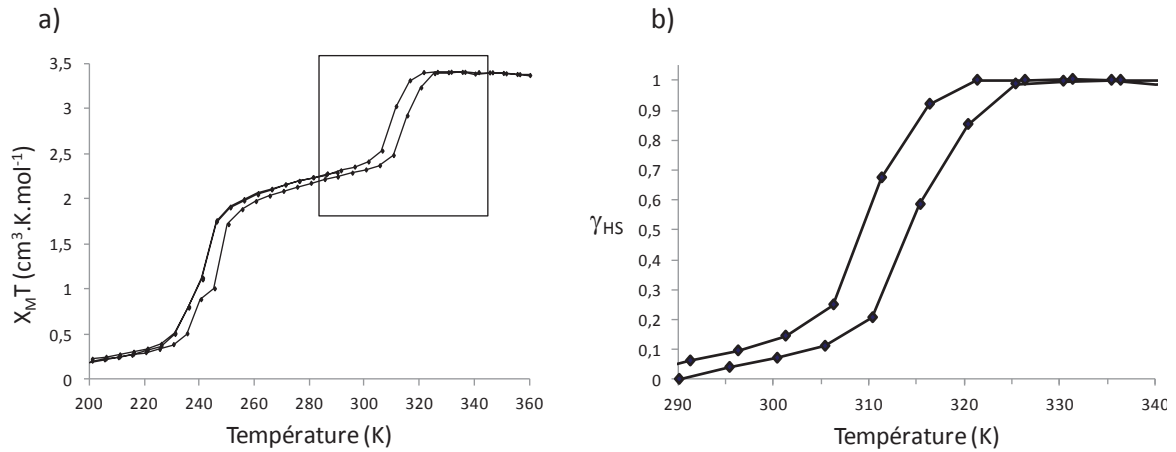
### I.3. Mesures magnétiques

Comme décrit précédemment, la synthèse, employée ici, aboutit manifestement à un mélange de plusieurs produits correspondant à différentes phases cristallines. Idéalement il aurait fallu pouvoir mesurer le comportement magnétique de chacune d'entre elles en triant les cristaux par type d'aspect par exemple. Il n'a malheureusement pas été possible de séparer ces différentes phases, les cristaux étant peu nombreux, dissimulés au sein de l'amas poudreux et surtout ayant des tailles très petites ( $\ll 50 \mu\text{m}$  pour la plupart). Les mesures magnétiques ont donc été faites sur un ensemble de cristaux blancs et violets.

Les cristaux se trouvant dans une solution très concentrée en réactifs, leur extraction de cette solution a nécessité quelques précautions afin d'éviter la formation de composés additionnels. Les cristaux ont été prélevés dans leur solution de synthèse puis dispersés dans de l'huile de paratone. L'excédent de solution de synthèse a ensuite été absorbé afin d'éviter la formation de composé additionnels. Cette méthode a certes permis une

extraction propre des cristaux, par contre ces précautions ont rendu difficile l'estimation de la masse de produit à mesurer. En conséquence, la qualité des courbes de magnétisme est relativement modeste (**Figure II.3**).

Des mesures magnétiques sur SQUID ont été effectuées en refroidissement puis en chauffe en couvrant un domaine de température allant de 200 K jusqu'à 360 K.



**Figure II.3 :** Mesures magnétiques sur l'ensemble des cristaux obtenus dans le tube de synthèse en  $\chi_M T$  (a) et zoom sur la partie correspondant à  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  en  $\gamma_{HS}$

Quoiqu'approximative pour les raisons évoquées ci-dessus, **l'évolution de la susceptibilité magnétique sur cet ensemble de cristaux montre distinctement la présence de deux transitions de spin avec une faible hystérèse**, l'une à basse température ( $T_{1/2} \sim 250\text{K}$ ) et l'autre à haute température ( $T_{1/2} \approx 310\text{K}$ ) (**Figure II.3a**). Notons que ces températures correspondent approximativement à chacune des deux transitions décrites dans la littérature pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  <sup>[2][3]</sup>.

Il sera démontré par la suite que **la transition à haute température correspond effectivement au composé titre de ce chapitre** et qui cristallise sous forme de monocristaux : le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  (**Figure II.3b**). La transition à basse température est, quant à elle, très certainement due à  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ . L'absence de monocristaux pour cette espèce empêche cependant d'en connaître la nature et la formulation exactes.

## II. Structures cristallographiques de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$

### II.1. Protocole expérimental

Un cristal violet ayant la forme d'un prisme droit à base hexagonale et d'environ  $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$  a été isolé dans de l'huile de paratone. Cette dernière est très souvent utilisée pour protéger les monocristaux lorsqu'il y a une suspicion de fragilité et/ou d'évolution des propriétés hors solution. Par la suite, **l'étude des cristaux de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  a permis de démontrer que ces cristaux étaient en réalité très stables.** A ce propos, le même cristal a été utilisé pour toutes les investigations par diffraction X décrites dans ce chapitre. Le cristal a ensuite été monté sur une boucle polymère et positionné dans le diffractomètre Nonius  $\kappa$ -CCD (Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ). Un enregistrement complet des intensités diffractées a été réalisé tout d'abord à 120 K puis à 340 K. Dans les deux cas, le cristal a été amené à la bonne température avec une vitesse de 100 Kelvin par heure et a été maintenu à cette température 15 minutes avant de commencer l'enregistrement. Enfin, **la structure cristalline du composé a été déterminée à 120 K dans l'état Bas Spin puis à 340 K dans l'état Haut Spin aboutissant à des structures finales de bonnes qualités.**

Les paramètres expérimentaux des résolutions structurales sont résumés dans le **Tableau II.1.**

	Bas Spin	Haut Spin
Température (K)	120 K	340K
Formule chimique	$\text{FeN}_{12}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Si}_{0,5}\text{BF}_7$	
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	465,98	
Système cristallin	hexagonal	
Groupe d'espace	$P6_3/m$	
$Z_{\text{groupe d'espace}}$	12	
$Z_{\text{formule}}$	6	
a,b ( $\text{Å}$ )	19,2382(9)	19,4667(10)
c ( $\text{Å}$ )	7,3367(4)	7,7115(5)
Volume de maille ( $\text{Å}^3$ )	2351,6(2)	2530,8(2)
Densité	1,974	1,834
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	1,103	1,025
$\theta_{\text{max}}$ ( $^\circ$ )	30,01	30,02
Réflexions collectées	7437	8014
Complétude	0,997	0,997
Réflexions Uniques	2446	2637
$R_{\text{int}}$	0,0679	0,0713
Réflexions observées	1154	940
Nombre de paramètres affinés	171	170
$R_{\text{obs}}$ ( $R_{\text{all}}$ )	0,061 (0,151)	0,069 (0,197)
$wR_{2\text{obs}}$ ( $wR_{2\text{all}}$ )	0,157 (0,193)	0,185 (0,249)
S	1,03	0,97
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ ( $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$ )	1,22 / -0,56	0,56 / -0,36

**Tableau II.1** : Données cristallographiques et indices de résolution structurale des états bas spin et haut spin du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$

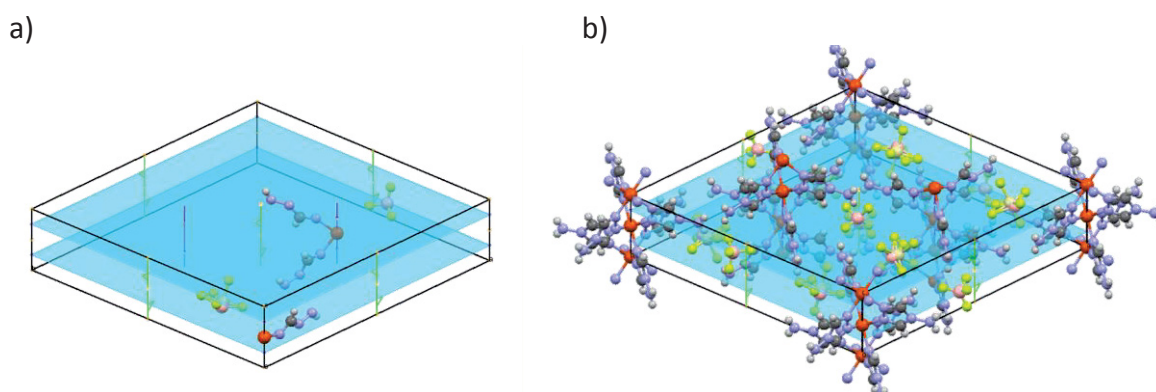
Notons que lors de la résolution structurale il n'a pas été possible d'affiner les paramètres structuraux lié aux atomes d'hydrogène. Ceux-ci ont donc du être fixés. Deux types d'atomes d'hydrogène peuvent être distingués au sein de cette structure : ceux liés aux atomes de carbone et ceux liés aux atomes d'azote des ligands. Les premiers peuvent être placés de façon relativement juste en s'appuyant sur la géométrie bien connue de ce type d'atomes d'hydrogène. En revanche, les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote peuvent adopter différentes conformations. Ces derniers ont donc été placés de manière arbitraire. Par la suite, on choisira parfois de ne pas représenter ces atomes d'hydrogène.

## II.2. Description structurale des états Bas Spin et Haut Spin

### II.2.1. Description générale

Le composé [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub> cristallise dans le groupe d'espace hexagonal P6<sub>3</sub>/m. **Le groupe d'espace et l'arrangement cristallin sont conservés quel que soit l'état de spin.** Cette caractéristique permet une description générale de la structure dans les deux états de spin. Notons que la morphologie des cristaux est cohérente avec ce système cristallin. La majorité des matériaux cristallins à transition de spin connus à ce jour adopte les systèmes triclinique, monoclinique ou orthorhombique <sup>[9]</sup>. Ainsi, bien qu'il existe quelques exemples de système hexagonaux tel que le [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> <sup>[18][19]</sup>, ce composé se distingue donc par cette caractéristique.

L'unité asymétrique est constituée de deux sites de Fe(II) correspondant à un total de ½ atome de Fe(II), trois demi-molécules de triazoles, deux quart d'anions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et un quart d'anion SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>. En effet, l'un des atomes de Fer (Fe1) est positionné sur un axe de symétrie 6<sub>3</sub> et sur un centre d'inversion (facteur d'occupation correspondant à 1/6) tandis que l'autre atome de fer (Fe2) se situe sur un axe de symétrie 3 (facteur d'occupation correspondant à 1/3). L'ensemble des molécules de triazoles ainsi que les anions sont, quant à eux, positionnés sur un plan miroir. De surcroît les anions sont en désordre statistique avec une proportion de 2 anions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> pour 1 anion SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Notons que cette proportion respecte l'équilibre des charges. Ainsi, la formule générale finale de ce composé est : [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>. L'application de l'ensemble des symétries permet d'arriver à la structure complète. ( **Figure II.4**).

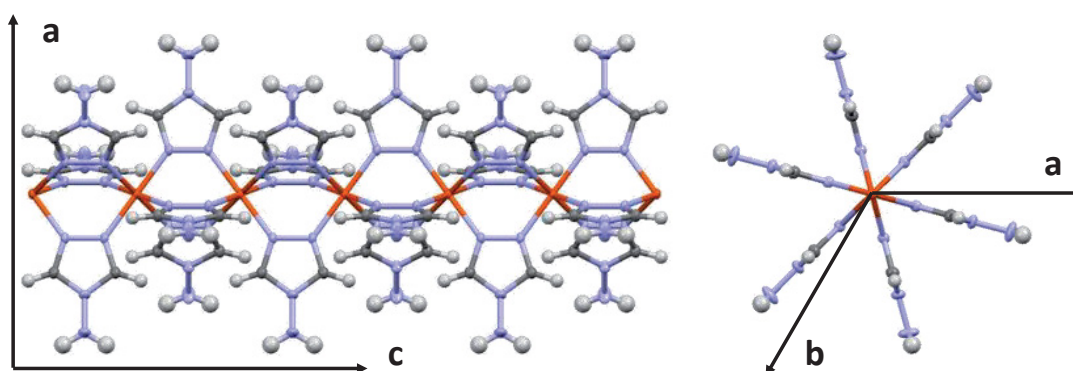


**Figure II.4** : Représentation de la maille cristalline de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub> avec les opérations de symétries : (a) unité asymétrique et (b) l'ensemble des chaînes de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et des sites anioniques.

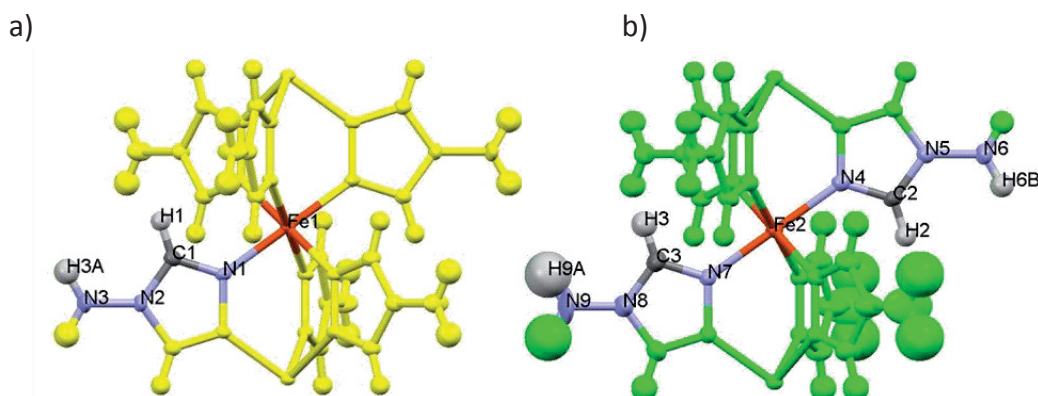
Notons que les travaux reportés dans la littérature sur l'analogue au cuivre [Cu(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>·2(H<sub>2</sub>O)<sup>[5]</sup> montrent que celui-ci possède un arrangement cristallin (maille triclinique P-1) très différent de celui au fer déterminé ici. Cela va à l'encontre de l'hypothèse prêtant aux analogues de cuivre un arrangement cristallin similaire aux composés de ([Fe(Rtrz)<sub>3</sub>]A<sub>x</sub>).

Les centres métalliques de Fer(II) sont alignés le long de l'axe *c*. Les atomes de Fer(II) sont reliés entre eux par trois ligands de NH<sub>2</sub>trz. Cela conduit à des chaînes polymériques infinies de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> le long de l'axe *c*. Les plans des trois ligands triazoles, du motif de répétition de ces chaînes, sont également alignés le long de l'axe *c* et se situent à un angle de 120° les uns par rapport aux autres. L'enchaînement du motif de répétition se fait de façon alternée. En effet, les positions des triazoles sont inversées d'un motif de répétition à un autre (**Figure II.5**).

L'arrangement cristallin est basé sur deux chaînes de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> cristallographiquement indépendantes. L'une des chaînes se situe le long de l'axe 6<sub>3</sub> et est construite à partir d'un des atomes de fer (Fe1) et d'un seul ligand indépendant tandis que l'autre chaîne se situe le long de l'axe 3 et est construite à partir de l'atome Fe2 et de deux ligands indépendants (**Figure II.6**).

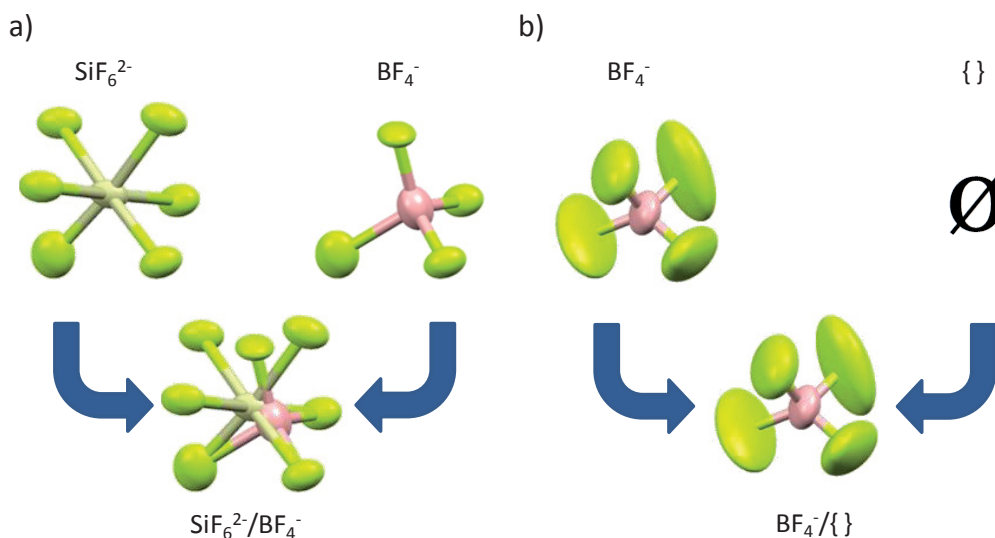


**Figure II.5 :** Représentation d'une chaîne isolée de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> le long de l'axe *c* (gauche) et perpendiculaire à cet axe (droite).



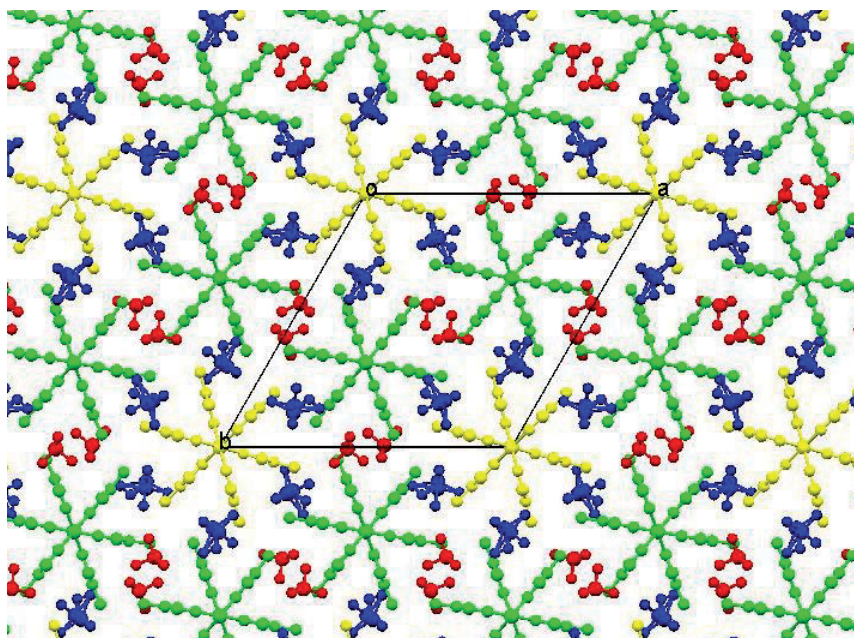
**Figure II.6 :** Représentation des deux chaînes cristallographiquement indépendantes de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>. Avec en jaune celles se situant le long de l'axe 6<sub>3</sub> (a) et en vert celles se situant le long de l'axe 3 (b). Les atomes cristallographiquement indépendants à partir desquelles elles sont construites sont représentés en couleur différenciée.

La structure est complétée par deux sites anioniques cristallographiquement indépendants, le premier contient alternativement les ions  $\text{BF}_4^-$  et  $\text{SiF}_6^{2-}$  tandis que l'autre est alternativement vide ou rempli par un anion  $\text{BF}_4^-$ . Cette alternance de remplissage des sites anioniques est due à la présence d'un désordre statistique au sein de cette structure et donne la formulation exacte de ces cristaux :  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  (**Figure II.7**).



**Figure II.7 :** Détails du désordre statistique des sites anioniques de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  : (a) sites de  $\text{BF}_4^-/\text{SiF}_6^{2-}$  et (b) sites de  $\text{BF}_4^-/\{\}$ .

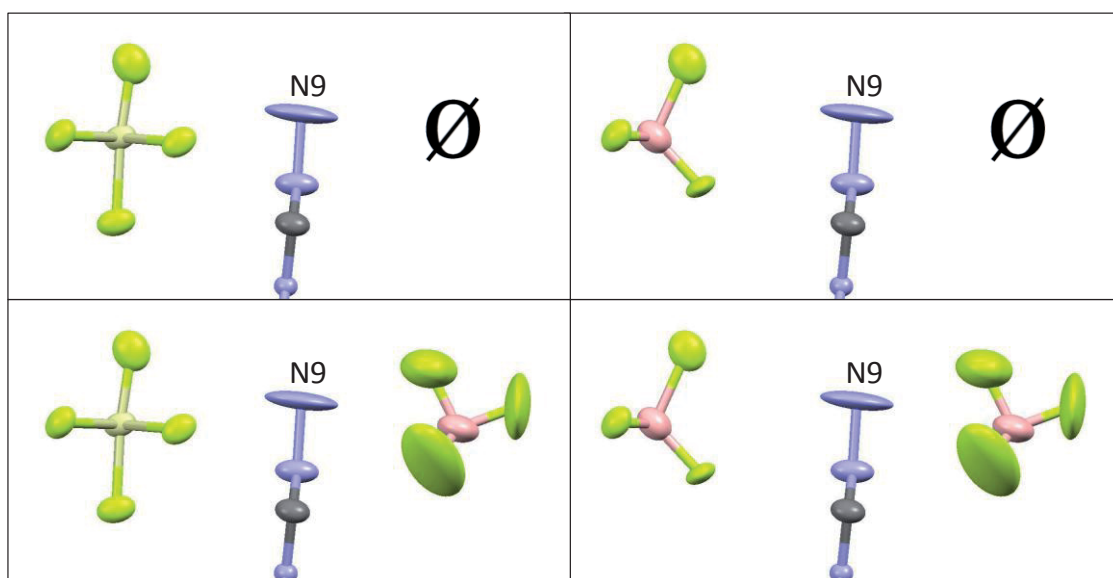
Une représentation de l'ensemble de la structure avec les différents éléments cristallographiquement indépendants est donnée **Figure II.8**.



**Figure II.8 :** Représentation de l'empilement cristallin  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  selon l'axe  $c$ . Les chaînes en jaune correspondent aux chaînes le long des axes  $b_3$ , celles en vert correspondent aux chaînes le long des axes  $a_3$ . Les sites anioniques en rouge correspondent aux sites de  $\text{BF}_4^-$  et ceux en bleu aux sites de  $\text{BF}_4^-/\text{SiF}_6^{2-}$ .

Malgré une très bonne qualité de résolution structurale, il existe quelques limites dans la précision de ces résultats. Tout d'abord les valeurs des facteurs de Debye-Waller sur les sites de BF<sub>4</sub><sup>-</sup>/{} (**Figure II.7**) semblent assez élevées. De plus, des pics de densité électronique résiduelle sont présents autour de ce site. Cela pourrait indiquer la présence d'un désordre additionnel. Il est en effet possible que le BF<sub>4</sub><sup>-</sup> de ce site adopte plusieurs positions différentes. Une autre explication pourrait être la présence d'une petite molécule de faible densité électronique, comme de l'eau par exemple, qui viendrait remplir le vide laissé dans ce site par le désordre statistique. Notons que ces deux hypothèses ne sont pas exclusives. Cependant il n'a malheureusement pas été possible de résoudre ces désordres.

Les facteurs de Debye-Waller des atomes N9 sont également assez élevés. Cela peut être expliqué aisément par la présence du désordre statistique. En effet cet atome se situe entre les deux sites anioniques cristallographiquement indépendants. Ainsi, selon l'environnement de cet atome sa position peut légèrement varier (**Figure II.9**). Là encore, il n'a pas été possible de définir chacune de ces positions conduisant ainsi à ces facteurs de Debye-Waller élevés.



**Figure II.9** : Représentation des différentes possibilités d'environnement pour l'atome N9 dans [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>. Les facteurs de Debye-Waller élevés de l'atome N9 reflètent l'ensemble des positions pouvant être adoptées par cet atome en fonction de son environnement.

Une particularité notable de cette structure cristallographique est que les deux paramètres de maille indépendants, *a* et *c*, peuvent être directement reliés aux distances caractéristiques entre atomes de Fe(II) dans la structure. Le paramètre *c* est lié aux distances <Fe-Fe> au sein d'une même chaîne (<Fe-Fe>=*c*/2) tandis que le paramètre *a* est, lui, relié aux distances <Fe...Fe> entre deux chaînes différentes (<Fe...Fe>=*a*/√3). On sait que les interactions entre Fe(II) jouent un rôle majeur dans le phénomène de transition de spin et sont à l'origine de la coopérativité du matériau <sup>[9][10]</sup>. Cependant, les relations structure-coopérativité sont souvent difficiles à établir de par la complexité des arrangements cristallins. Ici, la relation directe entre paramètres de maille et distances <Fe-Fe> pourrait en donner une lecture plus aisée.

Nous commencerons donc par voir plus en détails les chaînes polymériques de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  puis les interactions existant entre ces chaînes dans les états bas spin et haut spin.

### II.2.2. Chaînes de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$

Comme vu précédemment, les chaînes polymériques de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  sont bien évidemment construites à partir des centres métalliques de Fe(II) qui sont les centres actifs de la transition de spin. Au sein de ces chaînes, la géométrie de l'environnement des atomes de Fe(II) reflète l'état de spin (**Tableau II.2**). Examinons les grandeurs associées connues pour être caractéristiques de la conversion de spin.

Températures (K)	Longueur des liaisons <Fe-N> (Å)	Volume de l'octaèdre $V_p$ (Å <sup>3</sup> )	Distorsion de l'octaèdre $\Sigma$ (°)	Etat de spin
120	Fe1-N1 = 1,970(3)	$V_{p_{\text{Fe1}}} = 10,2$	$\Sigma_{\text{Fe1}} = 1(1)$	Bas Spin
	Fe2-N4 = 1,983(4)	$V_{p_{\text{Fe2}}} = 10,4$	$\Sigma_{\text{Fe2}} = 1(2)$	
	Fe2-N7 = 1,979(3)			
340	Fe1-N1 = 2,185(3)	$V_{p_{\text{Fe1}}} = 13,9$	$\Sigma_{\text{Fe1}} = 14(2)$	Haut Spin
	Fe2-N4 = 2,179(4)	$V_{p_{\text{Fe2}}} = 13,7$	$\Sigma_{\text{Fe2}} = 11(2)$	
	Fe2-N7 = 2,172(4)			

**Tableau II.2** : Valeurs caractéristiques de la géométrie des octaèdres de coordination  $\text{FeN}_6$  dans les deux états de spin pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$

#### II.2.2.1. Distances <Fe-N>

Comme rappelé dans le **chapitre I**, la longueur de liaison <Fe-N> est bien connue pour être caractéristique de l'état de spin <sup>[9]</sup>. Très variable d'un complexe à l'autre et au sein même d'un complexe en fonction du ligand concerné, cette longueur est inférieure à 2,0 Å en BS et augmente de  $\approx 0,2$  Å au passage dans l'état HS, et réciproquement. Dans le cas présent, cette distance montre clairement qu'à **120K le composé est à l'état bas spin et à l'état haut spin à 340K (Tableau II.2)**. Il y a donc eu une conversion de spin complète entre 120 K et 340 K. En effet, ces valeurs correspondent aux valeurs attendues pour des états complètement bas spin et haut spin. Notons que ces valeurs sont, en outre, en parfaite adéquation avec les estimations des distances <Fe-N> obtenues par les études de spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS) pour cette famille de composés <sup>[11][12][13]</sup> pour laquelle les distances fer-azote avait été estimées à 1,95 Å dans l'état bas spin et à 2,19 Å dans l'état haut spin.

#### II.2.2.2. Distorsion du l'octaèdre de coordination

Il a déjà été démontré que la conversion de spin correspond non seulement à un changement des longueurs des distances métal-ligand mais aussi à un changement des angles métal-ligand. Ce dernier se fait dans le sens d'une plus grande régularité en BS, *i.e.* d'un octaèdre moins distordu en BS qu'en HS. La régularisation de l'octaèdre en BS a été



démontrée expérimentalement <sup>[9]</sup> et théoriquement <sup>[20]</sup>. De surcroît, il existe un lien direct entre la conversion photo-induite d'un matériau à transition de spin par effet LIESST <sup>[36]</sup> et la distorsion du polyèdre de coordination, comme observé expérimentalement <sup>[14][21]</sup> et récemment démontré par une approche théorique <sup>[15]</sup>. Par exemple, il a été démontré que plus la sphère de coordination était déformée au cours de la conversion de spin et plus élevée était la température limite de photo-induction, T(LIESST).

Dans le cas présent, la distorsion de la sphère de coordination du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>, estimée avec le paramètre sigma <sup>[9][10]</sup>, montre des valeurs extrêmement faibles, même proches de 0°, dans les deux états de spin (**Tableau II.2**). En effet ces valeurs se situent habituellement autour de 80° en HS et autour de 50° en BS. De ce fait, la sphère de coordination peut être décrite comme un octaèdre parfait et ce dans les deux états de spin. Ainsi, **il n'y a pas de distorsion significative de la sphère de coordination associée à la conversion de spin**. Notons que les études précédentes de diffusion des rayons X au petit angle avaient déjà estimé cette distorsion comme quasi nulle <sup>[22]</sup>.

La faible distorsion de la sphère de coordination pourrait être une conséquence de la structure polymérique particulière de ce matériau. En effet, dans ce matériau, les positions relatives des ligands autour des fers limitent la déformation de la sphère de coordination. D'ailleurs les études structurales faites sur les analogues au cuivre ([Cu(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]<sub>x</sub>) mettaient également en évidence une très faible distorsion de cette sphère de coordination <sup>[6]</sup>.

Enfin, l'absence de distorsion de la sphère de coordination pourrait être l'explication de l'absence d'effet LIESST observé pour l'ensemble des composés de type [Fe(Rtrz)<sub>3</sub>]<sub>x</sub>. Seules des durées de vie de l'état HS photo-induit ont pu, à ce jour, être décrites <sup>[37]</sup>.

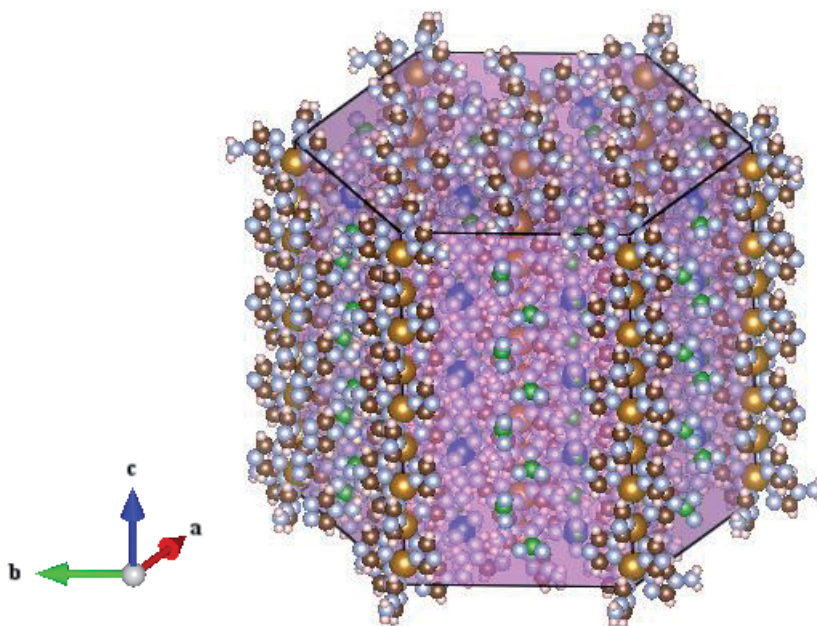
### II.2.2.3. Volume de l'octaèdre de coordination

De plus, il a été montré que le volume de l'octaèdre FeN<sub>6</sub>, notée V<sub>p</sub>, a une valeur de ≈10 Å<sup>3</sup> pour l'état bas spin et de ≈13 Å<sup>3</sup> pour l'état haut spin dans les matériaux à conversion de spin <sup>[23]</sup>. Cette variation correspond à une diminution de l'ordre de 25% du volume de la sphère <sup>[9]</sup>. Ici, en raison de la faible distorsion de l'octaèdre, le volume de la sphère de coordination est uniquement associé à la modification des distances <Fe-N> dont les valeurs sont classiques, quoique légèrement plus élevées, pour des états BS et HS (**Tableau II.2**). De la même manière, la variation du volume de ces octaèdres a, également, des valeurs classiques de 27% et 24% pour les octaèdres du Fe1 et Fe2, respectivement. Notons qu'il n'y a aucune différence significative entre les géométries des sites cristallographiquement indépendants Fe1 et Fe2.

### II.2.2.4. Relation entre l'état de spin et le paramètre de maille c

Si de façon générale la dilatation du polyèdre de coordination peut être directement reliée à la distance <Fe-N>, c'est-à-dire à l'état de spin du composé, la structure polymérique de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub> présente une particularité du point de vue de la relation structure-état de spin. En effet, dans cette structure les ligands NH<sub>2</sub>trz sont alignés avec les axes des chaînes en raison de leur positionnement sur des plans miroirs. On peut considérer les liaisons moléculaires comme étant rigides et de ce fait il n'existe aucune possibilité de réarrangement structural entre état bas spin et haut spin le long de l'axe c qui ne peut que

se dilater ou se contracter en fonction de l'état de spin. **Le paramètre c est donc directement lié à l'état de spin du matériau.** Cette propriété peut s'avérer pratique pour sonder simplement l'état de spin par une simple mesure de maille cristalline ne nécessitant pas une détermination structurale complète. Si elle s'avérait générale, cette relation simple pourrait aussi être prise en compte dans l'utilisation des cristaux de [Fe(Rtrz)<sub>3</sub>]A<sub>x</sub> pour leurs propriétés de dilatation/contraction avec l'état de spin. En effet la morphologie des cristaux rend l'axe c facilement repérable (**Figure II.10**).



**Figure II.10 :** Représentation d'un cristal virtuel de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub> de 3x3x3 nm simulé sur la base de la structure cristallographique déterminée.

#### II.2.2.5. Interactions intra-chaînes

Cette structure polymérique donne lieu à des interactions internes aux chaînes. Cela est mis en évidence par les distances courtes <Fe-Fe> (<Fe-(N=N)-Fe>) de 3.6684(4) Å en BS et 3.8558(5) Å en HS. Notons, encore une fois, une adéquation entre ces résultats et les estimations des distances <Fe-Fe>, *via* les mesures EXAFS de spectrométrie d'absorption des rayons X, réalisées sur cette famille de matériaux <sup>[11][12]</sup>. En effet, ces mesures avaient déterminé la distance <Fe-Fe> au sein des chaînes à environ 3,65 Å dans l'état bas spin (la distance Fer-Fer dans l'état haut spin étant plus difficilement estimable en raison de l'augmentation importante des facteurs de Debye-Waller).

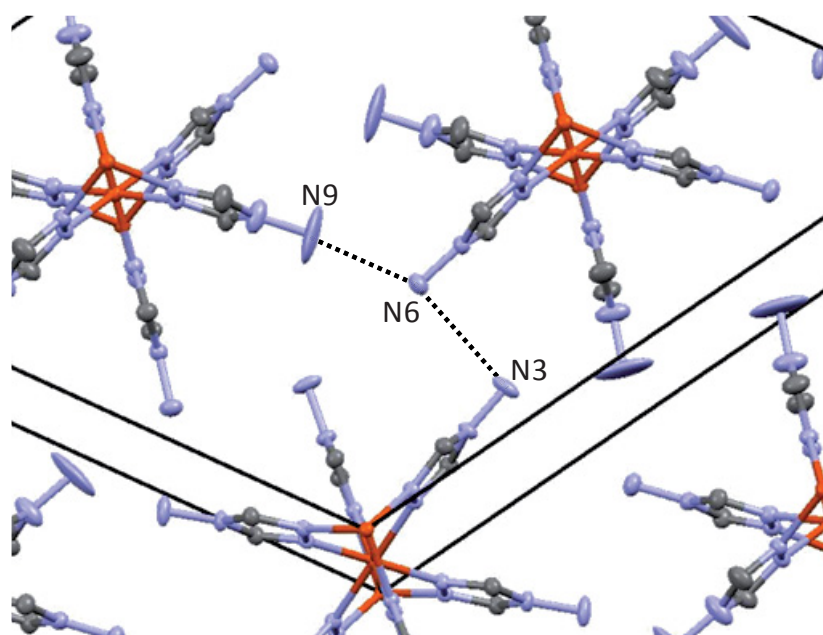
#### II.2.3. Interactions inter-chaînes

L'un des points clefs de la description de ces matériaux a toujours été l'existence, ou non, d'interaction inter-chaînes. L'absence de structures cristallines fiables n'avait jamais permis de répondre à cette question. **Le résultat présent permet enfin de prouver l'existence de**

**contacts inter-chaînes forts.** Ces interactions chaînes-chaînes peuvent être séparées en deux catégories : les interactions directes entre chaînes et les interactions se faisant via les sites anioniques.

### II.2.3.1. Interactions directes

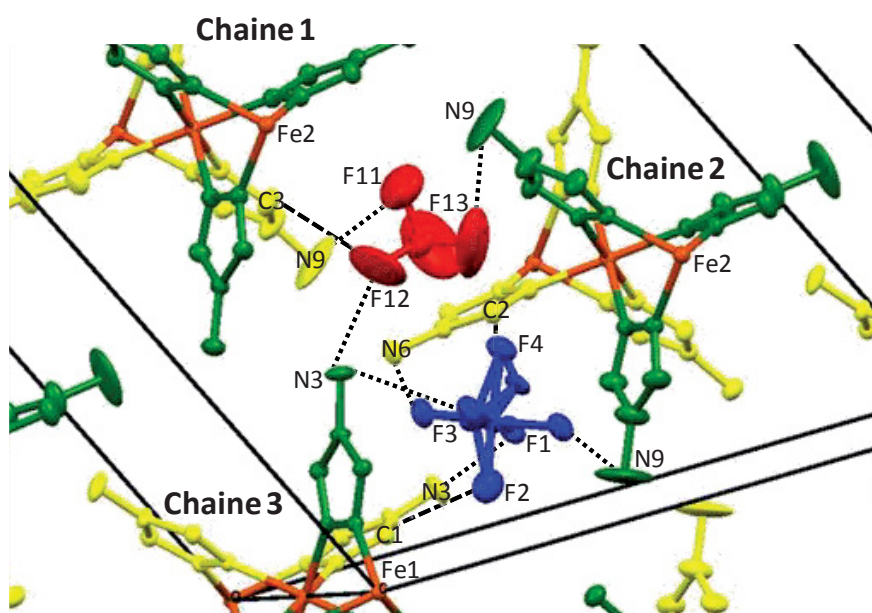
Les interactions directes entre les chaînes sont mises en évidence par des distances courtes entre les atomes d'azote situés à l'extrémité des ligands (**Figure II.11**). Dans l'état BS ces distances sont de 2,87(2) Å pour <N9...N6> et 3,335(9) Å pour <N6...N3>. Dans l'état HS, ces distances sont de 2,88(2) Å pour <N9...N6> et 3,34(1) Å pour <N6...N3>. La somme des rayons de van der Waals de deux atomes d'azotes est de 3,1 Å. Ces distances sont donc particulièrement courtes et compatibles avec de possibles liaisons hydrogène. Il n'avait pas été possible de déterminer la position des atomes d'hydrogènes lors de la résolution structurale empêchant ainsi d'apporter une réponse définitive quant à la force de ces interactions. Des doutes peuvent également exister quant aux distances <N9...N6> en raison du désordre structural non résolu de l'atome N9. En effet ce type de désordre peut amener à sous-estimer les distances interatomiques <sup>[24]</sup>. Cela démontre néanmoins que **les chaînes sont fortement liées entre elles**. De plus, l'absence d'évolution de ces distances entre les structures HS et BS montre que cette interaction est une particularité intrinsèque au « packing » des chaînes, indépendamment de l'état de spin. De ce point de vue, **la coopérativité apparaît forte dans cette structure et semblable en HS et BS**.



**Figure II.11** : Représentation des interactions directes entre les chaînes du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>. Pour plus de clarté les atomes d'hydrogènes n'ont pas été représentés

### II.2.3.2. Interactions via les sites anioniques

Au delà des interactions directes, **des interactions chaînes-chaînes via les sites anioniques complètent la cohésion cristalline du matériau**. Elles sont mises en évidence par les distances courtes existant autour des sites anioniques (**Figure II.12, Tableau II.3, Tableau II.4**). La somme des rayons de van der Waals d'un atome F et d'un atome N est de 3,02 Å et celle d'un atome F et d'un atome C est de 3,17 Å. Ces distances révèlent donc l'existence de fortes interactions de type  $\langle \text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{F}\rangle$  et  $\langle \text{N}\cdots\text{F}\rangle$  dans lesquels le même anion se lie avec une chaîne via l'un de ses atomes F et à la chaîne voisine via l'un de ses autres atomes F. Ainsi une véritable interaction entre chaînes via les anions est créée. Par exemple les atomes F3 du site anionique  $\text{BF}_4^-/\text{SiF}_6^{2-}$  présentent des interactions avec l'atome N6, appartenant à la chaîne 2, ainsi qu'avec l'atome N3, appartenant à la chaîne 3, créant ainsi une interaction  $\langle \text{F6}\cdots\text{N3}\cdots\text{F3}\rangle$  qui relie les chaînes 2 et 3 ensemble *via* ce site anionique.



**Figure II.12** : Vue des cavités anioniques dans la structure de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ . Avec en vert les ligands dans le même plan miroir que les sites anioniques ( $\text{BF}_4^-/\{\}$  en rouge) et en jaune les ligands dans le plan miroir en dessous. Les distances les plus courtes entre les chaînes et les sites anioniques sont représentées.

Chaîne avec laquelle l'anion interagit	Type d'interaction	Atomes	Bas Spin (Å) (120 K)	Haut Spin (Å) (240 K)
<b>Chaîne 2</b>	$\langle \text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{C}\rangle$	F4...C2	2,964(6)	3,06(1)
	$\langle \text{F}\cdots\text{N}\rangle$	F1...N9	2,78(1)	2,79(2)
	$\langle \text{F}\cdots\text{N}\rangle$	F3...N6	2,948(4)	3,000(5)
<b>Chaîne 3</b>	$\langle \text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{C}\rangle$	F2...C1	3,092(5)	3,03(1)
	$\langle \text{F}\cdots\text{N}\rangle$	F1...N3	2,867(5)	2,919(7)
	$\langle \text{F}\cdots\text{N}\rangle$	F3...N3	3,087(8)	3,13(1)

**Tableau II.3** : Sélection des distances les plus courtes entre chaînes et anions du site  $\text{BF}_4^-/\text{SiF}_6^{2-}$  dans les états bas spin et haut spin du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ .

Chaîne avec laquelle l'anion interagit	Type d'interaction	Atomes	Bas Spin (Å) (120 K)	Haut Spin (Å) (240 K)
<b>Chaîne 1</b>	<F...H-C>	F12...C3	3,34(2)	3,55(2)
	<F...N>	F11...N9	2,62(2)	2,42(3)
<b>Chaîne 2</b>	<F...N>	F13...N9	3,15(2)	3,20(2)
<b>Chaîne 3</b>	<F...N>	F12...N3	2,67(1)	2,75(2)

**Tableau II.4** : Sélection des distances les plus courtes entre chaînes et anions du site  $\text{BF}_4^-$  dans les états bas spin et haut spin du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ .

Dans le cadre de ces interactions, les deux types de sites anioniques ne semblent pas jouer le même rôle. En effet, le site anionique  $\text{BF}_4^-$  semble créer des interactions avec trois chaînes de l'empilement cristallin tandis que le site de  $\text{BF}_4^-/\text{SiF}_6^{2-}$  ne semble créer des interactions qu'avec deux chaînes de l'empilement cristallin. On notera en particulier que les interactions entre ce site anionique et les ligands  $\text{NH}_2\text{trz}$  semblent avoir un rôle de renforcement de l'interaction directe entre chaînes <N6...N3>.

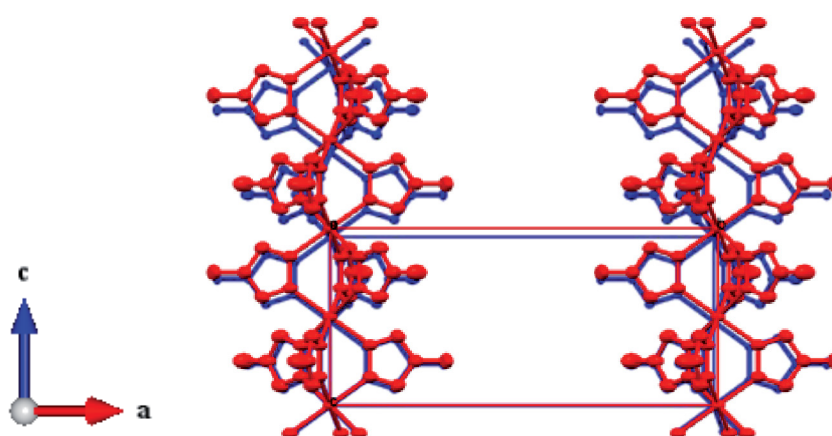
Les contacts chaîne-anion-chaîne sont plus courts en BS à basse température. **De ce point de vue l'arrangement cristallin est plus compact et donc plus coopératif en BS.**

Ainsi, dans ce composé polymérique 1D à transition de spin, la description de l'arrangement cristallin met en évidence que les chaînes sont reliées les unes aux autres directement mais aussi via les anions, fortement impliqués donc dans la cohésion cristalline.

#### II.2.4. Volume de maille et anisotropie

**La variation du volume de la maille est de 7% entre les états BS et HS.** Cette valeur apparaît plutôt élevée. En effet, cette variation de volume dépasse rarement les 5% pour les matériaux à transition de spin <sup>[9]</sup>. Cette valeur inhabituelle de l'amplitude de la « respiration » de la maille est un caractère très intéressant de ce composé qui, s'il devait être généralisé aux matériaux  $([\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x)$ , en constituerait un atout majeur pour leur utilisation dans les applications jouant sur les variations volumiques, comme les moteurs moléculaires par exemple <sup>[38]</sup>.

De plus **cette variation volumique s'accompagne d'une forte anisotropie**, en effet, alors que les paramètres de maille  $a=b$  ont une variation de longueur de l'ordre de 1%, la variation de longueur du paramètre  $c$  est, elle, d'environ 5% (**Figure II.13**). Ceci est à mettre en lien avec la structure polymérique particulière de ce composé dans laquelle l'axe  $c$  (axe des chaînes) reflète directement la contraction-élongation due à la transition de spin alors que les axes  $a$  et  $b$  reflètent uniquement l'évolution de l'arrangement cristallin.



**Figure II.13** : Comparaison entre les mailles bas spin (bleu) et haut spin (rouge) illustrant l'anisotropie de la dilatation structurale du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ .

Cette première étude structurale sur monocristal d'un complexe de type  $([\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x)$  permettant la détermination, la description et la comparaison des structures HS et BS a conduit à dégager quelques particularités de l'arrangement cristallin de ce type de matériau.

Nous nous proposons maintenant de suivre le déroulement de la transition de spin par une étude multi-structurale par diffraction X en fonction de la température et ce afin d'en comprendre les mécanismes.

### III. Evolution thermique de la structure autour de la transition de spin

Si les propriétés structurales des états BS et HS de ce matériau sont riches d'enseignements cela ne permet, en revanche, pas de caractériser le comportement structural autour de la transition de spin. Les **études multi-structurales** autour de la transition de spin permettent de dégager une grande quantité d'informations comparées à une simple étude du suivi des paramètres de maille <sup>[33]</sup>. On se propose donc de faire une étude de ce type sur le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  afin d'obtenir des informations fines sur les modifications induites par la transition de spin.

Température (K)	290	300	310	320	330	340
Etat de spin	BS	BS	BS	BS	HS	HS
a,b (Å)	19,413(3)	19,405(3)	19,407(3)	19,394(4)	19,477(4)	19,475(3)
c (Å)	7,3513(8)	7,3493(8)	7,3519(8)	7,3602(14)	7,7018(14)	7,7089(11)
Volume de maille (Å <sup>3</sup> )	2399,3(5)	2396,6(5)	2397,9(5)	2397,4(8)	2530,2(8)	2532,1(7)
Densité	1,935	1,937	1,936	1,936	1,835	1,834
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,081	1,082	1,082	1,082	1,025	1,025
$\theta_{\text{max}}$ (°)	25,99	26,37	26,36	26,33	26,35	26,35
Réflexions collectées	4936	5060	5057	5014	4678	5338
Complétude	0,995	0,994	0,993	0,994	0,992	0,994
Réflexions Uniques	1691	1758	1756	1753	1846	1849
$R_{\text{int}}$	0,0936	0,1359	0,1418	0,205	0,191	0,1922
Réflexions observées	767	867	865	785	667	634
Nombre de paramètres affinés	165	164	164	164	170	170
$R_{\text{obs}}$ ( $R_{\text{all}}$ )	0,062 (0,151)	0,093 (0,193)	0,101 (0,197)	0,137 (0,259)	0,122 (0,284)	0,111 (0,275)
$wR_{2\text{obs}}$ ( $wR_{2\text{all}}$ )	0,149 (0,192)	0,153 (0,186)	0,164 (0,194)	0,202 (0,242)	0,174 (0,224)	0,175 (0,237)
S	1,020	1,070	1,096	1,090	1,058	1,034
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e <sup>-</sup> .Å <sup>-3</sup> )	0,83	0,72	0,76	0,82	0,39	0,55
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e <sup>-</sup> .Å <sup>-3</sup> )	-0,37	-0,35	-0,43	-0,55	-0,56	-0,36

**Tableau II.5** : Données cristallographiques et indices de résolutions structurales en montée en température de 290 à 340 K pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$

### III.1. Protocole expérimental

Le travail ci-dessous a été réalisé sur le même cristal que celui utilisé pour la détermination des structures HS et BS. Le diffractomètre utilisé est le diffractomètre Nonius  $\kappa$ -CCD (Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda=0,71073$  Å). Des collectes de données ont été réalisées de 290 K à 340 K par pas de 10K à une vitesse de chauffe et de refroidissement de 100 Kelvin par heure. Un cycle thermique complet en montée puis en descente de température a été effectué afin de caractériser complètement la boucle d'hystérèse. Il en résulte la détermination de 11 structures cristallines dans le domaine [290K – 340 K]. **Les structures cristallines obtenues sont de bonne qualité** avec cependant une dégradation significative à haute température. La réversibilité de cette détérioration lorsque le matériau retourne à température ambiante indique qu'il s'agit bien d'une dégradation due à l'augmentation du désordre cristallin et non d'une dégradation physique macroscopique du cristal. Les données expérimentales et de résolutions structurales sont regroupées dans le **Tableau II.5** et le **Tableau II.6**.

Température (K)	340	330	320	310	300	290
Etat de spin	HS	HS	HS	HS	BS	BS
a,b (Å)	19,475(3)	19,456(4)	19,443(4)	19,433(3)	19,366(3)	19,357(3)
c (Å)	7,7089(11)	7,7073(12)	7,7050(12)	7,7022(10)	7,3594(9)	7,3540(9)
Volume de maille (Å <sup>3</sup> )	2532,1(7)	2526,6(8)	2522,6(8)	2518,9(7)	2390,2(5)	2386,4(5)
Densité	1,834	1,838	1,841	1,843	1,942	1,946
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,025	1,027	1,028	1,030	1,085	1,087
$\theta_{\text{max}}$ (°)	26,35	26,35	26,37	26,35	26,36	26,34
Réflexions collectées	5338	5380	5264	5345	5076	5068
Complétude	0,994	0,994	0,994	0,993	0,995	0,995
Réflexions Uniques	1849	1842	1844	1841	1755	1749
$R_{\text{int}}$	0,1922	0,2122	0,2591	0,1773	0,1476	0,1394
Réflexions observées	634	512	451	643	773	794
Nombre de paramètres affinés	170	168	170	164	164	164
$R_{\text{obs}}$ ( $R_{\text{all}}$ )	0,111 (0,275)	0,078 (0,288)	0,071 (0,296)	0,103 (0,261)	0,086 (0,207)	0,086 (0,198)
$wR_{2\text{obs}}$ ( $wR_{2\text{all}}$ )	0,175 (0,237)	0,130 (0,186)	0,155 (0,259)	0,190 (0,227)	0,1295 (0,163)	0,1253 (0,155)
S	1,034	0,947	0,939	1,043	1,030	1,047
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	0,55	0,59	0,57	0,50	0,62	0,68
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	-0,36	-0,71	-0,51	-0,51	-0,46	-0,39

**Tableau II.6** : Données cristallographiques et indices de résolutions structurales en descente en température de 340 à 290 K pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$



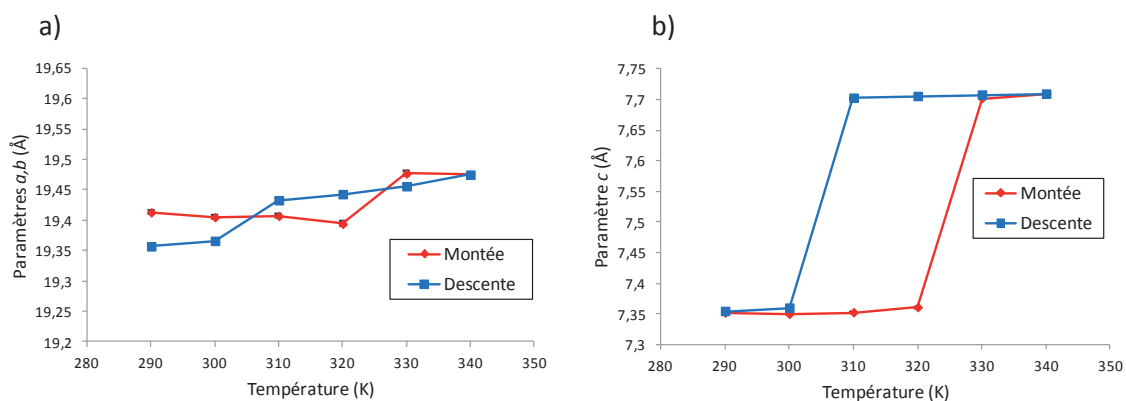
### III.2. Evolution des paramètres de maille

Le tracé des paramètres de maille lors de la chauffe et du refroidissement sont riches d'enseignements sur le comportement de ce matériau (**Figure II.14**).

Tout d'abord on a pu voir précédemment que l'évolution du paramètre  $c$  reflétait directement l'état de spin de ce matériau. En suivant ce paramètre, cela nous amène à constater que le **[Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub> possède une transition de spin abrupte avec une hystérèse relativement large** ( $T_{1/2\uparrow}\approx 325$  K,  $T_{1/2\downarrow}\approx 305$  K et  $\Delta T_{1/2}\approx 20$  K). De plus, **la transition apparaît parfaitement réversible**. Notons que le cycle d'hystérèse décrit par la grande variation du paramètre  $c$  coïncide bien avec la courbe magnétique obtenue à haute température pour le produit de synthèse (voir I.3). Cela indique que le comportement magnétique observé dans cette gamme de température est bien associé aux cristaux violets de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>.

En revanche, l'évolution du paramètre  $a$  ( $=b$ ) apparaît peu marquée et ne décrit pas clairement une hystérèse. De plus, les valeurs de ce paramètre de maille ne sont pas exactement identiques à 290 K avant et après la transition. Ainsi, le paramètre  $a$  ( $=b$ ) nous montre que, si le passage d'un état de spin à l'autre est complètement réversible, ce n'est probablement pas le cas de l'ensemble des propriétés structurales du matériau autour de la transition. Rappelons que ce paramètre traduit la distance entre chaînes voisines. S'il est logique que cette distance soit influencée par la transition de spin, il apparaît évident que d'autres paramètres interviennent sur cette distance. La différence observée entre le matériau avant et après cycle pointe l'existence d'une réorganisation structurale autour de la transition de spin. À ce propos remarquons que, dans la littérature, une évolution des propriétés de transitions de spin est souvent observée lors des premiers cycles thermiques [3][32].

Au delà de cela, le comportement structural anisotrope de ce matériau est ici clairement mis en évidence.



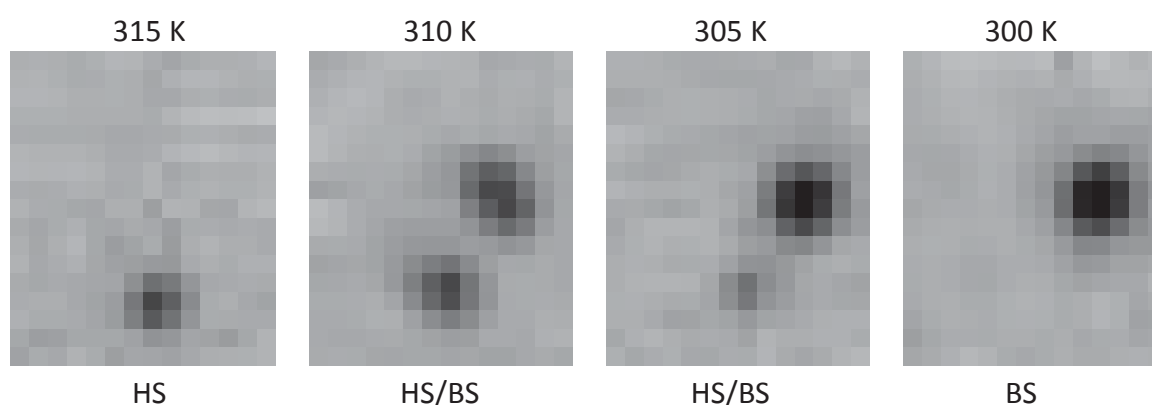
**Figure II.14 :** Evolution des paramètres de maille du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub> en fonction de la température. a) paramètres  $a, b$  traduisant la distance entre chaînes. b) Paramètre  $c$  traduisant la distance entre centres métalliques au sein d'une même chaîne.

### III.3. Mécanisme de la transition de spin

La question de la nature même du mécanisme de la transition de spin peut être tranchée grâce à l'observation des pics de Bragg lors d'une expérience par diffraction X sur monocristal<sup>[25]</sup>. En effet comme on a pu le voir dans le **Chapitre I** la conversion de spin peut se faire selon trois mécanismes distincts. Pour rappel, ces trois mécanismes sont : *i*) une transition avec formation de domaines cristallins BS et HS (transition du premier ordre) ce qui donne lieu à la coexistence des pics de Bragg correspondant aux phases BS et HS coexistant dans le cristal<sup>[25],[26]</sup>, *ii*) une transition aléatoire des centres métalliques (transition du second ordre) donnant lieu à un déplacement continu des pics de Bragg tout au long de la transition<sup>[27]</sup> et enfin *iii*) une transition avec formation d'une phase cristalline intermédiaire donnant lieu à l'apparition de pics de Bragg correspondant à cette nouvelle phase<sup>[28]</sup>.

La détermination de la nature du mécanisme de la transition a nécessité une mesure additionnelle des intensités diffractées en température. Cette mesure a été faite sur le même cristal et avec le même diffractomètre. Les mesures ont été réalisées par pas de 5K à une vitesse de 100 K avec cependant des angles de scans plus petits. Il en résulte une vitesse globale de chauffage et de refroidissement différente. Cela pourrait expliquer la différence significative de la température de transition. Cela permet néanmoins de bien visualiser le mécanisme de la transition de spin.

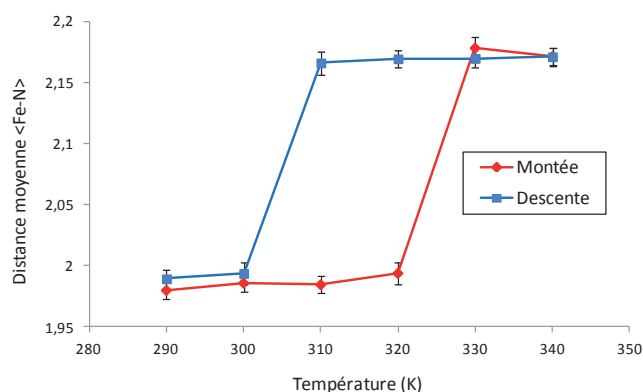
On notera ainsi que la transition de spin dans ce matériau est une transition du premier ordre. En effet, dans le cas présent, les images de diffraction faites autour de  $T_{1/2\downarrow}$  lorsqu'une partie des atomes de Fe(II) sont en BS et l'autre partie en HS montrent clairement un dédoublement des pics de diffraction traduisant la coexistence des phases BS et HS (**Figure II.15**). **Le mécanisme de transition de spin dans [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub> correspond donc à une transition du 1<sup>er</sup> ordre avec formation de domaines dans lesquels tous les complexes possèdent le même état de spin.** Notons par ailleurs que l'observation d'un dédoublement des pics de Bragg est assez rare car difficilement observable.



**Figure II.15 :** Images montrant le dédoublement d'un pic de diffraction du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub> autour de  $T_{1/2\downarrow}$  illustrant la coexistence des deux domaines cristallins.

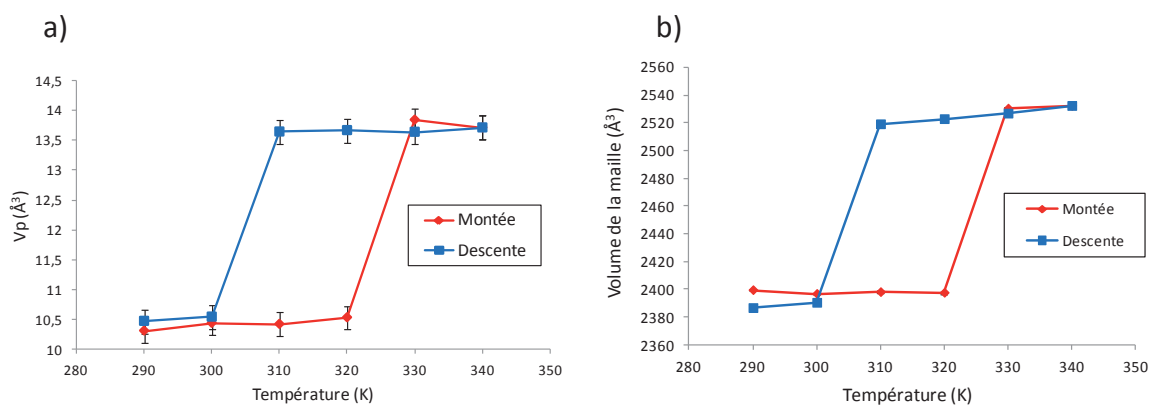
### III.4. Géométrie de l'octaèdre en cours de transition

Bien que, dans ce matériau, le paramètre  $c$  traduise directement l'état de spin, il reste intéressant de visualiser directement l'état de spin au travers de l'évolution des distances  $\langle \text{Fe-N} \rangle$ . La **figure II.16** montre que leur évolution en fonction de la température est très proche du comportement des propriétés magnétiques et la variation déjà commentée du paramètre  $c$ .



**Figure II.16** : Evolution des distances  $\langle \text{Fe-N} \rangle$  en fonction de la température du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>

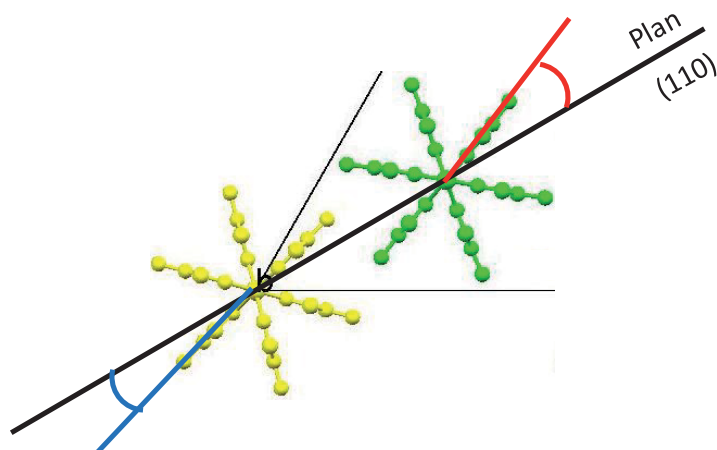
Le volume  $V_p$  de l'octaèdre de coordination est, lui aussi, directement lié à l'état de spin du matériau. Il est, ici, intéressant de comparer l'évolution de ce volume - environ 25% - avec l'évolution du volume de la maille - environ 6% - à l'intérieur de l'hystérèse thermique. **Cet écart montre l'amortissement de la dilatation de l'octaèdre par le réseau cristallin lors de la transition de spin (Figure II.17)**. En effet, en général, il est connu et bien établi que la variation volumique de la sphère de coordination est bien plus importante que la variation volumique du cristal <sup>[9][29][30]</sup>. Cette différence s'explique par l'amortissement de cette variation via une adaptation à l'échelle moléculaire (torsion de ligand, changement de coordinence...) et via la réorganisation structurale ou tout simplement la réduction des espaces intermoléculaires au sein de l'arrangement cristallin. La structure polymérique de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub> n'échappe pas à ce comportement, même si la variation volumique du matériau ( $\approx 6\%$ ) apparaît dans les valeurs hautes de ce qui est couramment rencontré dans un système moléculaire ( $\approx 1-5\%$ ).



**Figures II.17 :** Evolution du volume de l'octaèdre de coordination (a) et du volume de la maille (b) en fonction de la température du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ .

### III.5. Réorganisation structurale

Si, comme nous l'avons vu, toute réorganisation structurale est impossible selon l'axe  $c$  correspondant à l'axe des chaînes, ce n'est pas le cas suivant les autres directions correspondant à l'espace inter-chaînes. En particulier, il semble que les chaînes se réorganisent au cours de la transition de spin et, en particulier, **une rotation des chaînes autour de leurs axes** est observée. Le plan cristallographique (110) a été pris comme référence pour mesurer la rotation des chaînes. L'angle entre ce plan et le plan formé par le cycle du ligand triazole le plus proche a été mesuré pour les deux chaînes cristallographiquement indépendantes (**Figures II.18**).



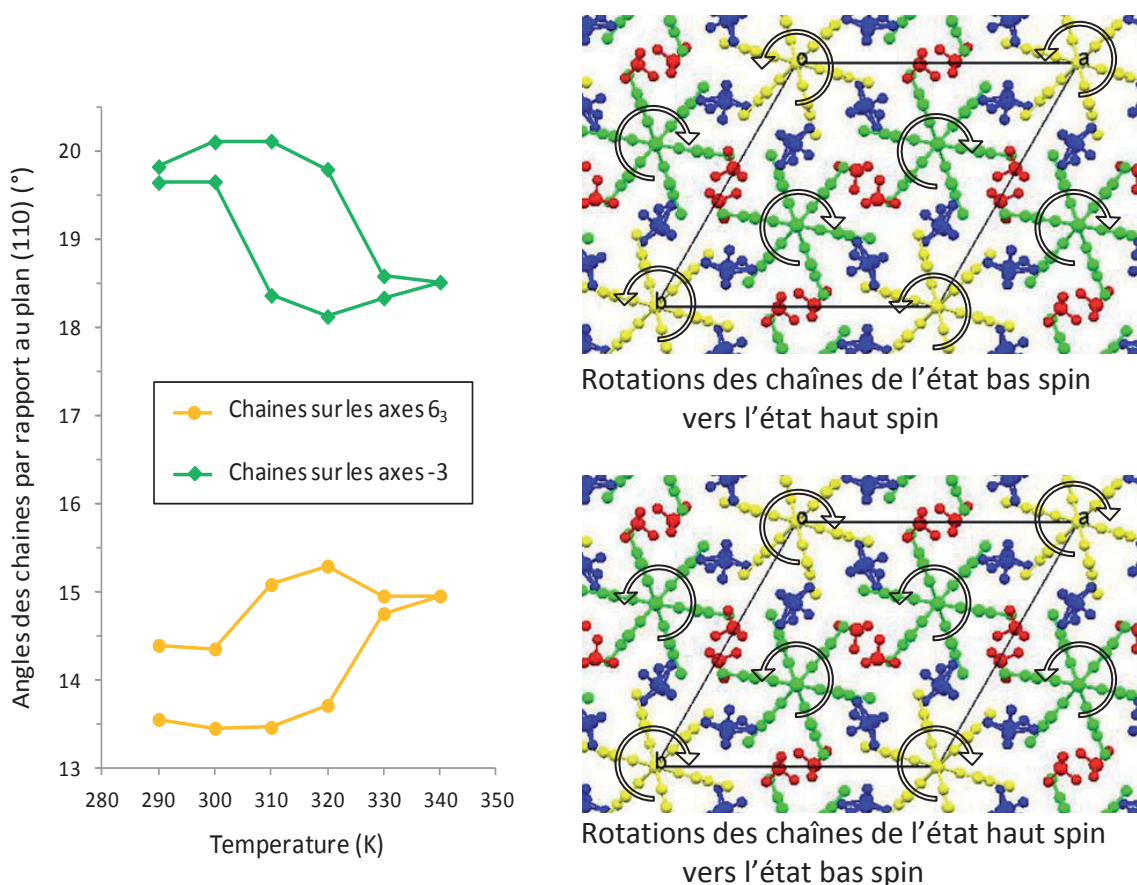
**Figures II.18 :** Angles entre le plan (110) et le plan formé par le cycle du ligand triazole le plus proche dans le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ . En bleu l'angle avec des chaînes se situant sur l'axe  $6_3$  (jaune). En rouge l'angle avec des chaînes se situant sur l'axe 3 (verte)

Tout d'abord, on constate une évolution significative de cet angle avec la température et l'état de spin indiquant une rotation des chaînes. De surcroît, l'évolution de cet angle décrit une hystérèse, ce qui indique bien le lien entre cette rotation et la transition de spin.

Par ailleurs, la rotation des deux chaînes cristallographiquement indépendantes se fait en sens opposé lors de la transition. En effet, les chaînes situées sur les axes  $6_3$  (construites à partir de Fe1) tournent dans le sens antihoraire alors que celles situées sur les axes 3 (Fe2) tournent dans le sens horaire durant le passage de l'état BS à HS. Inversement lors du retour de l'état HS à BS, les chaînes situés sur les axes  $6_3$  tournent dans le sens horaire et celles sur les axes 3 dans le sens antihoraire (**Figures II.19**). Ainsi, les chaînes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]_n$  effectuent un mouvement similaire à celui d'un engrenage associé à la transition de spin.

On remarque néanmoins que ce phénomène ne semble pas complètement réversible, notamment pour les chaînes basées sur Fe1. Une étude par diffraction X à haute résolution, si elle était possible, permettrait d'aller plus avant sur ce point.

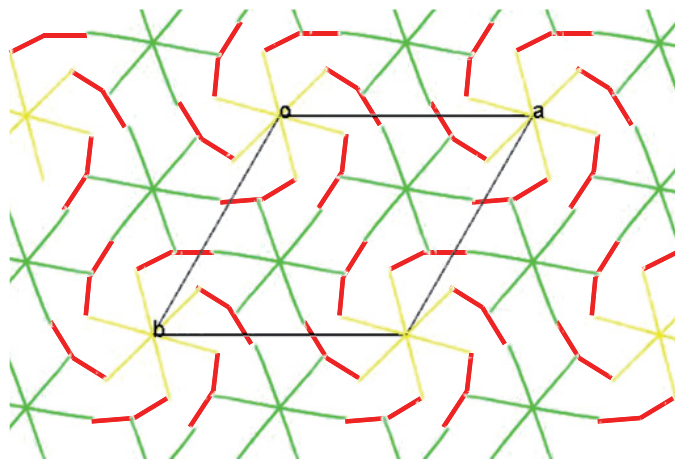
Il doit être mentionné que cette particularité de la rotation des chaînes dans un composé polymérique à transition de spin est décrite pour la première fois. Cette caractéristique, donc l'aspect général pour les matériaux de type  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x$  reste à démontrer, pourrait jouer un rôle important dans le comportement de la transition de spin, bien que ce rôle reste à définir.



**Figures II.19** : Rotation des chaînes en fonction de la température au cours d'un cycle thermique pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ . Les chaînes formées à partir de l'atome Fe1 sont représentées en jaune et celles formées à partir de l'atome Fe2 en vert. Voir texte pour la définition de l'angle.

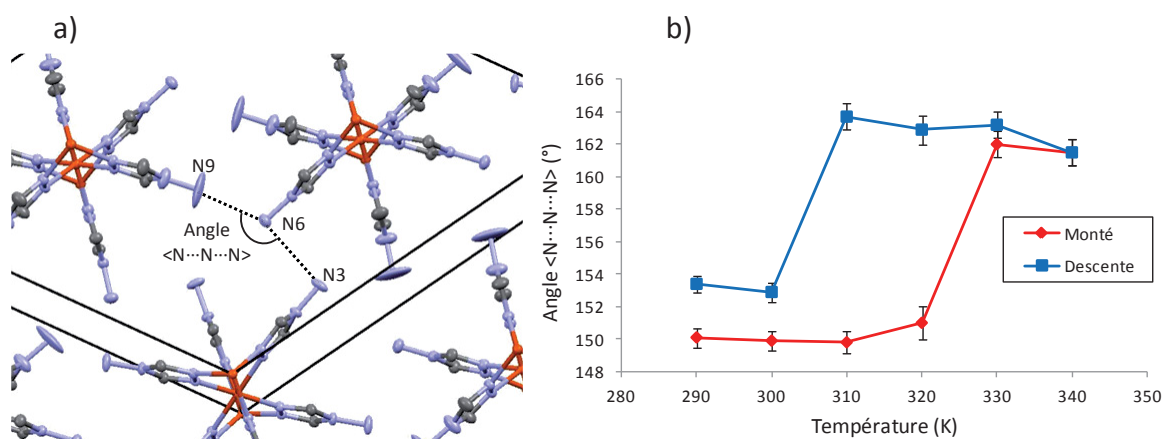
Nous avons déjà vu que les distances courtes  $\langle \text{N} \cdots \text{N} \rangle$  n'évoluent pas au cours de la transition de spin. Ce comportement est confirmé ici, malgré la rotation des chaînes. Ainsi, les différentes chaînes de la structure restent fortement liées entre elles.

Il est, également, possible de faire un parallèle entre la rotation des chaînes et les liens existants entre elles dans l'ensemble de l'empilement cristallin. En effet, les liens entre chaînes semblent former une "vrille" en particulier autour des chaînes se situant le long de l'axe  $6_3$  mais aussi, dans une moindre mesure, autour des chaînes se situant le long de l'axe 3. Ainsi, ces vrilles correspondent aux sens de rotation respectifs des deux chaînes cristallographiquement indépendantes (**Figures II.20**).



**Figures II.20** : Représentation des interactions directes entre les chaînes dans l'ensemble de l'empilement cristallin du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$

Notons qu'une conséquence de cette rotation des chaînes est l'évolution de l'angle entre les atomes d'azote des ligands participant aux interactions directes entre chaînes (**Figures II.21**). Cette variation d'angle illustre, encore une fois, une certaine irréversibilité des modifications structurales induite par la transition de spin puisque la valeur en retour de cycle semble différente de celle de départ au-delà des incertitudes. Cependant, à ce stade il est encore difficile de trancher si l'irréversibilité observée des modifications structurales est une modification définitive de la structure par la transition de spin ou s'il s'agit, par exemple, d'un effet cinétique pouvant relaxer dans le temps. Afin de répondre à cette question, une étude structurale en fonction du temps a été réalisée.



**Figures II.21** : Représentation de l'angle  $\langle \text{N} \cdots \text{N} \cdots \text{N} \rangle$  (a) et évolution de cet angle en fonction de la température (b) au sein du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ .

#### IV. Evolution temporelle de la structure sous atmosphère contrôlée

On a pu remarquer précédemment que les modifications structurales induites par la transition de spin de ce matériau ne semblaient pas complètement réversibles. On sait par ailleurs que pour certains matériaux de la famille des  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}_x$  le comportement magnétique est modifié par la transition de spin. Ainsi certains d'entre eux connaissent un décalage de leurs températures de transition<sup>[32]</sup> tandis que d'autres voient leurs propriétés magnétiques avant et après le cycle d'hystérèse différer significativement<sup>[31]</sup>. La question qui se posait alors était de savoir si ces modifications étaient dues à une détérioration définitive du matériau, s'il s'agissait plutôt d'un effet cinétique pouvant relaxer dans le temps ou si d'autres facteurs pouvaient avoir une influence sur le matériau. Nous avons donc cherché à mettre en évidence si d'autres facteurs pouvaient avoir une influence sur la structure du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ . On se propose donc ici d'étudier **l'influence d'un changement environnemental du composé** en fonction du temps passé sous atmosphère sèche à température ambiante (298 K).

Temps sous atmosphère sèche (h)	0	4	8	12	16
a,b (Å)	19,4682(6)	19,432(2)	19,4234(19)	19,418(2)	19,4109(19)
c (Å)	7,3558(3)	7,3505(7)	7,3489(6)	7,3482(7)	7,3464(6)
Volume de maille (Å <sup>3</sup> )	2414,42(14)	2403,7(4)	2401,1(4)	2399,5(4)	2397,2(4)
Densité	1,923	1,931	1,934	1,935	1,937
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,074	1,079	1,080	1,081	1,082
$\theta_{\text{max}}$ (°)	30,75	24,65	24,66	24,67	24,68
Réflexions collectées	3939	3640	3629	3636	3635
Complétude	0,995	0,745	0,742	0,743	0,742
Réflexions Uniques	2392	1110	1105	1107	1106
$R_{\text{int}}$	0,0920	0,0549	0,0532	0,0509	0,0539
Réflexions observées	898	637	648	664	665
Nombre de paramètres affinés	165	164	164	164	164
$R_{\text{obs}}$ ( $R_{\text{all}}$ )	0,070 (0,224)	0,057 (0,115)	0,054 (0,108)	0,057 (0,109)	0,060 (0,112)
$wR_{2\text{obs}}$ ( $wR_{2\text{all}}$ )	0,173 (0,232)	0,129 (0,157)	0,120 (0,145)	0,125 (0,147)	0,133 (0,157)
S	1,014	1,044	1,034	1,057	1,055
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (e <sup>-</sup> .Å <sup>-3</sup> )	1,12 / -0,58	0,79 / -0,48	0,84 / -0,39	0,80 / -0,44	0,93 / -0,44

**Tableau II.7** : Données cristallographiques  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  en fonction

#### IV.1. Protocole expérimental

L'évolution dans le temps des structures cristallines a été mise en évidence en effectuant des collectes cristallographiques complètes à température ambiante. Le même cristal que celui utilisé pour la détermination des structures HS et BS ainsi que pour l'étude structurale thermique a, une fois encore, été utilisé. Les mesures ont été effectuées sur le diffractomètre Brucker Appex II (Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ). En premier lieu, une mesure de diffraction a été faite sous air. Ensuite, le composé a été mis sous atmosphère sèche (jet d'azote) et des mesures de diffraction ont été faites en continu avec des durées de scans de quatre heures (mini-collectes), pour une durée totale de 36 h, soit 9 collectes au total. Puis, afin de mettre en évidence un éventuel effet de relaxation structurale, une mesure de diffraction du composé a, de nouveau, été faite après avoir été remis sous air durant quelques jours. Les déterminations des structures cristallines correspondant à chacune de ces mesures ont ensuite été réalisées (**Tableau II.7**).

20	24	28	32	36	Après quelques jours de retour à l'air
19,4060(18)	19,4029(18)	19,4003(19)	19,3996(19)	19,3984(17)	19,467(4)
7,3456(6)	7,3450(6)	7,3443(6)	7,3443(6)	7,3446(6)	7,3582(12)
2395,7(4)	2394,7(4)	2393,9(4)	2393,7(4)	2393,5(4)	2414,9(8)
1,938	1,939	1,939	1,940	1,940	1,923
1,083	1,083	1,084	1,084	1,084	1,074
24,6	24,6	24,6	24,6	24,6	24,68
3625	3624	3618	3620	3617	3657
0,751	0,749	0,749	0,749	0,748	0,756
1104	1101	1101	1101	1099	1129
0,0544	0,0523	0,052	0,0532	0,0502	0,0572
645	646	652	636	662	619
164	164	164	164	164	164
0,056 (0,112)	0,057 (0,110)	0,058 (0,107)	0,057 (0,112)	0,060 (0,108)	0,054 (0,121)
0,127 (0,151)	0,128 (0,152)	0,124 (0,145)	0,129 (0,153)	0,134 (0,156)	0,124 (0,154)
1,053	1,035	1,056	1,076	1,045	1,028
0,80 / -0,52	0,87 / -0,52	0,85 / -0,44	0,91 / -0,44	0,97 / -0,51	0,83 / -0,48

et indices de résolutions structurales de  
 du temps sous atmosphère contrôlée.



#### IV.2. Evolution des paramètres de maille

L'évolution des paramètres de maille sous atmosphère sèche montre que les propriétés structurales du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub> évoluent en fonction du temps dans cet environnement. En effet les paramètres de maille diminuent légèrement mais de manière significative.

Les paramètres  $a, b$  (qui illustrent les distances entre chaînes voisines) diminuent le plus fortement (Figure II.22), soit de  $\approx 0,07$  Å en 36h. Cette évolution est très proche de la différence entre le paramètre  $a$  avant et après cycle thermique observé précédemment,  $\approx 0,06$  Å (Figure II.14). Or, évidemment, toutes les expériences précédentes de diffraction X en fonction de la température avaient été faites sous atmosphère sèche (jet d'azote). Ainsi, le faible écart à la réversibilité du changement des propriétés structurales observé après un cycle thermique pourrait ne pas être lié à la conversion de spin elle-même mais à l'environnement expérimental.

La décroissance du paramètre  $c$  est, quant à elle, plus surprenante en raison du lien direct existant entre ce paramètre et l'état de spin du matériau (Figure II.23). L'amplitude de cette évolution reste, néanmoins, extrêmement faible ( $\approx 0,01$  Å en 36h) et pourrait très bien n'avoir pour origine qu'une légère déformation des ligands triazoles, par exemple.

Cette évolution des paramètres de maille conduit à une réduction du volume de la maille de l'ordre de 1% en 36h (Figure II.24). L'évolution de la structure en fonction du temps n'a été étudiée que pour une durée de 36h. Il est, de ce fait, difficile de savoir si l'évolution observée a atteint son minimum ou si ce phénomène se serait poursuivi au delà de 36h. Il peut simplement être observé, sur la base des Figure II.22-24, une certaine atténuation dans la variation des paramètres et du volume de la maille.

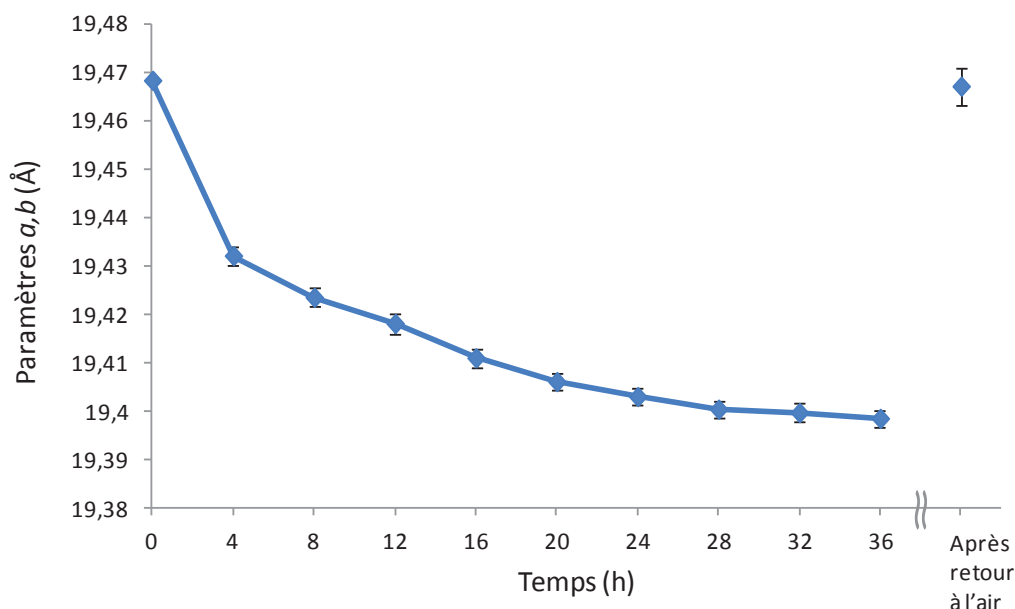
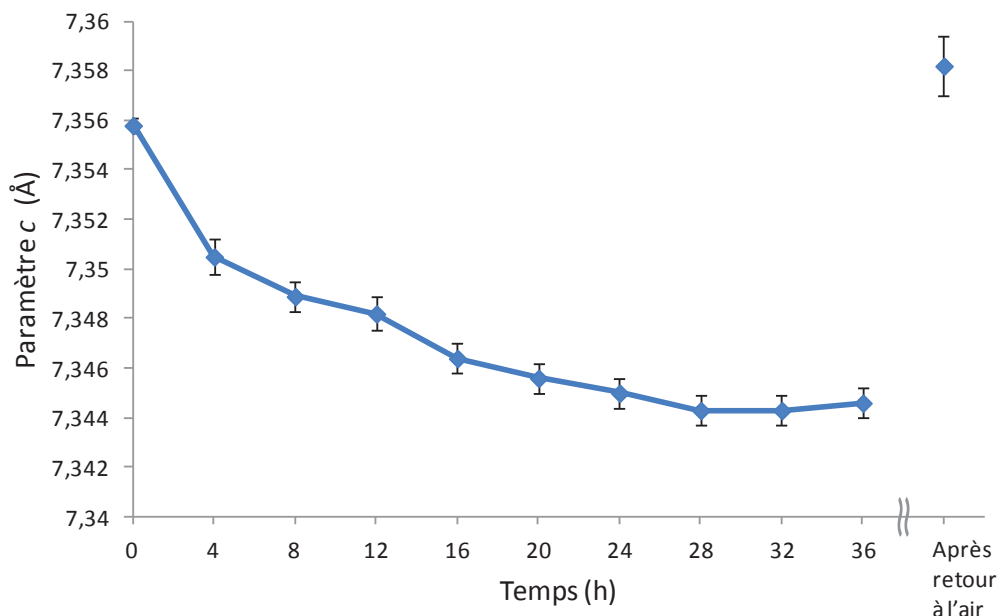
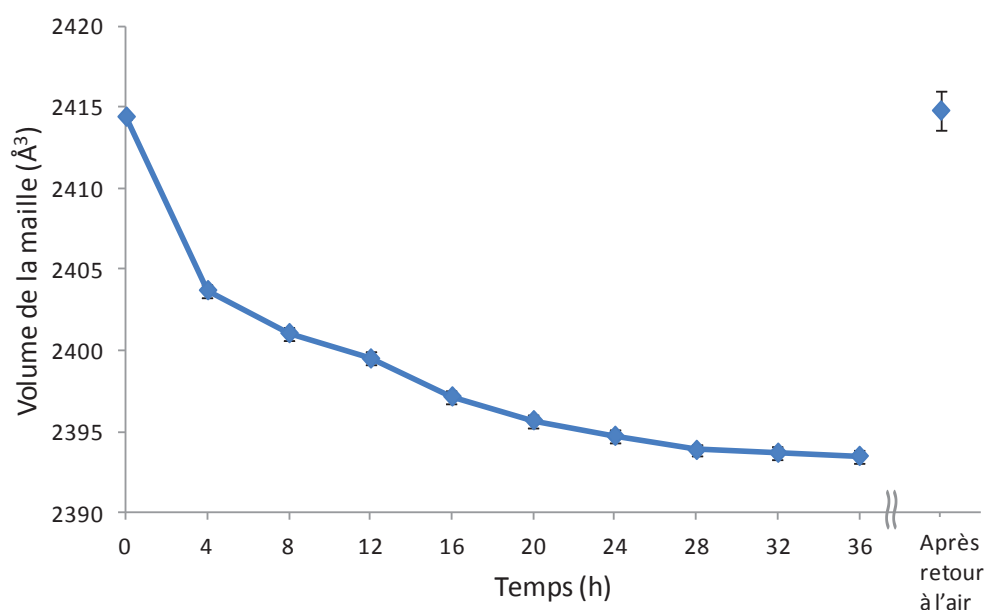


Figure II.22 : Evolution des paramètres de maille  $a, b$  en fonction du temps sous atmosphère contrôlée du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>



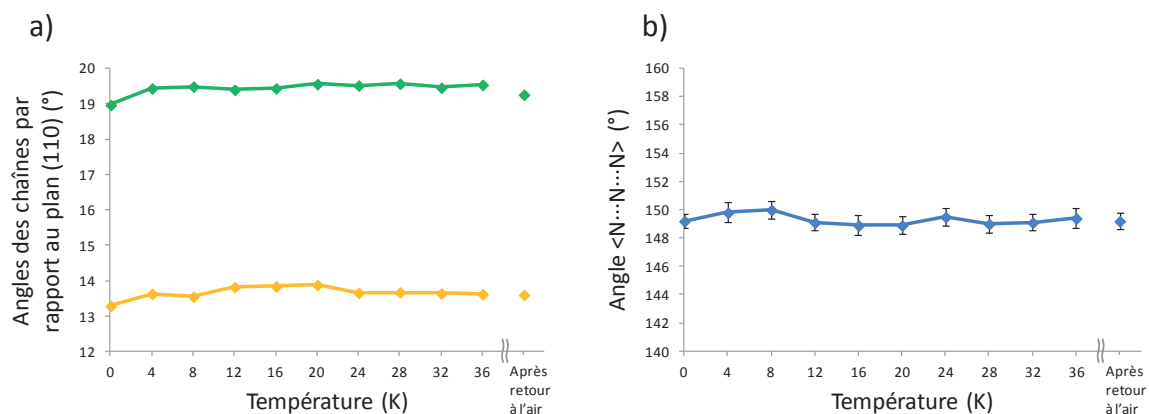
**Figure II.23 :** Evolution du paramètre de maille *c* en fonction du temps sous atmosphère contrôlée du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>



**Figure II.24 :** Evolution du volume de la maille en fonction du temps sous atmosphère contrôlée du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>

L'analyse détaillée des structures cristallines n'a pas permis de mettre en évidence une évolution significative d'autres paramètres structuraux en fonction du temps, ni de pointer la cause de cette évolution. En particulier, **aucune rotation perceptible des chaînes n'a été observée**, pas plus qu'une évolution de l'angle entre les azotes aux extrémités des ligands (**Figure II.25**). De la même façon, aucune évolution significative des contacts inter-chaînes directs, ou *via* les anions n'a pu être observée. La conséquence au niveau des positions atomiques de la faible variation des paramètres de maille avec le temps n'a donc pas pu être

clairement identifiée. Il faudrait probablement pour cela réaliser des enregistrements haute résolution. Cependant à ce jour, la qualité des cristaux ne le permet pas.



**Figure II.25** : Illustration de la non-évolution en fonction du temps sous atmosphère contrôlée du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub> à travers les mesures des angles par rapport au plan (110) des chaînes se situant sur les axes 6<sub>3</sub> (jaune) et celles se situant sur les axes 3 (vert) (a) ainsi que la mesure de l'angle <N...N...N> (b).

**Ce phénomène d'évolution structurale sous atmosphère sèche est réversible.** En effet, lorsque l'on remet le composé sous air pendant quelques jours ses paramètres de maille retrouvent leurs valeurs initiales. De plus, cette étude a été effectuée de nombreuses semaines après l'étude multi-structurale en température et sur le même cristal. On notera ici que les mesures de la rotation des chaînes et de l'angle <N...N...N> montrent que ceux-ci ont recouvré leurs valeurs initiales d'avant transition de spin. Cela amène à la conclusion que les modifications irréversibles, observées lors de l'étude multi-structurale en température, ont relaxé dans le temps. Ainsi, ces modifications ne seraient pas irréversibles mais plutôt lié à un phénomène cinétique.

L'origine de cette évolution sous atmosphère sèche pourrait logiquement être rapprochée d'un phénomène de déshydratation/hydratation de ce matériau. On se rappelle, en effet, qu'il existe des lacunes au sein de cette structure dans lesquelles des molécules d'eau pourraient s'insérer. Une autre hypothèse pourrait être la déshydratation/hydratation de la surface du cristal qui modifierait, de proche en proche, les contraintes s'exerçant dans la structure. Cependant l'explication définitive de ce phénomène – d'ampleur très faible - reste en suspens.

Néanmoins, si sa cause reste à déterminer, sa conséquence est un rapprochement perceptible des chaînes polymérique de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et donc, très probablement, une légère modification des propriétés de transition de spin du matériau en renforçant les contacts inter-sites métalliques.

## V. Conclusion

L'expérience accumulée au fil des ans en matière de synthèse chimique a, aujourd'hui, abouti à l'obtention d'un monocristal de la famille des [Fe(Rtrz)<sub>3</sub>]<sub>x</sub>. Cela a ainsi permis la première étude structurale complète d'un complexe polymérique à transition de spin incluant les structures des états BS et HS.

Les études cristallographiques effectuées montrent que le composé ainsi obtenu, le [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub>, possède une transition de spin abrupte avec une large hystérèse autour des conditions ambiantes de pression et de température. Ces premières déterminations structurales fiables ouvrent la voie à la compréhension des mécanismes particuliers de transition de spin de cette famille de composés et comblent le besoin de posséder un composé pouvant servir de référence à la compréhension du comportement de la famille des Fer-triazoles. Il a aussi été possible d'étudier non seulement le comportement structural thermique de ce composé mais également son comportement structural temporel sous atmosphère contrôlée. **L'ensemble de ce travail confirme et révèle des propriétés structurales très particulières à ce type de matériau polymérique à transition de spin.**

Résumons ci-après les caractéristiques structurales majeures du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)(SiF<sub>6</sub>)<sub>0,5</sub> obtenues dans cette étude:

- Le caractère polymérique de ce type de composés est ici confirmé. Le matériau a, en effet, une structure cristallographique basée sur des **chaînes polymériques** 1D de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Ces chaînes polymériques sont alignées selon l'axe *c* et perpendiculaires aux axes *a, b*. Les caractéristiques de ce polymère sont, en outre, en parfaite adéquation avec l'ensemble des hypothèses structurales précédemment émises sur cette famille de matériaux.

- Le comportement des sphères de coordination au sein des chaînes est classique, pour un matériau à transition de spin, tant du point de vue de l'évolution des distances <Fe-N> que de l'évolution du volume de l'octaèdre de coordination (25%). En revanche, contrairement à ce qui est observé dans les composés moléculaires à conversion de spin, **l'octaèdre de coordination est quasi parfait et ce dans les deux états de spin**. Dans ce matériau la transition de spin n'est pas associée à une distorsion de l'octaèdre.

- La forte dilatation volumique de la maille entre les états BS et HS (~6%) place **ce matériau parmi ceux ayant les plus forts coefficients de dilatation BS-HS**. Cette dilatation est, par ailleurs, fortement anisotrope puisque le paramètre *a* ne varie que d'environ 1% tandis que le paramètre *c* varie lui d'environ 5%. **Cette anisotropie de respiration du matériau est à mettre en relation avec la structure polymérique de ce composé**. En effet en raison de la faible distorsion de l'octaèdre de coordination aucune réorganisation structurale entre états BS et HS ne peut s'opérer selon l'axe *c* (axe des chaînes) tandis qu'une réorganisation structurale peut se faire selon les autres directions.

- Si au sein de cette structure, les interactions entre centres métalliques le long des chaînes polymériques apparaissent évidentes, des **interactions inter-chaînes fortes**, tant directes entre chaînes que via les sites anioniques, ont également pu être mises en évidence dans ce matériau, soulignant le caractère fortement coopératif de ce matériau.

- Les études structurales en fonction de la température montrent que ce matériau possède une transition de spin abrupte avec une hystérèse relativement large ( $T_{1/2\uparrow} \approx 325$  K,  $T_{1/2\downarrow} \approx 305$  K et  $\Delta T_{1/2} \approx 20$  K). Cette transition de spin à haute température peut paraître

surprenante comparée au composé de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dont la température de transition se situe aux alentours de 250 K. Néanmoins **la présence d'anions SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> pourrait avoir un rôle structurel significatif** qui expliquerait ces différences de comportement.

- Ces études ont également permis de mettre en évidence le mécanisme de la transition de spin à savoir une transition avec formation de domaines cristallins BS et HS coexistant au sein du cristal.

- Un aspect très particulier, unique même à ce jour, de la réorganisation structurale de ce matériau a été révélé : **une rotation des chaînes les unes par rapport aux autres au cours de la TS à la manière d'un engrenage.**

Par ailleurs, l'étude de l'influence d'un changement d'environnement (mise sous atmosphère sèche) du cristal a mis en évidence que les paramètres de mailles, donc la structure cristalline, évoluent de façon perceptible en fonction du temps dans ces conditions. Ces évolutions, réversibles, sont à mettre probablement en relation avec un phénomène d'hydratation/ déshydratation et peuvent être à l'origine d'une apparente variabilité lors des mesures des propriétés sur ce matériau.

D'autres facteurs, pouvant avoir des conséquences sur le comportement de transition de spin de ce type de composés, restent encore à déterminer, tels que des études de la fatigabilité structurale de ce matériau, par exemple. En effet, une faible irréversibilité du phénomène de transition de spin a pu être observée.

Quoiqu'il en soit, l'étude sur monocristal réalisée dans ce travail fait désormais référence. En donnant un modèle initial fiable, l'étude structurale de l'ensemble des matériaux de cette famille [Fe(Rtrz)<sub>3</sub>]A<sub>x</sub> apparaît désormais réalisable, y compris lorsqu'ils ne sont disponibles que sous la forme de poudre cristalline, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

## VI. Références

- [1] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1990**, 16, 654
- [2] V. A. Varnek, L. G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.*, **1995**, 36, 104
- [3] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Advanced Materials*, **1992**, 4, 718
- [4] O. Kahn, *Science*, **1998**, 279, 44
- [5] K. Drabent, Z. Ciunik, *Chem. Commun.*, **2001**, 1254
- [6] G. Aromi, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coordination Chemistry Reviews*, **2011**, 255, 485-546
- [7] O. Roubeau, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 15230-15244
- [8] M. M. Dîrtu, C. Neuhausen, A. D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, Y. Garcia, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5723-5736
- [9] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 97.
- [10] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4119-4142
- [11] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, and O. Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1833-1842
- [12] A. Michalowicz, J. Moscovici, J. Charton, F. Sandid, F. Benamrane and Y. Garcia, *J. Synchrotron Rad.*, **2001**, 8, 701-703
- [13] S. B. Erenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova, L. N. Mazalov, *J. Synchrotron Rad.*, **1999**, 6, 576-578
- [14] M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard and D. Chasseau, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2005**, 61, 25
- [15] C. Boilleau, N. Suaud, and N. Guihéry, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137, 224304
- [16] J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real, and O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 115-120.
- [17] A. Urakawa, W. V. Beek, M. Monrabal-Capilla, J. R. Galan-Mascaros, L. Palin, M. Milanese, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 1323.
- [18] S. Lakhroufi, P. Guionneau, M. H. Lemée-Cailleau, P. Rosa, J.-F. Létard, *Physical Review B*, **2010**, 82, 132104
- [19] J. Kusz, M. Zubko, R. B. Neder, P. Gülich, *Acta Cryst.*, **2012**, B68, 40-56
- [20] S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6795-6802
- [21] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2550-2559
- [22] M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 980-985
- [23] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2546-2551
- [24] A. E. Goeta, J. A. K. Howard, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 490-500
- [25] P. Guionneau, F. LeGac, S. Lakhroufi, A. Kaiba, D. Chasseau, J.-F. Létard, P. Négrier, D. Mondieig, J. A. K. Howard, J.-M. Léger, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2007**, 19, 326211
- [26] M. Buron-Le Cointe, J. Hébert, C. Baldé, N. Moisan, L. Toupet, P. Guionneau, J. F. Létard, E. Freysz, H. Cailleau, E. Collet, *Physical Review B*, **2012**, 85, 064114
- [27] A. Goujon, B. Gillon, A. Debede, A. Cousson, A. Gukasov, J. Jeftic, G. J. McIntyre, F. Varret, *Physical Review B*, **2006**, 73, 104413
- [28] S. Pilet, E.-E. Bendeif, S. Bonnet, H. J. Shepherd, P. Guionneau, *Physical Review B*, **2012**, 86, 064106

- [29] P. Guionneau, F. Le Gac, A. Kaiba, J. S. Costa, D. Chasseau, J.-F. Létard, *Chem. Commun.*, **2007**, 3723-3725
- [30] A. Panja, P. Guionneau, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 5068-5075
- [31] 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, 1
- [32] C. Faulmann, J. Chahine, I. Malfant, D. de Caro, B. Cormary, L. Valade, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2480
- [33] S. Lakhloufi, Investigation du mécanisme de la conversion de spin par diffraction des rayonnements (X et neutrons):nouvelles approches, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, **2013**
- [34] N. Daro, Polymères de Fe(II) à transition de spin à base de triazole : synthèse, étude des propriétés et nouvelles potentialités, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, **2013**
- [35] B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, F. Wild, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 751-757
- [36] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1-4.
- [37] G. Gallé, C. Etrillard, J. Degert, F. Guillaume, J.-F. Létard, E. Freysz, *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 102, 063302.
- [38] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1542-1550
- [39] M. M. Dîrtu, A. Rotaru, D. Gillard, J. Linares, E. Codjovi, B. Tinant, Y. Garcia, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7838-7852

Chapitre III : Apport de la diffraction sur poudre pour les matériaux moléculaires à transition de spin: étude de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$



## I. Généralités et objectifs

Il a pu être montré dans le chapitre précédent qu'il était possible d'obtenir un composé de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x$  sous la forme d'un échantillon monocristallin. Le composé ainsi obtenu,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  a ainsi permis d'aboutir à la toute première étude structurale fine et complète d'un matériau de cette famille. Cette étude peut désormais servir de référence pour la compréhension du comportement structural de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x$  et ouvre la porte à l'étude structurale de cette famille dans sa globalité.

La plupart des matériaux de cette famille reste néanmoins très difficile à cristalliser et n'existent, à l'heure actuelle, que sous la forme d'échantillon polycristallin (poudre). Les seuls monocristaux obtenus à ce jour pour cette famille de matériaux à transition de spin l'ont été dans ce travail de thèse (**Chapitre II**, **Chapitre IV** et **Chapitre V**). Les études par diffraction des rayons X sur poudre deviennent, dès lors, le seul recours à l'obtention d'informations structurales pour ces composés. Si ce type d'investigations reste une difficulté, voir un challenge, dans le monde des matériaux moléculaires, cela peut cependant présenter des avantages par rapport aux investigations sur monocristal. Par exemple, l'étude d'échantillons polycristallins ouvre la possibilité d'accéder à des informations microstructurales comme les tailles de domaines cristallins ou encore les micro-contraintes qui s'exercent sur les grains. D'ailleurs, l'accès à ce type d'informations constitue un aspect très largement inexploré dans le monde des matériaux à conversion de spin. De plus, les échantillons polycristallins sont sans doute plus proches dans la forme de ce qui pourrait potentiellement être utilisé pour des applications concrètes des propriétés de ces matériaux.

Cependant, l'obtention d'informations structurales sur poudre reste difficile et ne sera possible que sous certaines conditions. Ainsi, dans l'optique d'extraire un maximum d'informations structurales d'un composé, à partir de la diffraction sur poudre, il est indispensable que celui-ci possède une bonne qualité cristalline, aboutissant à un diffractogramme de qualité raisonnable (pics de Bragg bien définis). Cette remarque souligne l'importance du travail de cristallogénèse réalisé en amont par le chimiste. De plus, le composé devra posséder des caractéristiques structurales relativement similaires à celles du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  de façon à utiliser le savoir acquis sur ce composé pour l'étape de la résolution structurale initiale qui est particulièrement cruciale et délicate lorsque l'on travaille sur un échantillon polycristallin.

Nous nous proposons, dans cette partie, d'atteindre deux objectifs novateurs dans l'étude des matériaux à conversion de spin. Le premier objectif est, ainsi, de démontrer qu'il est possible d'étendre les investigations structurales faites sur monocristal à des investigations sur un échantillon polycristallin dans cette famille de matériaux et, effectivement, **d'être capable de résoudre les structures cristallines à partir d'échantillons polycristallins**. Sur la base de ces résultats, une description structurale et des liens entre propriétés structurales et propriétés de transition de spin seront proposés sur la base d'investigation par diffraction X en fonction de la température. Le second objectif est, quant à lui, de parvenir à l'extraction des informations structurales additionnelles permises par la diffraction X sur poudre et qui concerne **l'échelle microscopique et notamment d'accéder à une réflexion sur les tailles et morphologies des domaines cristallins et les micro-contraintes au sein d'une poudre à conversion de spin**.

### I.1. Contexte de l'étude

Le matériau que nous nous proposons d'étudier ici est le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Ce matériau a été décrit pour la première fois en 1977 par Haasnoot et al. <sup>[1]</sup>. **Il présente une transition de spin abrupte avec une hystérèse relativement large.** La transition de spin a été rapportée par Haasnoot et al. entre  $T_{1/2\downarrow}=346\text{-}349\text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow}=378\text{-}380\text{ K}$ , soit possède une hystérèse de 31 K. Les températures très élevées et la largeur de l'hystérèse thermique permettent facilement d'envisager des applications concrètes pour ce composé. En 1992, Kahn et al. <sup>[2]</sup> rapportent ainsi sa première utilisation dans un dispositif d'affichage. Ces propriétés particulières en font très probablement le composé le plus étudié parmi les composés polymériques à conversion de spin en raison de l'intérêt qu'il suscite par sa largeur d'hystérèse à haute température mais aussi par la complexité de son comportement. En effet, par exemple, en 1992, Kahn et al. <sup>[2]</sup> constate le fait que les valeurs  $T_{1/2\downarrow}$  et  $T_{1/2\uparrow}$  de ce composé dépendent de l'échantillon étudié sans pour autant identifier clairement ce qui distingue, par ailleurs, un échantillon d'un autre. La TS peut, par exemple, présenter un décalage vers les basses températures allant jusqu'à 60 K, en conservant la même largeur d'hystérèse. Ces travaux rapportent alors des températures de transition de spin de l'échantillon étudié de  $T_{1/2\downarrow}=349\text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow}=391\text{ K}$ , avec une hystérèse large de 42 K. Des travaux similaires ont également été rapportés en 1994 par Sugiyarto et al. <sup>[3]</sup>. Dans ce cas, les auteurs rapportent les propriétés magnétiques pour deux échantillons, 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  $T_{1/2\uparrow}=371\text{ K}$ .

En complément, il a été observé que ce matériau présentait une évolution de son hystérèse en fonction du nombre de cycles thermiques <sup>[2][4][5]</sup>. Les modifications observées sont un déplacement des valeurs de  $T_{1/2}$  et/ou une augmentation ou une diminution des fractions BS ou HS résiduelles dans les états HS et BS, respectivement. Ces modifications ne s'observent que sur les premiers cycles thermiques, généralement après deux ou trois une stabilisation est observée. Notons que les valeurs des  $T_{1/2}$  rapportées précédemment concernent les valeurs après stabilisation du cycle d'hystérèse. En parallèle, les analyses chimiques effectuées sur l'ensemble de ces produits montrent qu'il s'agit bien, systématiquement, du même composé de formulation  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et qu'aucune trace de molécule de solvant, ou autre inclusion n'a pu être détectée. En conséquence et en l'état, cette grande diversité de comportement thermique semble difficilement explicable. Evidemment, l'absence d'études structurales ferme la porte à toute tentative d'explication mettant en jeu une cause d'origine structurale à ces différences de températures. En effet, en l'absence de différences notables dans les analyses chimiques de ces matériaux, seules des différences structurales comme des arrangements cristallins différents, des variations de la taille des domaines cristallins ou la quantité de défauts cristallins (micro-contraintes) semblent en mesure d'apporter des pistes d'explications à la variété de comportements observés pour ce composé. L'étude présentée ici a pour objectif de donner accès à ces informations structurales inédites pour le composé  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  allant de la structure cristalline aux caractéristiques microstructurales.

Malgré l'existence de très nombreuses publications traitant du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , jusqu'au début de ce travail de thèse, aucune d'entre elles n'a permis d'aboutir à une structure cristallographique complète, définitive et fiable. Pourtant, diverses études ont été consacrées à collecter des informations structurales sur ce composé. Ainsi, dès 1977, sur la base d'une étude par spectroscopie infrarouge et UV-visible, Haasnoot et al. <sup>[1]</sup> 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 (trz-) chargés négativement, conduisant à la présence d'un seul  $\text{BF}_4^-$  pour compenser la double charge négative du fer(II). Plus tard, les études Mössbauer et les études ATD et DSC (Differential Scanning Calorimetry) du composé complètent cette vision <sup>[4]</sup>. La structure du composé proposée est celle d'un polymère linéaire, où deux atomes de fer seraient liés par deux ligands Htrz et un ligand trz<sup>-</sup> <sup>[1][2][3][4]</sup>.

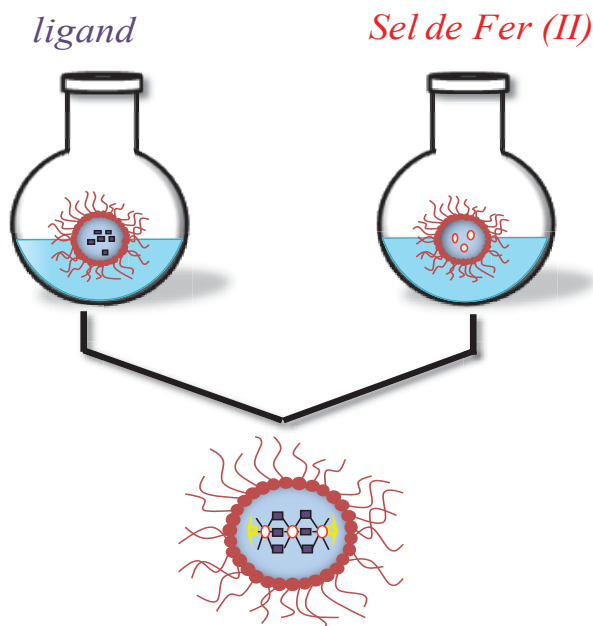
Dans l'ensemble des travaux que nous venons de décrire, il n'a jamais été rapporté l'obtention d'un monocristal permettant de déterminer la structure du complexe, laissant ainsi toujours un doute sur les hypothèses avancées. Ainsi les investigations structurales les plus abouties sur le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  ont été obtenues en premier lieu en 1995 par des mesures d'absorption des rayons X (EXAFS)<sup>[6]</sup>. Ces mesures semblaient confirmer l'environnement octaédrique du fer et permettaient ainsi d'estimer les distances Fe-N à 1,99 Å dans l'état BS et 2,16 Å dans l'état HS. De plus ces mesures semblaient également confirmer le caractère polymérique du composé et proposaient ainsi une estimation de la distance Fe-Fe au sein d'une chaîne à 3,65 Å dans l'état bas spin (cette même distance étant plus difficilement estimable dans l'état haut spin en raison de l'augmentation importante des facteurs de Debye-Waller). Cette étude suggérait également que le groupe d'espace reste inchangé quel que soit l'état de spin. Par la suite des mesures de diffusion des rayons X (WAXS)<sup>[7]</sup> sont venues compléter ces informations en suggérant que les octaèdres du fer ne présentaient pas de distorsion significative (octaèdre parfait) et ce quel que soit l'état de spin.

Enfin, plus récemment une première ébauche de structure cristallographique basée sur des données de diffraction X sur poudre a été proposée par Urakawa et al.<sup>[8]</sup>. Cette étude présentait ce composé comme étant de nature polymérique et allait également dans le sens d'une conservation de la symétrie (groupe d'espace inchangé) entre états bas spin et haut spin. Cette étude reste néanmoins sujette à caution en raison de la faible qualité cristalline de la poudre utilisée et de l'inadéquation des conditions expérimentales choisies au regard de l'objectif recherché. En conséquence, le point de départ de notre travail a nécessité inévitablement la synthèse d'une poudre, la mieux cristallisée possible, ainsi qu'un protocole expérimental de détermination structurale adéquat.

## I.2. Synthèse

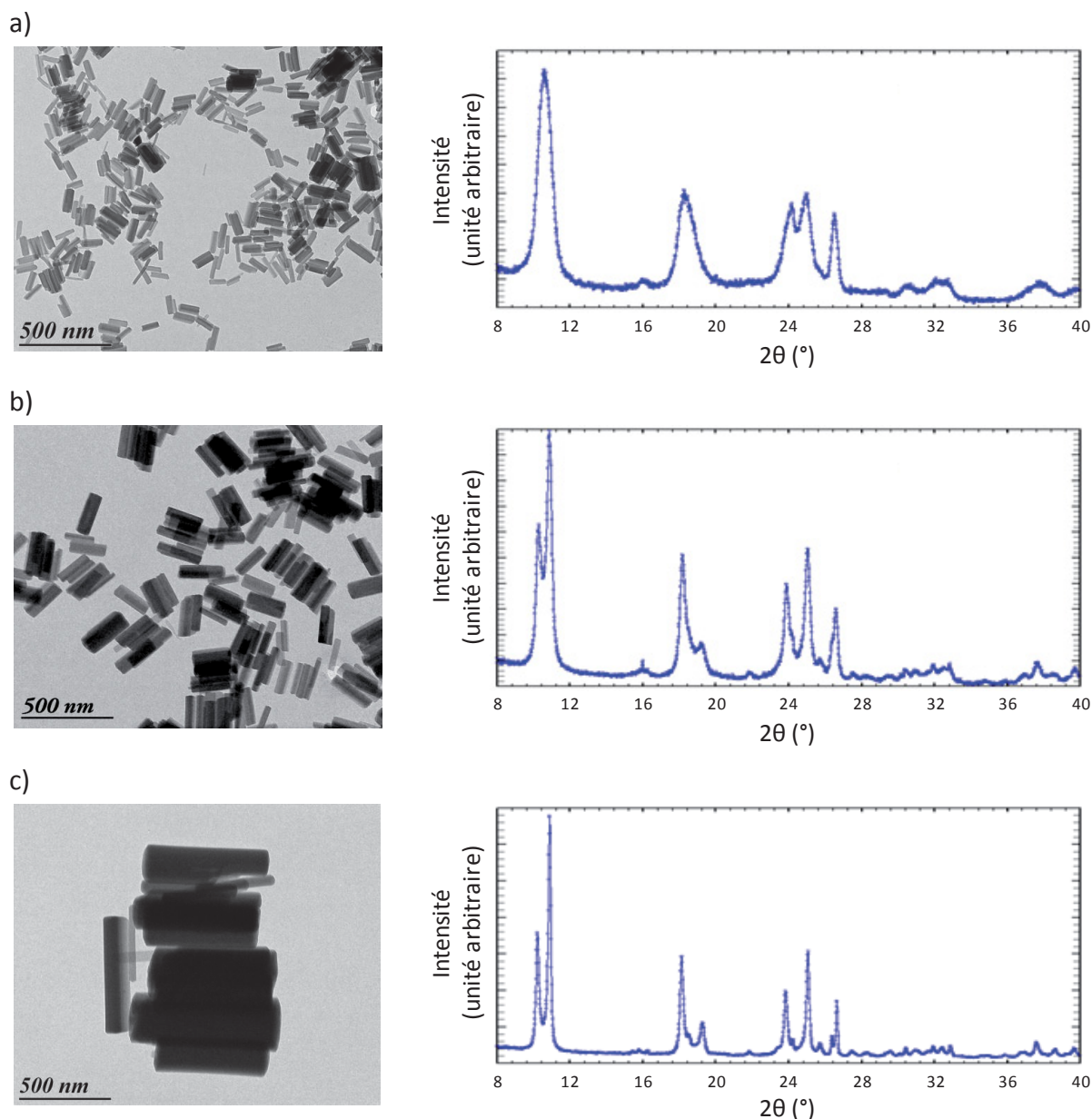
En vue d'obtenir des échantillons de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  avec une qualité cristalline suffisante pour des études structurales par diffraction sur poudre, la méthode de **synthèse par voie micellaire** a été retenue. Ce choix est le fruit de l'expérience acquise au sein du groupe Sciences Moléculaires de l'ICMCB au cours des quinze dernières années sur la synthèse des matériaux de cette famille de composé polymérique à conversion de spin. Cette méthode consiste à confiner le milieu réactionnel dans de fines gouttelettes stabilisées par l'ajout d'un tensioactif (**Figure III.1**). Cela permet ainsi de parvenir à un meilleur contrôle de la cinétique de réaction. Cette technique a été rapportée pour la première fois, pour le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , par Coronado et al. en 2007 <sup>[9]</sup>. Elle était alors utilisée dans le but de réduire les tailles de particules du composé dans le cadre du développement des nanomatériaux. Les travaux de thèse de C. Etrillard ont pu montrer qu'il était également possible d'utiliser cette méthode afin, au contraire, d'augmenter les tailles de particules de

$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  <sup>[10]</sup> ce qui dans l'objectif de gagner en pouvoir diffractant peut s'avérer un atout incontestable.



**Figure III.1** : Méthode de synthèse contrôlée de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  par voie micellaire

Sur la base de cette stratégie, il a été démontré que **l'augmentation des tailles de particules conduisait à une très nette amélioration de la qualité cristalline des poudres obtenues**. Rappelons que la qualité cristalline d'une poudre influe sur la largeur des pics de diffraction. Ainsi, moins bonne est la qualité cristalline d'un échantillon, plus large seront ses pics de diffraction et inversement meilleure sera sa qualité cristalline, plus fins seront ses pics de diffraction et donc plus aisée sera l'analyse des propriétés structurales. La **Figure III.2** illustre l'amélioration de la qualité cristalline en fonction de la taille de particules à travers les diffractogrammes de poudre (réalisés à température ambiante soit dans l'état bas spin). À titre d'exemple, ce qui pourrait être pris pour un seul pic de diffraction autour de  $10^\circ$  ( $2\theta$ ) dans un échantillon présentant des petites tailles de particules se révèle en réalité correspondre à deux pics de diffraction pour des grandes tailles de particules. La recherche de pics de diffraction fins et déconvolués représente bien sûr l'une des préoccupations habituelles de quiconque travaille sur des échantillons polycristallins.

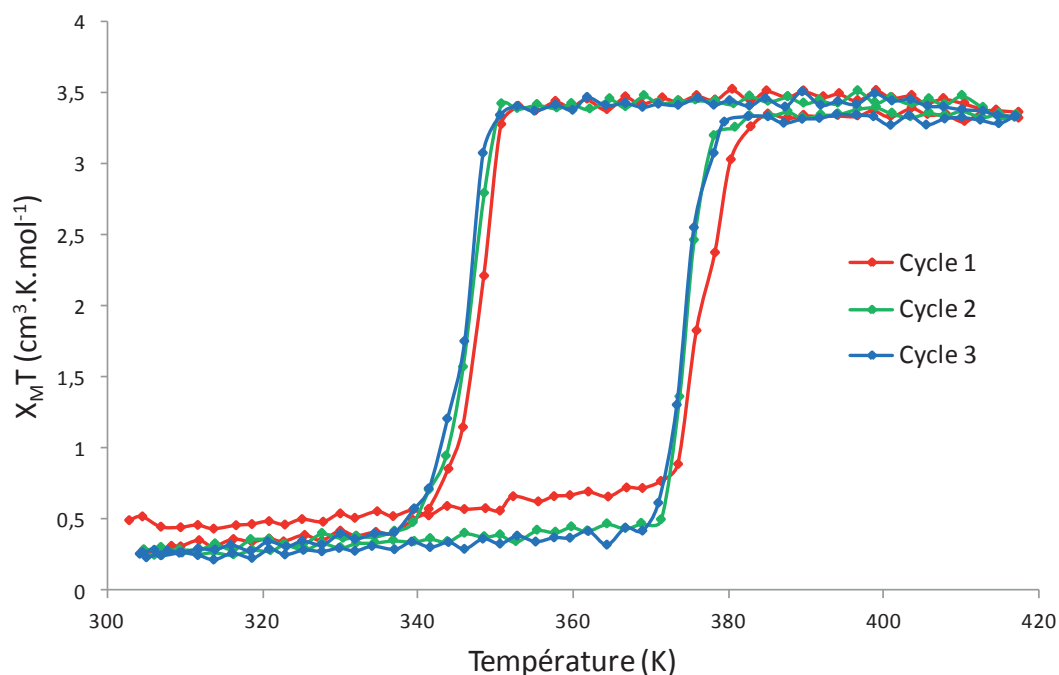


**Figure III.2** : Clichés MET et diffractogrammes de poudre correspondant pour des tailles de particules de 100 nm (a), 200 nm (b) et 500 nm (c) du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  <sup>[10]</sup>.

La possibilité d'obtenir des échantillons de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  d'une bonne qualité cristalline permet ainsi de répondre à l'un des prérequis pouvant mener à une étude structurale fiable de ce composé par diffraction X sur poudre. Deux échantillons de poudre de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  ont ainsi été sélectionnés pour leur très grande qualité cristalline. (refs. internes: JFCE163, JFCE204) et seront au centre de la majeure partie des études structurales de ce chapitre.

### I.3. Mesures magnétiques

Comme nous l'avons vu, le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  peut présenter une transition de spin variant d'un échantillon à l'autre mais également, connaître des variations en fonction du nombre de cycles. Le comportement magnétique de l'échantillon précédemment sélectionné a ainsi été caractérisé à l'aide d'un susceptomètre magnétique (appareil fonctionnant selon le principe d'une balance de Faraday) lors de trois cycles d'hystérèses successifs et en couvrant une gamme de température allant de 300 K à 420 K (**Figure III.3**). Ce composé présente, bien sûr, les caractéristiques générales attendues pour  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Cette étude montre aussi qu'il possède une boucle d'hystérèse légèrement différente lors du premier cycle par rapport aux cycles suivants. En particulier, les températures de transition sont faiblement déplacées vers les basses températures après le premier cycle ( $\approx -2\text{K}$ ) et il semble que la fraction HS résiduelle à l'état BS soit moins importante après ce premier cycle. **Les températures de la transition de spin des cycles stabilisés sont alors  $T_{1/2\downarrow}=346\text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow}=375\text{ K}$  avec une hystérèse de 29 K.**



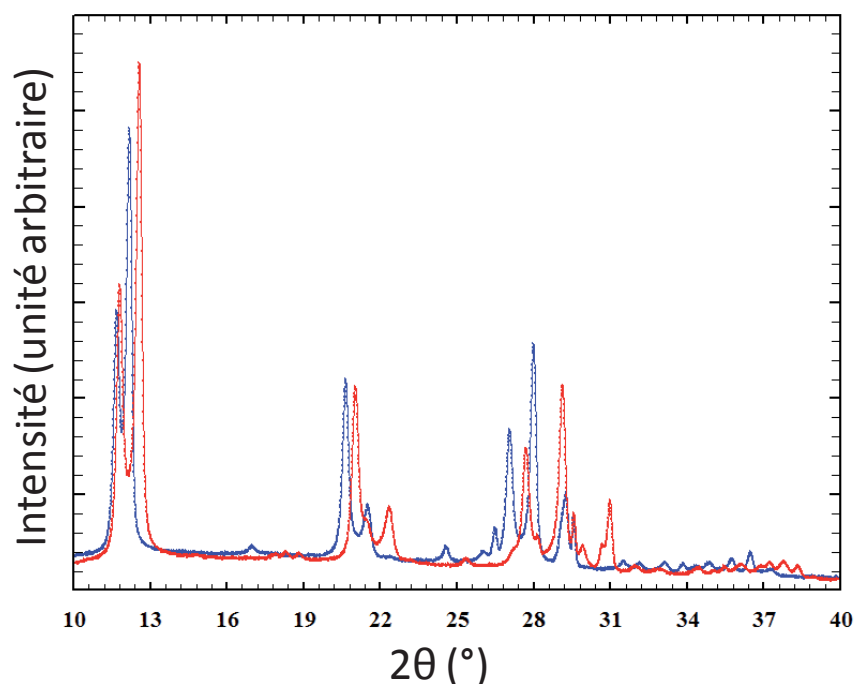
**Figure III.3 :** Mesures magnétiques de trois cycles d'hystérèse en fonction de la température de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . (ref. interne JFCE204)

## II. Propriétés structurales du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Fort de posséder un échantillon de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  d'une très bonne qualité cristalline et dont les températures de transition sont bien définies, les investigations structurales par diffraction X sur poudre peuvent débuter. Le premier objectif de cette caractérisation structurale sera ainsi de parvenir à déterminer la structure cristalline de ce composé dans ses deux états de spin.

### II.1. Protocole et résultats expérimentaux

Un échantillon de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  défini précédemment et sélectionné pour sa qualité cristalline (ref. interne: JFCE163), a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Co-K $\alpha$ , filtre  $\beta$  : Fe, Détecteur : X'Celerator) équipé d'un four Anton Paar HTK1200 avec un porte échantillon d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Les diffractogrammes du composé dans les états BS et HS ont été mesurés, respectivement, à 300 K et 420 K sous flux d'azote et sur un domaine angulaire de  $10^\circ$  à  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $1,2^\circ$  par heure. Les diffractogrammes ainsi mesurés sont présentés sur la **Figure III.4**.



**Figure III.4** : Diffractogrammes du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  dans les états BS à 300 K (rouge) et HS à 420 K (bleu) (ref. interne: JFCE163)

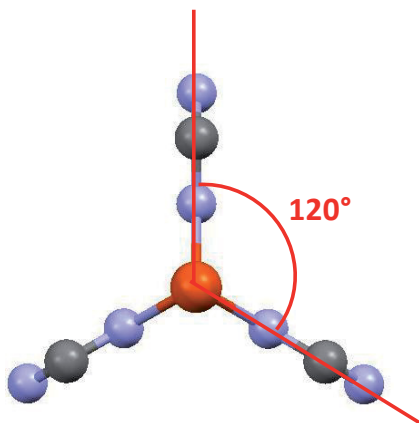
Les positions des pics de Bragg ont été déterminées manuellement à l'aide du logiciel "WinPLOTR". Suite à quoi des solutions de paramètres de mailles et de groupes d'espaces permettant une indexation des pics ont été obtenues, à l'aide des logiciels "DICVOL06" et "CheckGroup" respectivement. L'affinement de profil a permis ensuite de dégager la meilleure solution pour chacun des deux états de spin. Il a ainsi été constaté que le composé cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pnma$ , et ce, dans les deux états de spin.

Notons que ce groupe d'espace diffère de celui obtenu et publié lors de la première ébauche de résolution structurale obtenu pour ce composé <sup>[8]</sup>. Le groupe d'espace

orthorhombique Cmc<sub>m</sub> avait alors été obtenu pour les deux états de spin. Il avait cependant été défini à partir de mesures effectuées sur une poudre de mauvaise qualité cristalline ne permettant pas d'observer l'ensemble des pics de Bragg révélés par les mesures effectuées dans le présent travail. Cette absence d'information avait conduit les auteurs à surestimer la symétrie cristalline de ce matériau. Par contre, les paramètres de mailles, obtenus ici, se révèlent proches de ceux obtenus par Urakawa et al.<sup>[8]</sup> (**Tableau III.1**).

Compte tenu du faible nombre de réflexions observées, inhérent aux données de diffraction sur poudre il a été nécessaire, lors de l'étape de la résolution structurale, de contraindre de nombreux paramètres, comme il est habituel de le faire pour ce type d'expérimentation. Ainsi, l'ensemble des longueurs et angles intramoléculaires ont été initialement définis en accord avec les valeurs disponibles dans la base de données structurales Cambridge Structural Data, CSD. L'anion  $\text{BF}_4^-$  a été défini comme un tétraèdre parfait avec des valeurs de 1,363 Å et 109,47° pour les distances B-F et les angles F-B-F respectivement. Chacun des ligands Htrz a été défini avec des valeurs de 1,3787 Å, 1,325 Å, 1,3496 Å pour les liaisons N-N, N-C (avec l'atome N lié au Fer) et C-N, respectivement ainsi que des valeurs de 105.1°, 114.85° et 100.1° pour les angles de N-N-C, N-C-N et C-N-C, respectivement.

Pour construire la structure cristalline, les différents éléments ont ensuite été placés dans la maille sur la base de l'hypothèse structurale obtenue par Urakawa et al.<sup>[8]</sup> mais de manière à correspondre au nouveau groupe d'espace Pnma. Ainsi, un demi-anion de  $\text{BF}_4^-$  (en raison de sa position sur plan miroir) est défini comme un bloc rigide. L'atome de fer est, lui, placé en position fixe en raison de sa présence sur un centre d'inversion. Enfin, un ensemble de trois demi ligands (en raison de leur présence sur un plan miroir) est défini comme un seul bloc rigide. Et ce, de manière à respecter les caractéristiques de l'environnement du fer déduit des mesures précédentes d'EXAFS<sup>[6]</sup>, de WAXS<sup>[7]</sup> et de diffraction sur monocristal (**Chapitre II**) à savoir, un octaèdre quasi parfait avec des distances Fe-N de 1,977 Å pour l'état bas spin et 2,192 Å pour l'état haut spin. Les ligands sont donc fixés à une distance les uns des autres qui correspond à ces distances Fe-N et à un angle de 120° les uns des autres (**Figure III.5**) pour parvenir à l'octaèdre parfait autour du fer. Au final cela permet d'obtenir un monomère de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ . Notons, qu'à ce stade, rien ne permettait de faire la distinction entre un  $\text{trz}^-$  et un Htrz. Au final le nombre total de degrés de liberté ainsi obtenu est de quatre : deux translations le long des axes *a* et *c* pour le  $\text{BF}_4^-$  et deux rotations autour de *b* une pour le  $\text{BF}_4^-$  et une pour le monomère de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ .



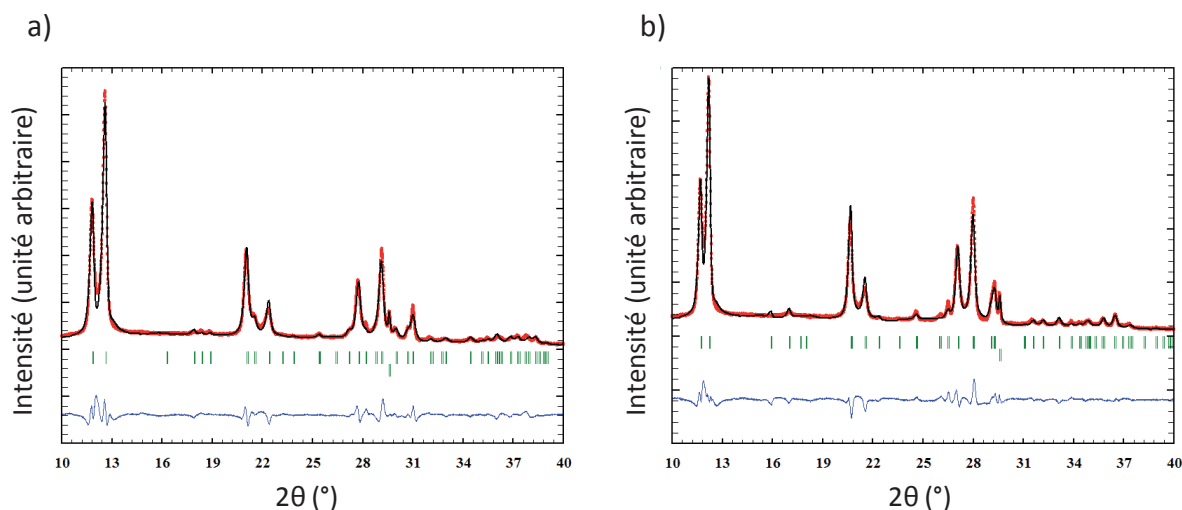
**Figure III.5** : Représentation de l'angle fixé entre les ligands Htrz (les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés)



La structure peut, ensuite, être affinée selon la méthode Rietveld <sup>[16]</sup>. Les paramètres ainsi affinés sont donc les trois paramètres de la maille orthorhombique, les quatre paramètres structuraux, précédemment définis, auxquels viennent s'ajouter le facteur de Debye-Waller global, le facteur d'échelle, le décalage expérimental du zéro, les points définissant le bruit de fond expérimental et les paramètres d'élargissement des pics de Bragg. Ces derniers sont traités en déduisant la contribution instrumentale de l'élargissement des pics. L'hypothèse prise pour traiter l'élargissement des pics de Bragg est que la taille des domaines cristallins contribue uniquement à un élargissement lorentzien des pics et que les micro-contraintes structurales contribuent uniquement à un élargissement gaussien des pics. Cette hypothèse est couramment admise en résolution structurale sur poudre <sup>[17]</sup>. Grâce à cela une estimation de la taille des domaines cristallins et des micro-contraintes structurales peut être obtenue.

Après un premier affinement avec le monomère constitué uniquement de ligands Htrz  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ , la conformation adoptée par les chaînes permet de déduire, pour des raisons d'encombrement stérique, la position du ligand de  $\text{trz}^-$ . L'hydrogène excédentaire est, à partir de ce moment, supprimé et la structure ré-affinée avec le monomère de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$ . **Les structures des états bas spin et haut spin de ce composé ont donc pu être obtenues.** La qualité finale des structures obtenues, illustrée par la bonne correspondance entre les diffractogrammes théoriques et expérimentaux (**Figures III.6**) et les indices de résolution structurales (**Tableau III.1**), se révèle très bonne.

**Incidentement, la convergence de l'affinement valide à *posteriori* les hypothèses structurales réalisées ci-dessus, notamment, celles concernant l'environnement des centres métalliques de fer.** L'hypothèse d'un octaèdre de coordination non distordu dans les deux états de spin est ainsi validée. Par contre, la géométrie de l'octaèdre de coordination dans ce composé ne pourra pas être commentée par la suite puisque les distances Fe-N et angles N-Fe-N ont été fixés.



**Figures III.6 :** Diffractogrammes expérimentaux (cercles rouges) et calculés (ligne noire) et différence (ligne bleue) pour  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  dans les états BS à 300 K (a) et HS à 420 K (b) avec en traits verts les positions des pics de Bragg. Le pic de diffraction additionnel autour de  $29,5^\circ$  est dû à la diffraction du porte-échantillon en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

	Bas Spin	Haut Spin
Température (K)	300	420
Formule chimique	$\text{FeN}_9\text{C}_6\text{H}_8\text{BF}_4$	
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	348,84	
Système cristallin	Orthorhombique	
Groupe d'espace	Pnma	
$Z_{\text{groupe d'espace}}$	8	
$Z_{\text{formule}}$	4	
a (Å)	17,3100(9)	17,5134(8)
b (Å)	7,3495(4)	7,8092(4)
c (Å)	9,2149(5)	9,5732(5)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1172,3(1)	1309,3(1)
Densité	1,977	1,770
Rwp (%)	5,01	4,31
Rp (%)	3,45	3,04
$B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )	13,48(2)	22,76(2)
Nombre de réflexions	44	47
Nombre total de paramètres affinés	22	22

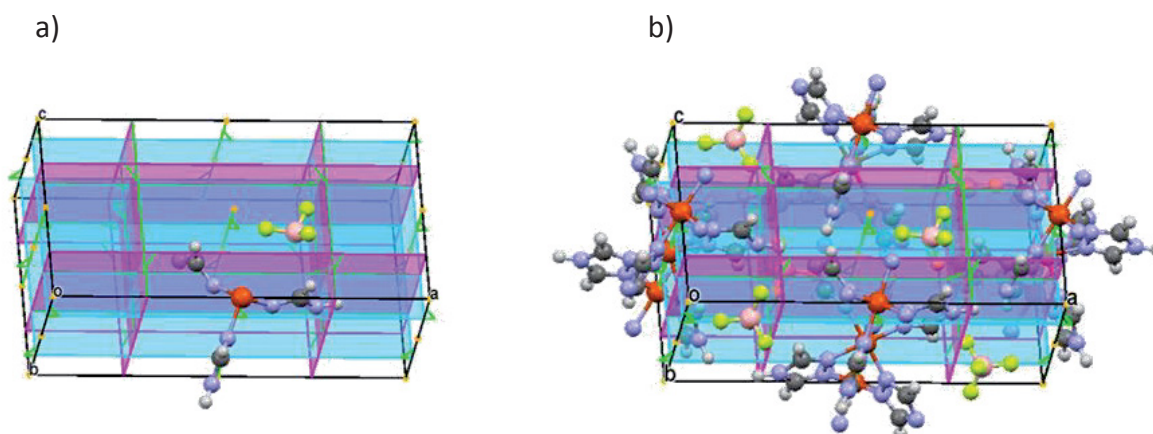
**Tableau III.1** : Données cristallographiques et indices de résolution structurale des états bas spin et haut spin du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Malgré la qualité très satisfaisante des résolutions structurales, notons tout de même quelques imperfections dans la correspondance entre les diffractogrammes calculés et expérimentaux. Nous démontrerons par la suite qu'avec des mesures plus poussées des diffractogrammes et surtout des modèles plus complexes de contribution de tailles de domaines et de micro-contraintes, il devient possible de corriger ces défauts. Retenons ici que ces imperfections sont dues à des caractéristiques intrinsèques du matériau et peuvent expliquer les valeurs apparemment incorrectes des facteurs de Debye-Waller ( $B_{\text{iso}}$ ) obtenus et décrits ci-dessus (**annexe 2**). On ne retiendra donc, dans un premier temps, que la cohérence de l'évolution relative de ces derniers et non leur valeur absolue.

## II.2. Description structurale des états Bas Spin et Haut Spin

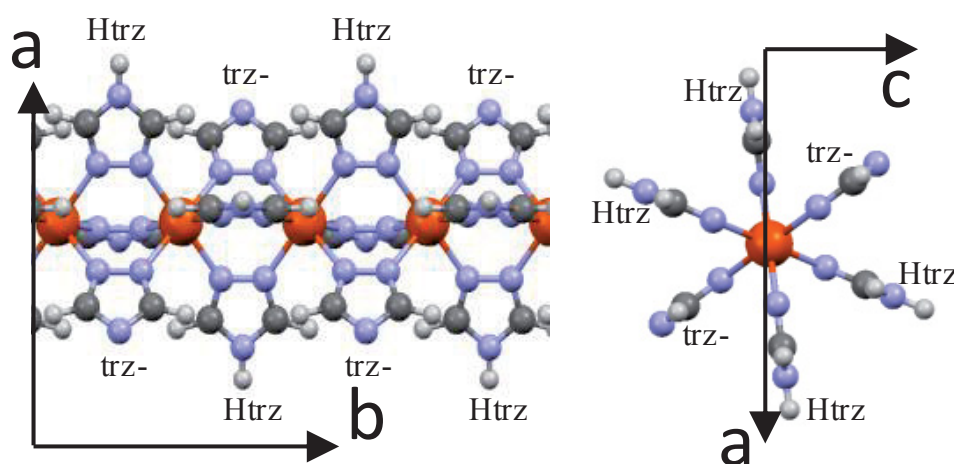
### II.2.1. Description générale

Le composé  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  cristallise donc dans le groupe d'espace orthorhombique **Pnma**. De la même manière que pour le composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  (**Chapitre II**), le **groupe d'espace et l'arrangement cristallin sont conservés quel que soit l'état de spin**. Cette caractéristique permet une description générale unique de la structure pour les deux états de spin. La structure cristalline est basée sur une unité asymétrique contenant  $\frac{1}{2}$  entité de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . En effet, les deux ligands Htrz, le ligand  $\text{trz}^-$  et l'anion  $\text{BF}_4^-$  se situent sur un plan miroir tandis que l'atome de fer se situe, lui, sur un centre d'inversion. L'application des symétries propres au groupe d'espace Pnma permet d'arriver à la structure complète (**Figures III.7**).



**Figures III.7 :** Représentation de la maille cristalline de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  avec les opérations de symétries (centre d'inversion en orange, axes  $2_1$  en vert, plan miroir en bleu et plan de glissement en violet) : (a) unité asymétrique et (b) l'ensemble des chaînes de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$  et des sites anioniques de  $\text{BF}_4^-$ .

Les centres métalliques Fe(II) sont alignés le long de l'axe  $b$ . Les atomes Fe(II) sont reliés entre eux par les ligands de Htrz et  $\text{trz}^-$  conduisant à des chaînes infinies de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$  le long de cet axe. De la même manière que pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ , l'enchaînement du motif de répétition se fait de façon alternée puisque les positions des ligands sont inversées d'un motif de répétition à un autre (**Figure III.8**). Par symétrie, l'ensemble des chaînes constituant l'empilement cristallin sont identiques. La structure est complétée par l'anion  $\text{BF}_4^-$  qui vient équilibrer les charges et permet d'aboutir à la formule générale  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .



**Figure III.8 :** Représentation d'une chaîne de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$  le long de l'axe  $b$  et perpendiculaire à cet axe.

Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'**aucune molécule d'eau n'a été trouvée au sein de la structure cristalline** et qu'il n'existe aucune cavité susceptible d'accueillir une telle molécule au sein de l'arrangement cristallin. Or, la large hystérèse du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  est

parfois attribuée à la coopérativité induite par des molécules d'eau <sup>[3],[10]</sup>. Cette tentative d'explication semble donc invalidée par l'étude présente.

### II.2.2. Chaînes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$

L'agencement structural des **chaînes de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$**  pour  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  est similaire à celui des chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ . Si l'on considère que les liaisons moléculaires sont rigides, aucune possibilité de réarrangement structural entre état bas spin et haut spin n'est possible le long de l'axe des chaînes. De ce fait, **le paramètre de maille correspondant à l'axe des chaînes reflète directement l'état de spin du matériau** (axe *c* pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ ; axe *b* pour le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ). **Il s'agit certainement d'une caractéristique générale de ce type de matériau.** Notons que cette propriété peut s'avérer pratique pour sonder l'état de spin par une simple mesure de maille cristalline ne nécessitant pas une détermination structurale complète.

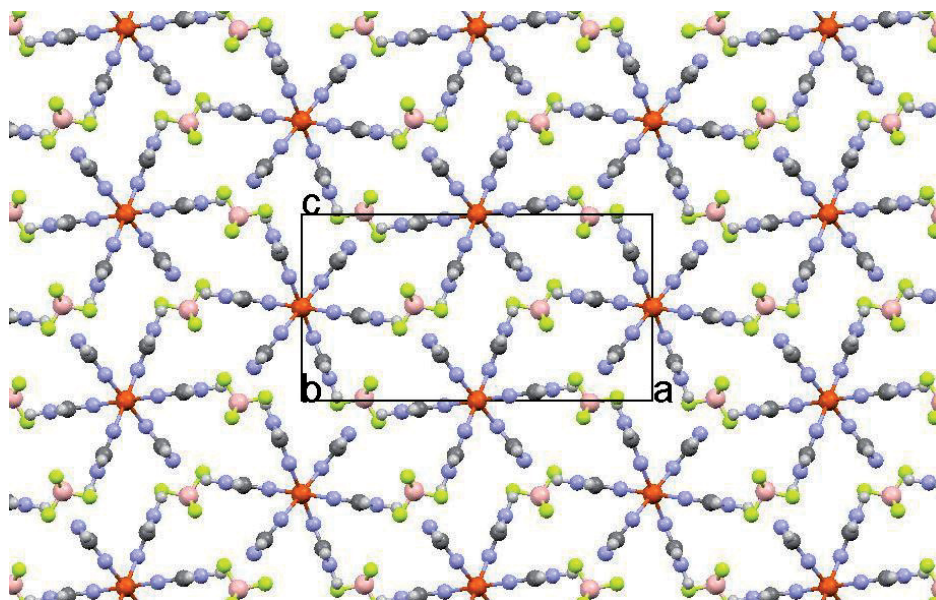
Cette propriété permet également de déduire directement du paramètre de maille la distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe (Fe-(N=N)-Fe) via la relation  $(\text{Fe-Fe})=b/2$ . Pour  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  cette distance est donc de  $(\text{Fe-Fe})= 3,6748(2)$  Å en HS et  $3,9046(2)$  Å dans l'état BS. Notons d'ailleurs que cette distance correspond bien à l'estimation qui en avait été faite initialement par les analyses EXAFS, soit  $3,65$  Å pour l'état BS. Les analyses EXAFS n'avaient pas permis d'estimer cette distance pour l'état HS <sup>[6]</sup>.

### II.2.3. Interactions directes entre chaînes

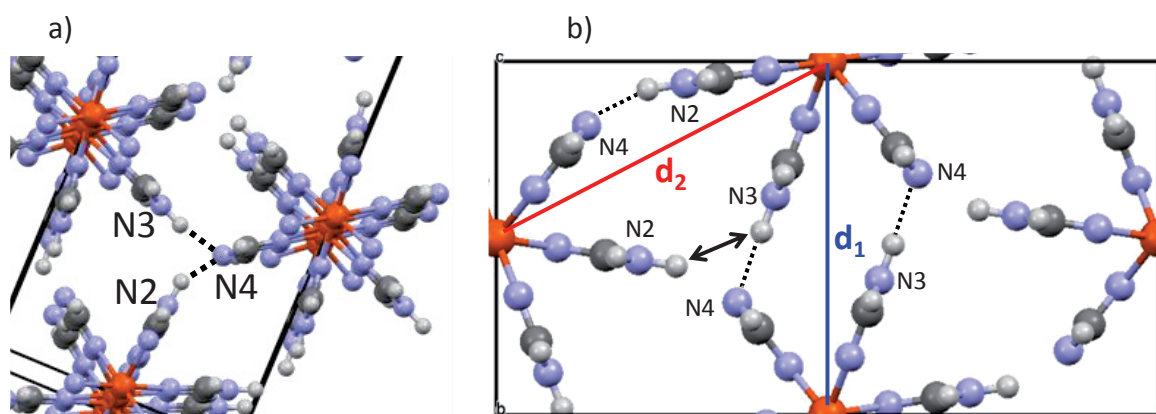
**La distinction entre ligands Htrz et  $\text{trz}^-$**  au sein de l'arrangement cristallin constitue indiscutablement un succès de la présente résolution structurale. Elle permet de faire une analyse des interactions inter-chaînes au sein du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Chaque chaîne de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$  est entourée de six chaînes cristallographiquement identiques par symétrie (**Figure III.9**).

Les **interactions inter-chaînes** entre celles-ci se font ici via des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont mises en évidence par les distances courtes existant entre les ligands Htrz et  $\text{trz}^-$  (**Figure III.10.a, Tableau III.2**). Ainsi, les distances entre atomes d'hydrogène et atomes d'azote se révèlent très inférieures à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes ( $2,75$  Å). Parmi les six chaînes entourant chaque chaîne, deux se situent à une distance Fe...Fe notée  $d_1$  tandis que les quatre autres se situent à une distance Fe...Fe notée  $d_2$  (**Figure III.10.b**). La distance  $d_1$  est bien plus courte ( $9,2149(5)$  Å en BS et  $9,5732(5)$  Å en HS) que la distance  $d_2$  ( $9,8050(4)$  Å en BS et  $9,9795(4)$  Å en HS). Cet écart peut facilement s'expliquer par une différence de nature entre les interactions inter-chaînes suivant  $d_1$  ou  $d_2$ . En effet, les interactions inter-chaînes suivant  $d_1$  résultent des deux liaisons hydrogène de type N-H...N, liant fortement les chaînes entre elles, tandis que les interactions suivant  $d_2$  résultent d'une combinaison d'une liaison de type N-H...N et d'une répulsion entre deux atomes d'hydrogènes (**Figure III.10.b, Tableau III.2**). D'ailleurs, la distance N3...N4 semble se raccourcir dans l'état HS par rapport à l'état BS tandis que la distance N2...N4 semble, elle, se rallonger. Cela semble logique compte tenu du fait que l'interaction hydrogène N3-H...N4 se situe selon la direction résultant de deux interactions hydrogènes  $d_1$  et que l'interaction hydrogène N2-H...N4 se situe, elle, le long de la direction résultant d'une combinaison de

liaison hydrogène et d'une répulsion d'hydrogènes  $d_2$ . Par ailleurs, les distances inter-chaînes  $d_1$  et  $d_2$  augmentent fortement de BS à HS  $\approx 4\%$  pour  $d_1$  et  $\approx 2\%$  pour  $d_2$ . Tout ceci traduit **la complexité du réarrangement structural à la transition de spin** qui conduit d'ailleurs, comme nous le verrons ci-après (III.3) à une rotation des chaînes.



**Figure III.9** : Représentation de l'empilement cristallin de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$   
vu selon l'axe  $b$



**Figures III.10** : Représentation des interactions directes entre les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  montrant les liaisons hydrogène entre  $\text{trz}^-$  et  $\text{Htrz}$  (a) et les distances inter-chaînes  $\text{Fe-Fe}$   $d_1$  (bleue) et  $d_2$  (rouge) résultant des liaisons hydrogène (lignes pointillées) et de la répulsion entre atomes d'hydrogène (flèche) (b)

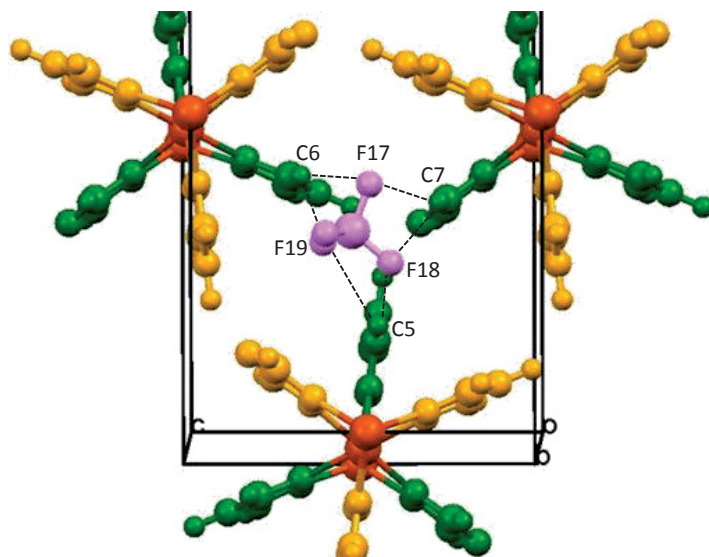
		Angles <N-H...N> (°)	Longueurs de liaisons <N-H...N> (Å)	Distances <N...N> (Å)
N2-H...N4 (autour de $d_2$ )	BS	158,13	1,8557(1)	2,8066(1)
	HS	147,68	2,0343(1)	2,9267(1)
N3-H...N4 (autour de $d_1$ )	BS	177,94	1,9567(1)	2,9543(1)
	HS	153,23	1,8684(1)	2,7958(1)

**Tableau III.2** : Distances et angles correspondant aux interactions directes entre les chaînes du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  via les liaisons hydrogènes entre les ligands Htrz et  $\text{trz}^-$

Les distances caractéristiques inter-chaînes entre atomes de fer, correspondant aux distances inter-chaînes  $d_1$  et  $d_2$ , peuvent être déduites directement des paramètres de maille. On a ainsi  $d_1=c$  et  $d_2=(\sqrt{a^2+c^2})/2$ . Notons que pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ , il était également possible de relier directement les paramètres de maille et les distances inter-chaînes. Cette caractéristique de l'arrangement cristallin peut s'avérer très pratique pour extraire des informations sur les interactions inter-chaînes à partir d'une simple détermination de maille cristalline, sans avoir recours à une détermination structurale complète.

#### II.2.4. Interactions via le site anionique

Les interactions directes entre les chaînes sont complétées par des interactions se faisant *via* le site anionique de  $\text{BF}_4^-$ . Ce dernier se situe au sein d'une cavité anionique formée par trois chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^+$  (**Figure III.11**). Les interactions que l'anion forme avec ces trois chaînes sont des interactions de type liaisons hydrogène. Celles-ci sont mises en évidence au travers des distances courtes entre les atomes de fluor de l'anion et les atomes d'hydrogène des ligands (**Tableaux III.3**). La somme des rayons de van der Waals des atomes de fluor et d'hydrogène est de 2,67 Å. Ainsi, il est constaté que les distances entre atomes de fluor et atomes d'hydrogène des ligands Htrz sont bien inférieures à cette valeur dans les deux états de spin. En revanche, les distances entre atomes de fluor et atomes d'hydrogène des ligands  $\text{trz}^-$  se trouvent être bien plus proches de cette valeur dans l'état bas spin et même supérieures à cette valeur dans l'état haut spin. Ces constatations peuvent être interprétées comme des liaisons hydrogène plus faibles entre anions et  $\text{trz}^-$  qu'entre anions et Htrz. Ceci est exacerbé dans l'état haut spin pour lequel le  $\text{trz}^-$  ne semble plus former de liaisons hydrogène avec l'anion. Selon toute vraisemblance, cette interaction différente est ici la conséquence de la répulsion des charges négatives entre  $\text{BF}_4^-$  et  $\text{trz}^-$ . Il est d'ailleurs intéressant de noter que la position du  $\text{BF}_4^-$  dans la cavité anionique, avec les atomes F17 et F18 dans le plan miroir et les atomes F19 (équivalents par symétrie) hors du plan miroir, place ces derniers dans la position opposée au ligand  $\text{trz}^-$  (**Figure III.11**).



**Figure III.11** : Représentation des interactions entre les chaînes et les anions du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , en orange les ligands se situant dans le même plan miroir que l'anion  $\text{BF}_4^-$  (violet) et en vert les ligands se situant dans le plan miroir inférieur. Les distances les plus courtes entre atomes d'hydrogènes des ligands et l'anion sont représentées.

a)

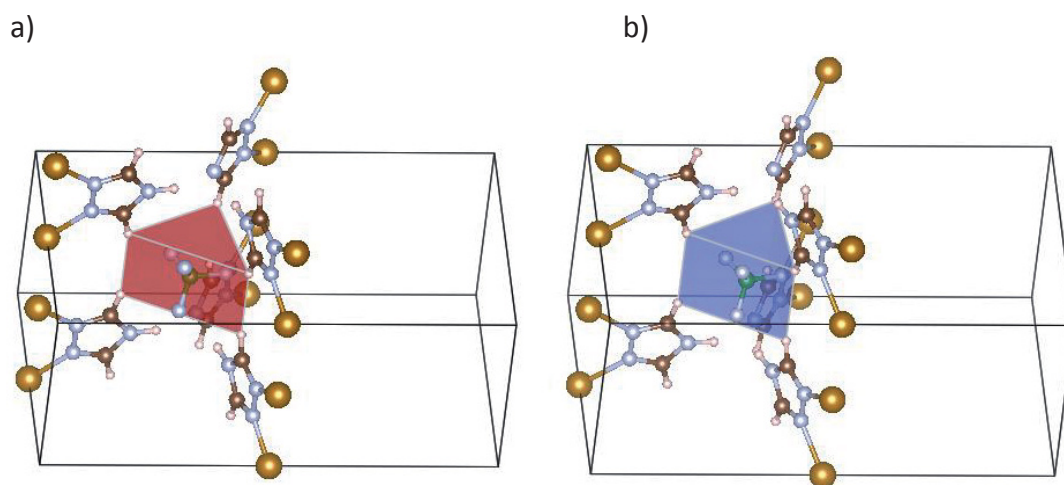
Type de ligands	Atomes	Angles $\langle \text{C-H}\cdots\text{F} \rangle$ (°)	Longueurs de liaisons $\langle \text{C-H}\cdots\text{F} \rangle$ (Å)	Distances $\langle \text{C}\cdots\text{F} \rangle$ (Å)
Htrz	C6-H $\cdots$ F17	147,45	2,3533(1)	3,3280(1)
	C5-H $\cdots$ F18	144,58	2,4827(1)	3,4332(1)
	C6-H $\cdots$ F19	110,34	2,4863(1)	3,0446(1)
	C5-H $\cdots$ F19	111,86	2,5009(1)	3,0804(1)
trz <sup>-</sup>	C7-H $\cdots$ F17	135,98	2,6707(1)	3,5401(1)
	C7-H $\cdots$ F18	142,40	2,5566(1)	3,4878(1)

b)

Type de ligands	Atomes	Angles $\langle \text{C-H}\cdots\text{F} \rangle$ (°)	Longueurs de liaisons $\langle \text{C-H}\cdots\text{F} \rangle$ (Å)	Distances $\langle \text{C}\cdots\text{F} \rangle$ (Å)
Htrz	C6-H $\cdots$ F17	152,08	2,4334(1)	3,4385(1)
	C5-H $\cdots$ F18	150,03	2,5420(1)	3,5322(1)
	C6-H $\cdots$ F19	119,96	2,0872(1)	2,7990(1)
	C5-H $\cdots$ F19	117,77	2,5543(1)	3,2132(1)
trz <sup>-</sup>	C7-H $\cdots$ F17	141,03	2,8228(1)	3,7373(1)
	C7-H $\cdots$ F18	142,86	2,8681(1)	3,7980(1)

**Tableaux III.3** : Distances et angles correspondants aux interactions entre les chaînes et les anions du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  dans les états bas spin (a) et haut spin (b)

Au final, il apparaît que **le positionnement de l'anion s'ajuste en suivant le positionnement de la cavité qu'il occupe**. Celle-ci peut être définie par les atomes d'hydrogène avec lesquels l'anion interagit (**Figures III.12**). Le polyèdre ainsi formé s'allonge suivant l'axe  $c$  et se contracte suivant les autres directions lors du passage de l'état bas spin à haut spin. L'évolution anisotrope de la forme de cette cavité conduit à un volume résultant relativement constant quel que soit l'état de spin, de  $23 \text{ \AA}^3$  en bas spin contre  $25 \text{ \AA}^3$  en haut spin. Le centre de gravité de l'anion  $\text{BF}_4^-$  suit celui du polyèdre, il y a donc un mouvement suivant  $c$  important de l'anion à la transition de spin. Ainsi, le mouvement de l'anion qui s'effectue de concert avec celui des chaînes, d'une part, illustre bien sa forte participation à la cohésion cristalline, et d'autre part laisse présager un rôle de cet anion relativement similaire au sein de l'arrangement cristallin des deux états de spin.



**Figures III.12** : Représentation des cavités anioniques en BS (a) et HS (b) définies par les atomes avec lesquels l'anion forme des liaisons hydrogènes dans le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

### II.2.5. Volume de maille et anisotropie

L'augmentation du volume de la sphère de coordination du métal et les modifications de l'arrangement cristallin qui l'accompagnent au cours de la transition de spin affectent considérablement le volume de la maille dans  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Rappelons que la variation de volume de la maille des matériaux à transition de spin dépasse rarement les 5%<sup>[15]</sup>. Or, **dans le cas de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , la variation du volume de la maille entre les états BS et HS est de 10,4%** (soit d'environ 10%). Cette valeur apparaît encore plus élevée que la valeur constatée précédemment pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  ( $\approx 6\%$ ) et constitue donc l'une des valeurs, voire la valeur la plus élevée rapportée à ce jour pour une variation volumique dans un matériau à transition de spin. Cela semble aussi confirmer l'aptitude des composés de cette famille à présenter des variations de volume de maille très élevées et renforce encore leur intérêt dans l'optique d'applications potentielles jouant sur cet aspect.

Assez classiquement **cette variation volumique s'accompagne d'une forte anisotropie**. On retrouve ainsi une variation des paramètres de maille de 1% suivant l'axe  $a$ , 6% selon l'axe  $b$  et 4% suivant l'axe  $c$ . Ceci est à mettre en lien avec l'arrangement structural particulier de ce composé. En effet, comme vu dans le paragraphe précédent, l'axe correspondant à l'axe des chaînes, ici l'axe  $b$ , reflète directement la contraction-élongation



due à la transition de spin, la structure polymérique typique de ces matériaux n'autorisant aucun réarrangement structural le long de cet axe. Pour ce qui est de l'axe  $c$ , on pu voir ici que les chaînes étaient fortement liées entre elles suivant cette direction. Il n'est donc pas surprenant de constater ici que les liaisons formées entre les chaînes limitent très fortement les réarrangements structuraux suivant cette direction et conduisent, ainsi, à cette forte variation. Enfin, la plus faible variation de longueur du paramètre  $a$  est à mettre en lien avec le fait que les chaînes soient moins fortement liées entre elles suivant cette direction n'entraînant donc que peu de réaction à la transition de spin le long de cet axe.

Nous venons de proposer une **première description fiable des structures cristallines de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  dans les états BS et HS** et ce sur la base d'une expérimentation de diffraction X sur poudre. Si cette technique rend la détermination structurale très délicate par rapport à une étude sur monocristal, elle permet en revanche d'accéder à d'autres types d'informations sur l'échantillon lui-même, comme nous allons le voir ci-après.

### II.3. Paramètres microstructuraux

Il est possible d'extraire à partir d'un diffractogramme de poudre des paramètres microstructuraux tels que les tailles de domaines cohérents et les micro-contraintes structurales, et ce, sur la base des largeurs des pics de Bragg. Rappelons ici que la taille des domaines cristallins (ou domaines cohérents) correspond à la taille des cristallites, c'est-à-dire des monocristaux constituant l'échantillon polycristallin. Il faut bien faire la distinction entre taille de particules et taille de domaines cristallins. Ainsi une particule, d'apparence isolée, pourra être constituée de plusieurs cristallites. De cette manière, on aura toujours des tailles de particules de dimensions supérieures ou égales aux tailles de domaines. De leur côté, les micro-contraintes (ou micro-déformations) représentent la variation locale des paramètres de maille et peuvent être la conséquence de la présence de défauts structuraux pouvant se retrouver au sein d'un cristal (lacunes, sites interstitiels, dislocations, etc.). La taille des domaines cristallins et les micro-contraintes font donc partie des paramètres affinés au cours de la résolution structurale.

Suite aux affinements conduits pour les structures BS et HS, **les tailles moyennes de cristallites du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  sont, pour l'état BS, de 25 nm et pour l'état HS de 29 nm.** Rappelons que ces tailles représentent le diamètre moyen du domaine dans l'hypothèse isotrope. L'augmentation de BS vers HS représente une variation d'environ  $\approx 14\%$  de ces tailles et cela représente une variation volumique de  $\approx 36\%$ . Cette valeur apparaît importante comparée à la variation du volume de la maille précédemment constatée ( $\approx 10\%$ ). Ce résultat semble donc surprenant.

Les estimations des micro-contraintes dans cet échantillon de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  arrivent à des valeurs de  $13 \cdot 10^{-4}$  dans l'état BS et de  $11 \cdot 10^{-4}$  dans l'état HS. Ces valeurs de micro-contraintes ( $\approx 10^{-3}$ ) sont de l'ordre de grandeur de ce qu'il est habituellement trouvé dans les matériaux polycristallins <sup>[17]</sup>. **La différence entre les valeurs HS et BS pourrait refléter une diminution de la quantité de défauts entre les états bas spin et haut spin**, la variation relative restant néanmoins faible et probablement à peine significative.

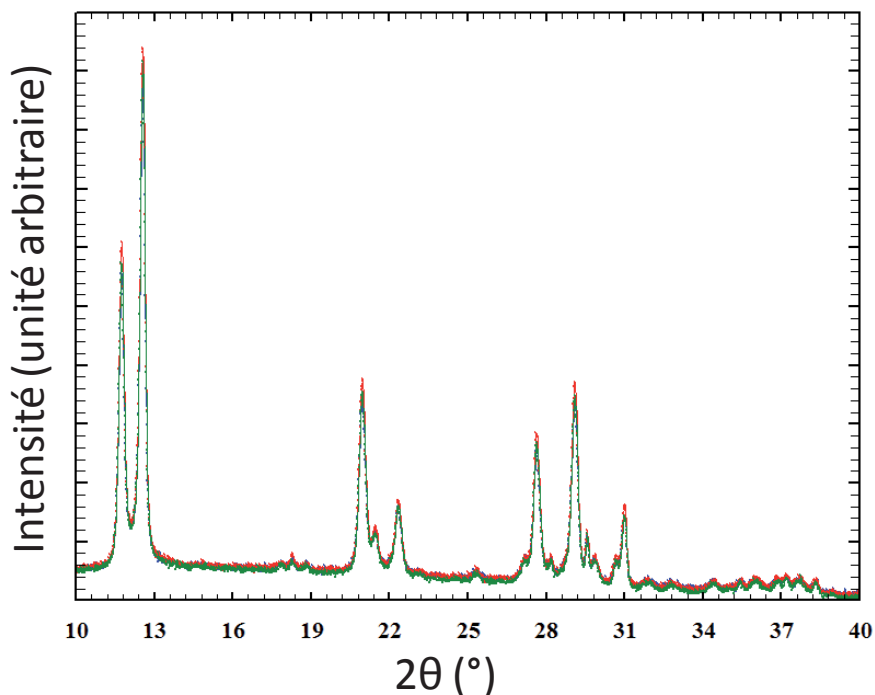
Après cette première estimation, une étude des paramètres microstructuraux plus approfondie et basée sur un protocole d'affinement plus fin et plus complet sera proposée au paragraphe V de chapitre.

#### II.4. Stabilité structurale sous atmosphère contrôlée

Une question importante soulevée dans le chapitre précédent était la question de la stabilité structurale sous atmosphère sèche des matériaux polymériques de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$ . Le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  s'était, ainsi, montré sensible à un changement d'atmosphère montrant des modifications structurales dans le temps et en fonction de la nature de l'atmosphère expérimentale (air ou azote) utilisée. Il était donc important ici de vérifier si le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  possédait un comportement similaire avant de pousser plus avant les investigations. Le diffractogramme du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  a donc été mesuré une première fois sous air avant d'être mis sous flux d'azote. Des diffractogrammes ont ensuite été mesurés trois et six heures après ce changement d'atmosphère. Un premier examen visuel des diffractogrammes obtenus n'a pas permis d'identifier de changement apparent des diffractogrammes (**Figure III.13**). Afin de s'assurer de la stabilité structurale du composé un affinement Rietveld complet a été effectué sur la base des résultats précédents. Les résultats de ces affinements, regroupés dans le **Tableau III.4**, ne montrent aucune variation de l'ensemble des paramètres affinés allant au delà des incertitudes. **Ce composé se montre donc parfaitement stable, d'un point de vue structural, lorsqu'il est placé sous atmosphère sèche.** Ce résultat est cohérent avec l'absence totale de molécule d'eau dans ce composé et, inversement, renforce l'hypothèse de la présence d'eau, d'une façon ou d'une autre (en surface ou à l'état de défaut dans la structure) pour le composé étudié précédemment,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ .

Remarquons, que les résolutions structurales sous atmosphère d'azote conduisent à des valeurs des tailles de domaines et des micro-contraintes (33 nm et  $24.10^{-4}$ , respectivement) différentes des valeurs précédemment obtenues (25 nm et  $13.10^{-4}$ ). Cette incohérence s'explique par la différence des conditions expérimentales, ce qui a pour conséquence d'engendrer un rapport signal sur bruit de fond différent. Bien que la largeur des pics de Bragg (à partir de laquelle ces valeurs sont obtenues) ne varie pas selon les conditions expérimentales, la présence de ce bruit de fond peu masquer partiellement la base des pics. De ce fait, un biais dans le calcul de la largeur et/ou de la déconvolution gaussienne-lorentzienne peut apparaître. De plus, les mesures présentées ici ne sont pas faites avec une source de rayons X monochromatique ce qui complique également la déconvolution gaussienne-lorentzienne. Par la suite, il sera proposé une analyse plus précise des tailles de domaines et des micro-contraintes à l'aide d'un appareil de mesure strictement monochromatique et avec un temps de comptage permettant de s'affranchir du bruit de fond (paragraphe V). L'analyse de ces paramètres dans ce paragraphe, et les paragraphes III et IV, n'est donc valable qu'à titre de comparaison entre des mesures effectuées dans les mêmes conditions.

La stabilité structurale de ce composé va permettre d'entreprendre des collectes d'informations plus longues, et nécessitant de travailler sous atmosphère sèche, telles que celles requises lors de l'étude multi-structurale de la transition de spin présentée ci-après. Il est donc possible d'escompter déterminer le comportement structural du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  au cours de la transition de spin.



**Figure III.13** : Diffractogrammes du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  à température ambiante (état BS) à l'air (bleu), après 3h sous atmosphère sèche (flux d'azote) (rouge) et après 6h sous atmosphère sèche (vert)

Temps sous atmosphère sèche (h)	0	3	6
a (Å)	17,379(1)	17,379(1)	17,378(1)
b (Å)	7,3445(5)	7,3453(5)	7,3446(5)
c (Å)	9,2109(5)	9,2107(5)	9,2107(5)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1175,7(1)	1175,8(1)	1175,6(1)
Densité	1,971	1,971	1,971
Rwp (%)	3,97	4,05	3,82
Rp (%)	2,93	3,01	2,88
B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	9,72(3)	9,12(3)	9,68(3)
Tailles de domaines (nm)	33	33	33
Micro-contraintes (10 <sup>-4</sup> )	24	23	24

**Tableau III.4** : Données cristallographiques et indices de résolution structurale du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction du temps sous atmosphère sèche

### III. Evolution thermique de la structure au cours de la transition de spin

Après avoir précédemment réussi à déterminer les structures cristallines de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  dans les états HS et BS, et afin d'approfondir la caractérisation du comportement structural, on se propose ici de mener une étude multi-structurale autour de la transition de spin. On entend par multi-structurale un suivi des propriétés structurales au cours de la transition thermique via une **détermination en quasi continu des structures cristallines**, typiquement tous les quelques Kelvins. Il est évident que ce type d'étude menée à partir de diffraction sur poudre ne permettra pas d'accéder à la fiabilité permise par des études faites sur monocristal, comme récemment obtenue lors de l'étude d'un complexe monomérique à conversion de spin <sup>[18]</sup>. Néanmoins, le matériau étudié ici présente certaines caractéristiques intéressantes pour mener à bien ce type d'étude. En effet, comme nous l'avons vu, ses paramètres de mailles donnent directement accès à des informations concernant sa structure cristalline (distances caractéristiques intra et inter-chaînes). Par ailleurs, la diffraction sur poudre présente l'avantage, comparée à la diffraction sur monocristal, de pouvoir être menée de façon bien plus rapide et ainsi permettre un plus grand nombre de mesures.

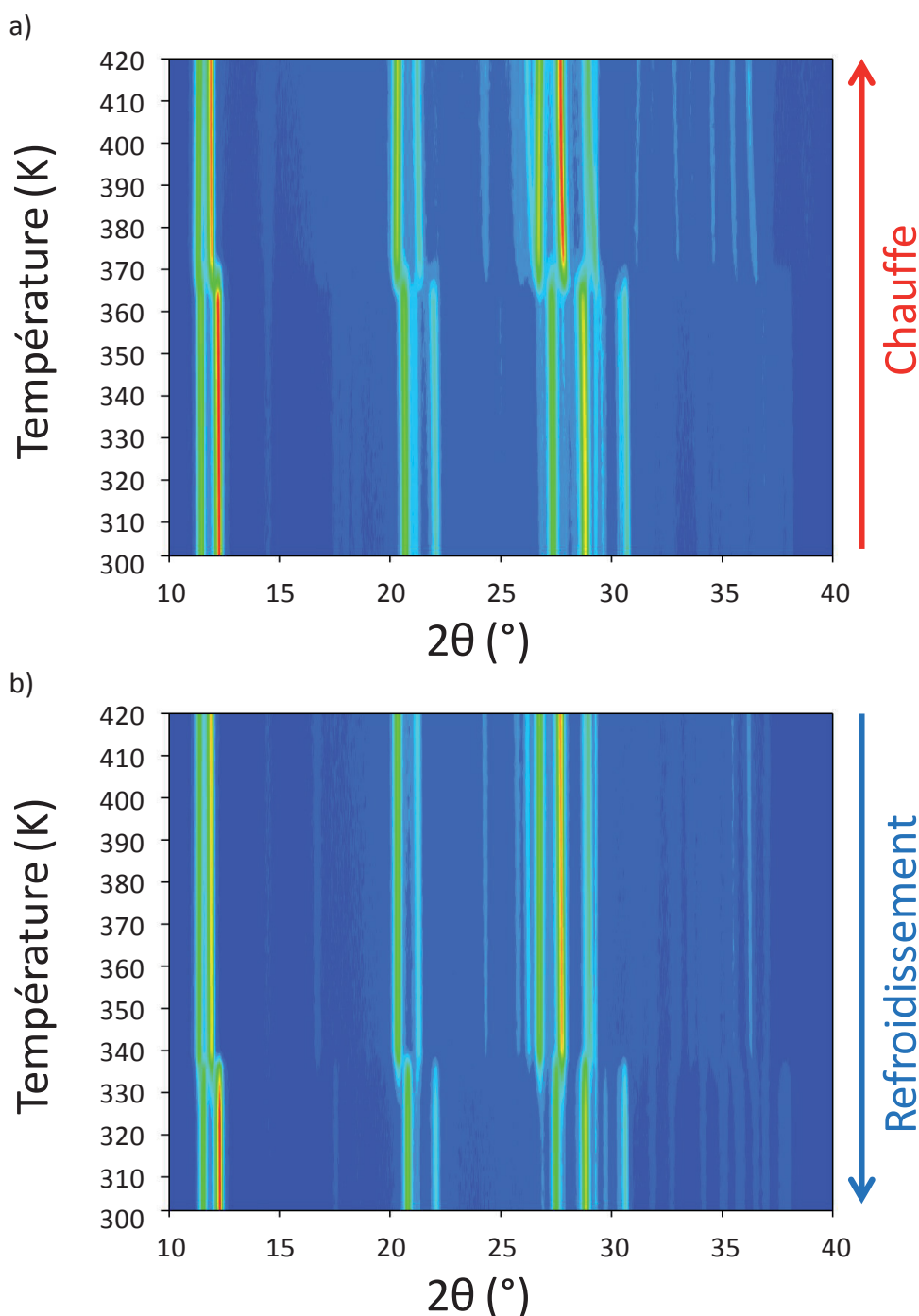
#### III.1. Protocole et résultats expérimentaux

Un échantillon de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , sélectionné pour sa qualité cristalline (ref. interne JFCE204), a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X :  $\text{Co-K}\alpha$ , filtre  $\beta$  : Fe, Détecteur : X'Celerator) équipé d'un four Anton Paar HTK1200 avec un porte échantillon d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Des acquisitions des diffractogrammes du composé ont été réalisées de 298 K à 420 K par pas de 2 K avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 100 Kelvin par heure. Les diffractogrammes ont été mesurés sous flux d'azote et sur un domaine angulaire de  $10^\circ$  à  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $1,2^\circ$  par minute. Trois cycles thermiques complets en montée puis en descente en température ont été effectués afin, d'une part, de caractériser complètement la boucle d'hystérèse et, d'autre part, de mettre en évidence une éventuelle évolution structurale lors des premiers cycles. Rappelons que les mesures magnétiques précédemment réalisées sur ce même échantillon, avaient mis en évidence une différence de comportement entre le premier cycle d'hystérèse par rapport aux deux suivants.

A l'issue de ces mesures, **372 diffractogrammes ont été obtenus et traités avec des affinements de type Rietveld** afin d'en extraire l'évolution structurale complète du matériau au cours des trois cycles thermiques. Les diffractogrammes correspondant aux états bas spin et haut spin ont été traités suivant le protocole précédemment employé lors de la résolution structurale. Dans les zones de température où le diffractogramme comprend la présence simultanée des phases BS et HS, le recouvrement des pics qui en résulte empêche un affinement complet des deux phases cristallines. Ainsi, seuls les paramètres de maille, le facteur d'échelle et l'élargissement lorentzien des pics de Bragg pour les phases BS et HS ainsi que le décalage expérimental du zéro ont été affinés. Les autres paramètres ont été fixés à des valeurs correspondant aux phases BS et HS avant et après transition.

A titre d'illustration, la **Figure III.14** compile les 124 diffractogrammes obtenues entre 300 K et 420 K au cours du premier cycle thermique complet. Cette présentation permet de visualiser rapidement les transitions *via* le déplacement et/ou l'apparition de raies. Les domaines de température pour lesquels les états de spin coexistent au sein de l'échantillon

sont aussi directement visibles et montrent les domaines de température sur lesquels s'étend la transition de spin au sein de l'échantillon. Par exemple, sur ce premier cycle, on voit clairement **la transition de spin dans les domaines de température [364-372 K] et [326-338 K]** qui correspondent aux valeurs attendues au regard des propriétés magnétiques. Cette représentation permet de visualiser le caractère abrupt de la transition dans ce matériau.

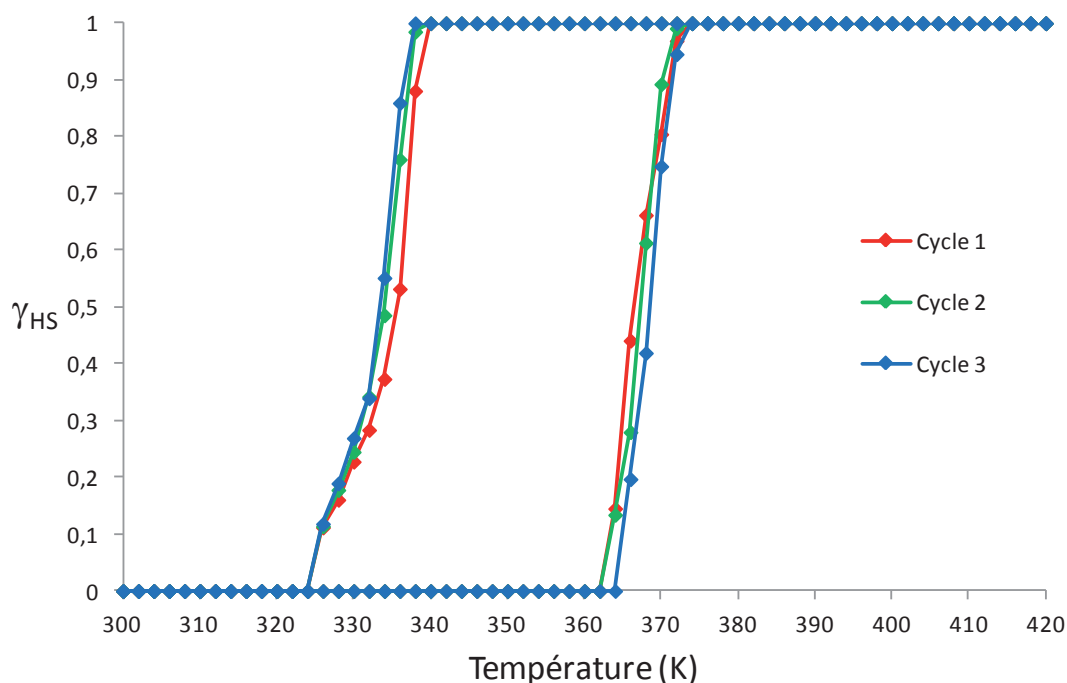


**Figure III.14** : Evolution des diffractogrammes au cours du premier cycle en température de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  lors de la chauffe (a) et du refroidissement (b). Figures construites sur la base de 124 des 372 diffractogrammes collectés au total à l'aide du logiciel WinPLOTR-2006

### III.2. Présence des phases et hystérèse thermique

Un des premiers résultats de ces travaux est la détermination de l'hystérèse thermique corrélée aux modifications structurales de notre composé et ce au cours des trois cycles thermiques (Figure III.15). Ces hystérèses ont pu être obtenues à partir des fractions massiques des phases BS et HS au cours de la TS. En effet, celles-ci peuvent se déduire des facteurs d'échelles issus des affinements Rietveld. Ainsi, l'évolution de la fraction HS ( $\gamma_{\text{HS}}$ ) de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  a pu être obtenue.

L'hystérèse structurale ainsi obtenue est de 36 K avec des températures de transition de  $T_{1/2\downarrow}=333$  K et  $T_{1/2\uparrow}=369$  K. Les différences observées entre les trois cycles d'hystérèses sont minimales au regard de la précision des résultats et ne témoignent probablement pas d'une réelle évolution des températures de transition en fonction du nombre de cycles, y compris entre le premier et les suivants.

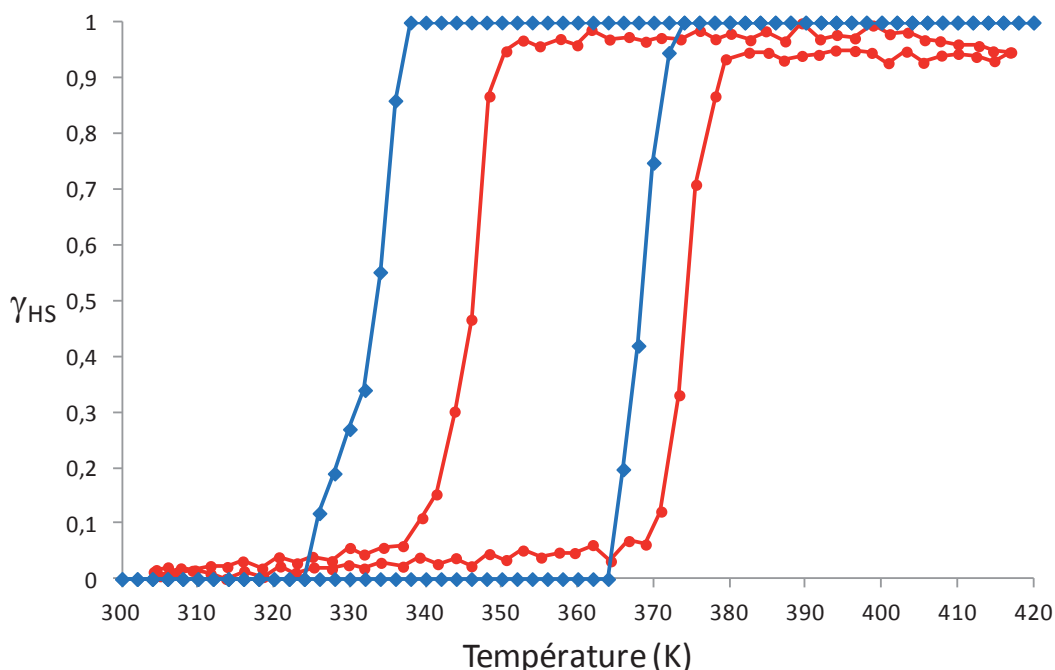


**Figure III.15** : Hystérèses thermiques structurales en  $\gamma_{\text{HS}}$  du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  au cours de trois cycles thermiques

La courbe ainsi obtenue diffère de l'hystérèse magnétique notamment en ce qui concerne les résidus. Remarquons que par construction la courbe obtenue ne peut pas tenir compte d'un éventuel résidu HS en BS (ou BS en HS). De plus, la diffraction X ne sonde évidemment que la partie cristalline de l'échantillon, une éventuelle composante amorphe n'est donc pas prise en compte. Ces diverses raisons peuvent expliquer cette divergence. Précisons également qu'en deçà d'environ 10% de la présence relative d'une phase par rapport à l'autre, cette phase devient quasiment indétectable par cette méthode. Ceci a pour conséquence de rendre les affinements Rietveld dans les zones concernées, i.e. les zones limitrophes à la transition, moins fiables.

Comparons, à présent, les boucles d'hystérèses stabilisées (cycle 3) magnétique et structurale (Figure III.16). Tout d'abord, il est observé une différence importante des

températures de transition et de la largeur des hystérèses. Ainsi, les températures de transition observées lors de mesures magnétiques sont de  $T_{1/2\downarrow}=346$  K et  $T_{1/2\uparrow}=375$  K avec une hystérèse de 29 K tandis que celles issues des mesures de diffraction X sont de  $T_{1/2\downarrow}=333$  K et  $T_{1/2\uparrow}=369$  K avec une hystérèse de 36 K. **Si la proximité des valeurs est évidente, il n'en demeure pas moins que des différences apparaissent.** Par contre, il est délicat d'interpréter le décalage en raison, notamment, des limitations évoquées ci-dessus et des grandes différences de conditions expérimentales. Par exemple, les mesures de diffraction X nécessitent un temps de mesures bien plus long de la boucle d'hystérèse que les mesures de susceptibilité magnétique, introduisant une différence de cinétique de transition sur l'échantillon en fonction de la méthode employée. Ceci pourrait expliquer la diminution de l'hystérèse observée.



**Figure III.16 :** Comparaison de la fraction HS ( $\gamma_{\text{HS}}$ ) des hystérèses thermique magnétique issue des mesures de susceptibilité magnétique (rouge) et structurale obtenue par diffraction X (bleue) sur un échantillon polycristallin de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

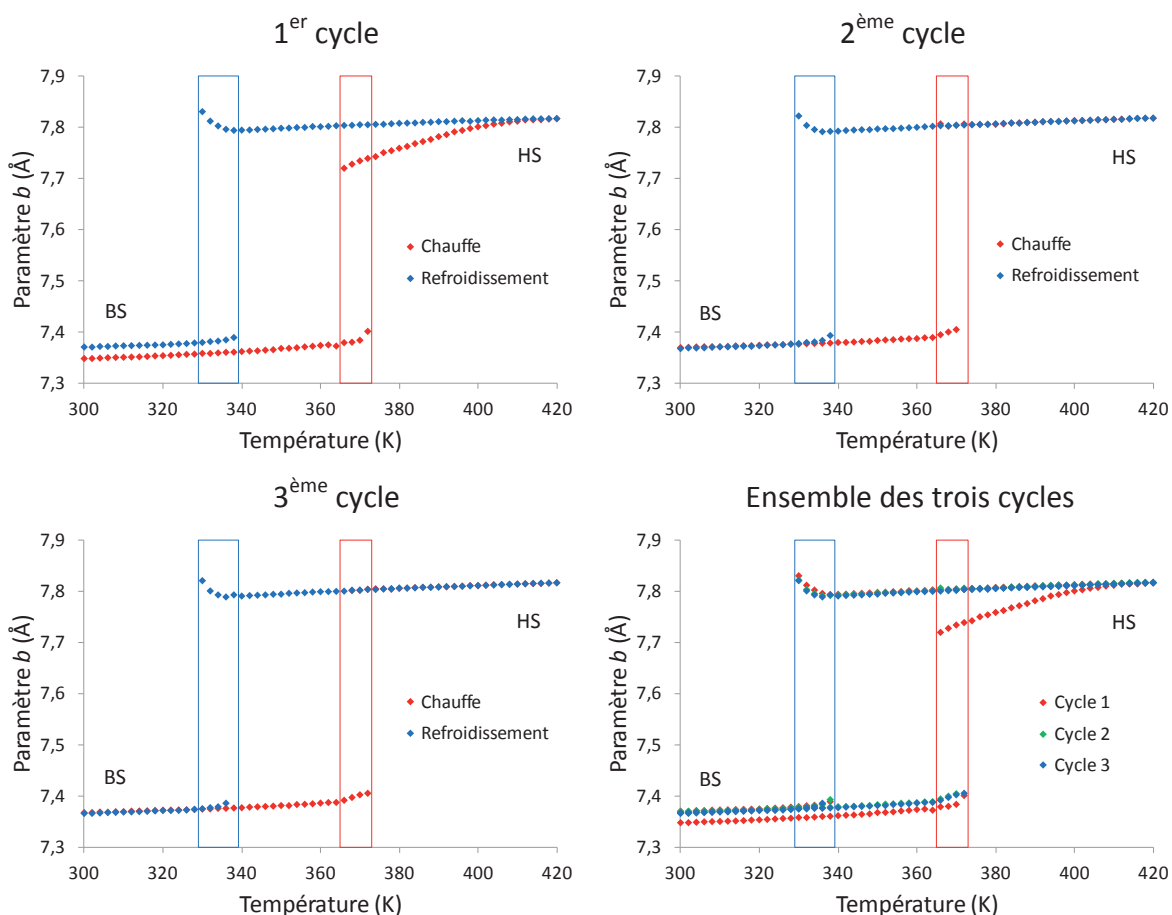
Les résultats issus des mesures de diffraction X permettent, néanmoins, un apport supplémentaire par rapport aux mesures magnétiques. Il est, en effet, possible, sur la boucle d'hystérèse structurale de remarquer un phénomène particulier lors de la transition de l'état haut spin vers l'état bas spin. En effet, on distingue clairement un changement de pente au cours de la transition de HS à BS, c'est-à-dire en refroidissement suite à une chauffe. Ainsi, les pentes sont différentes pour les gammes de température [324-332 K] et [332-338 K]. Ce phénomène est complètement reproductible et présent lors des trois cycles thermiques (**Figure III.15**). **Ce comportement pourrait traduire la difficulté du matériau à retourner dans une phase cristalline de plus grande densité** ( $1,977 \text{ g.cm}^{-3}$  en BS pour  $1,770 \text{ g.cm}^{-3}$  en HS). Cette rupture de pente n'est pas observée dans le sens BS vers HS, c'est-à-dire lorsque la densité diminue. Cependant, l'obtention d'informations structurales plus approfondies

autour de ce phénomène n'a pas été possible en raison des difficultés que pose le traitement de diffractogrammes présentant deux phases cristallines concomitantes.

### III.3. Evolution des paramètres de maille et de la structure cristalline

Voyons à présent l'évolution des paramètres de mailles au cours des trois cycles thermiques. Les paramètres de mailles présentent l'avantage de pouvoir être obtenus à partir des seules positions des pics de Bragg sans passer par un affinement des phases. Ainsi, il est possible d'obtenir des valeurs fiables sur toute la gamme de température explorée et pour les deux phases cristallines. En particulier, il est ici possible d'obtenir les paramètres de mailles de chacune des phases BS et HS dans les zones de transitions structurales, même si certaines précautions d'interprétation doivent être prises. De surcroît, ce matériau possédant l'avantage de présenter des relations directes entre paramètres de maille cristalline et certaines caractéristiques de l'arrangement cristallin, la simple étude de ces paramètres peut donc être riche d'enseignement.

Commençons, tout d'abord, par suivre l'évolution du paramètre  $b$  qui, rappelons-le, correspond directement à l'élongation/contraction des chaînes de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$  et traduit, ainsi, l'état de spin du matériau (**Figure III.17**).



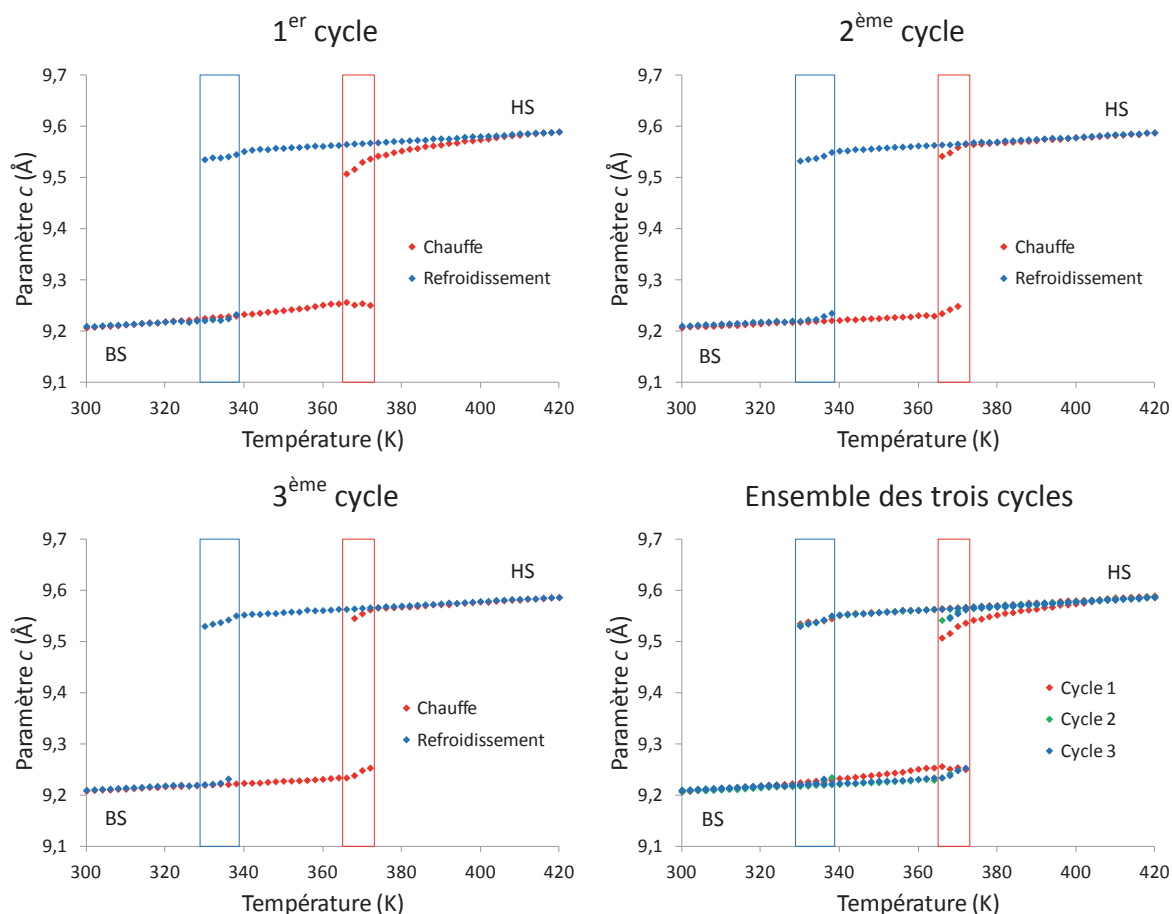
**Figure III.17** : Evolution du paramètre de maille  $b$  du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de la température au cours de trois cycles thermiques. Les zones de transitions structurales sont représentées par des cadres rouges pour la transition BS-HS et bleus pour celle HS-BS.



La première observation qui peut être faite est que **l'hystérèse thermique est ici retrouvée à travers l'évolution de ce paramètre, et ce, pour les trois cycles thermiques**. Cela donne ainsi une autre façon de visualiser cette hystérèse. De plus, cela permet d'obtenir l'évolution propre de chacune des phases BS et HS dans la zone de transition (précédemment définie). En effet, dans cette zone ces deux phases coexistent. Il est également constaté un comportement très différent entre la première montée en température et les suivantes. En revanche, pour le refroidissement les valeurs de ce paramètre sont parfaitement superposables.

Par ailleurs, la valeur du paramètre  $b$  de retour à 300 K après un cycle thermique apparaît plus élevée que celle de départ (+2,25(8) pm). Ceci montre que la distance intra-chaînes entre les centres métalliques à 300 K (état BS) est plus longue après que le matériau ait subi un premier cycle thermique. Cette augmentation semble survenir après la première transition structurale BS-HS, où le paramètre  $b$  de la phase HS augmente de façon continue jusqu'à atteindre un maximum aux alentours de 410 K. Notons que cette évolution ne peut être attribuée à une fraction BS résiduelle, les mesures magnétiques ayant montré que le composé est complètement dans l'état haut spin après la première transition de spin. Cette évolution est donc, ici, surprenante et va à l'encontre de l'hypothèse interprétant ce paramètre comme dépendant uniquement de l'état de spin du matériau. D'autres facteurs, peut-être à d'autres échelles structurales (défauts mésoscopiques, par exemple) pourraient être à l'origine de ce phénomène relativement subtil.

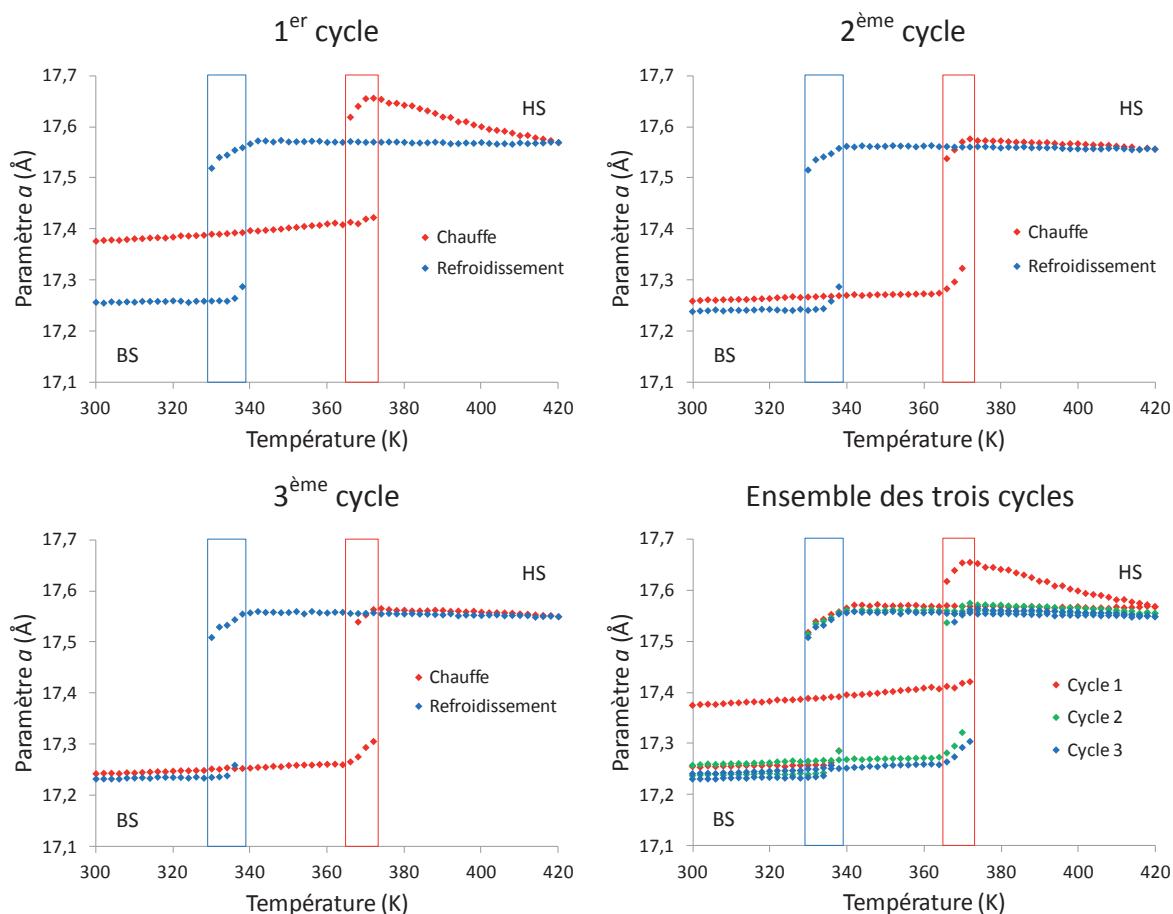
Voyons à présent l'évolution du paramètre de maille  $c$ . Rappelons que ce paramètre traduit directement la distance d'interaction inter-chaînes  $d_1$ . Direction selon laquelle les chaînes sont fortement liées les unes aux autres, *via* des liaisons hydrogène et/ou les possibilités de réarrangements structuraux sont donc très limitées (**Figure III.18**).



**Figure III.18** : Evolution du paramètre de maille  $c$  du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de la température au cours de trois cycles thermiques. Les zones de transitions structurales sont représentées par des cadres rouges pour la transition BS-HS et bleus pour celle HS-BH.

On retrouve, là encore, l'hystérèse structurale traduisant la transition de spin dans ce matériau. De plus, de la même manière que pour l'évolution du paramètre  $b$ , un comportement singulier est observé uniquement lors de la première montée en température. Ici, la différence de comportement structural apparaît à partir de 324 K (état BS) et s'étend jusqu'à 406 K (état HS) lors de la montée en température. **Cette évolution traduit de nouveau la propension de ce matériau à présenter un réarrangement structural lors de la première montée en température.** Là encore, on obtient une hystérèse thermique stabilisée qui traduit logiquement la rigidité des liaisons inter-chaînes suivant cette direction.

Intéressons nous, maintenant, au dernier paramètre de maille de ce matériau, le paramètre  $a$  (**Figure III.19**). Ce paramètre dépend très majoritairement de l'évolution de la distance d'interaction inter-chaînes  $d_2$ . Rappelons que, suivant cette direction, les chaînes sont liées par des liaisons hydrogène mais d'une façon autorisant plus facilement les réarrangements structuraux que suivant la direction  $d_1$ .

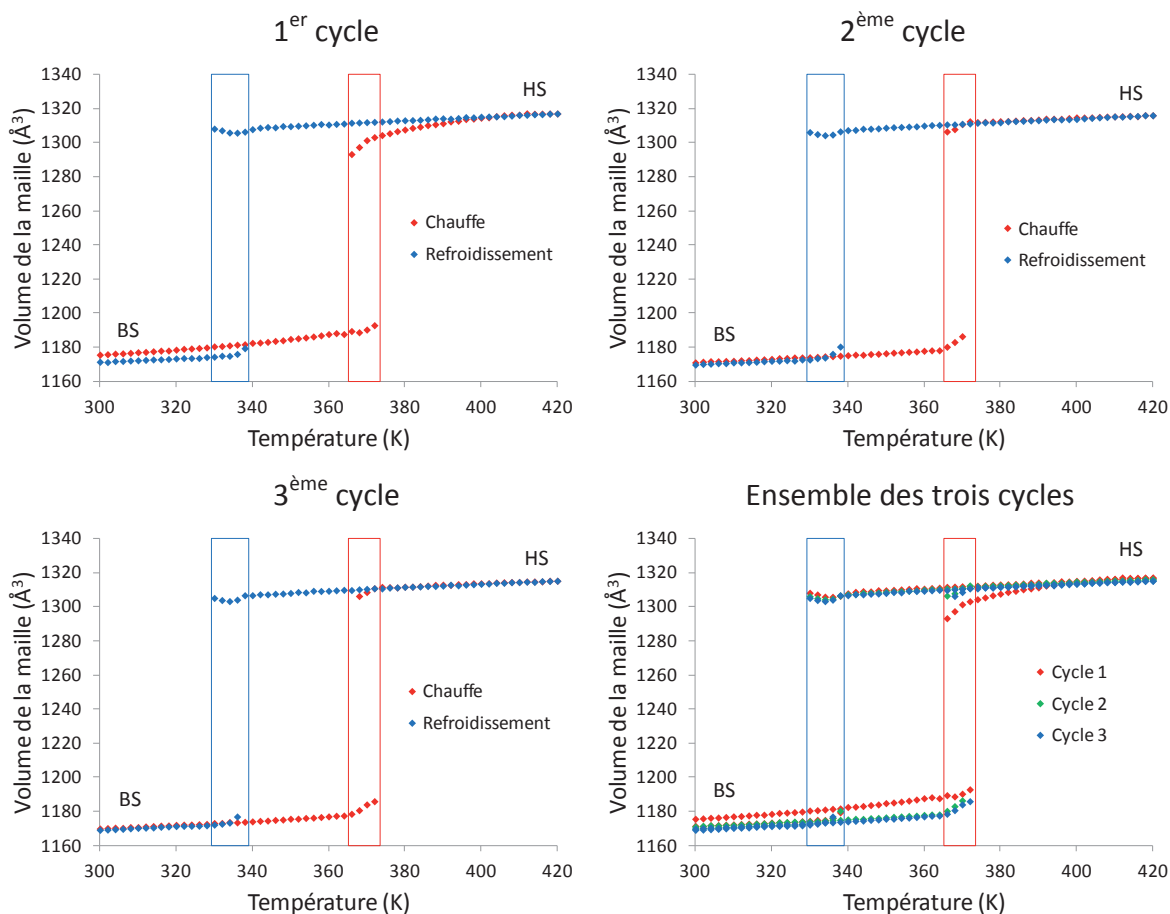


**Figure III.19 :** Evolution du paramètre de maille  $a$  du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de la température au cours de trois cycles thermiques. Les zones de transitions structurales sont représentées par des cadres rouges pour la transition BS-HS et bleus pour celle HS-BS.

On retrouve, de nouveau, l'hystérèse structurale et une différence de comportement entre la montée en température du premier cycle et des cycles suivants. Cependant, contrairement à ce qui avait été observé pour les paramètres  $b$  et  $c$ , **la stabilisation du cycle d'hystérèse après la première montée en température n'est pas retrouvée**. Il a été vu précédemment que les températures de transition étaient stables d'un cycle à un autre. Ainsi à 300 K (état bas spin) la distance entre les chaînes suivant la direction  $d_2$  diminue après chaque cycle thermique. Cette distance diminue très fortement à la suite du premier cycle (-12(2) pm) indiquant un raccourcissement très conséquent de l'interaction inter-chaîne  $d_2$  qui passe de 9,8316(5) Å à 9,7795(5) Å. Cette distance continue de diminuer mais de façon beaucoup plus mesurée lors des cycles suivants. Ce même paramètre reste relativement stable à 420 K (HS) en fonction du nombre de cycles. Il en résulte que la variation de ce paramètre entre 300 K (BS) et 420 K (HS) lors de la transition apparaît bien plus importante lors du troisième cycle (2%) que lors du premier (1%).

Contrairement aux paramètres  $b$  et  $c$  la structure cristalline ne limite pas les réarrangements structuraux suivant cette direction. L'évolution forte de ce paramètre et sa « flexibilité » n'ont donc rien de surprenantes mais indiquent, cependant, que **trois cycles thermiques ne sont pas suffisants pour atteindre des cycles d'hystérèses structuraux véritablement stabilisés**.

Enfin, l'évolution du volume de la maille lors de ces trois cycles thermiques résume ici le comportement de l'ensemble des paramètres de mailles précédemment observés en présentant une vision isotrope qui contribue à lisser les différences, quoiqu'encore nettement visibles, entre le premier cycle et les suivants (**Figure III.20**).

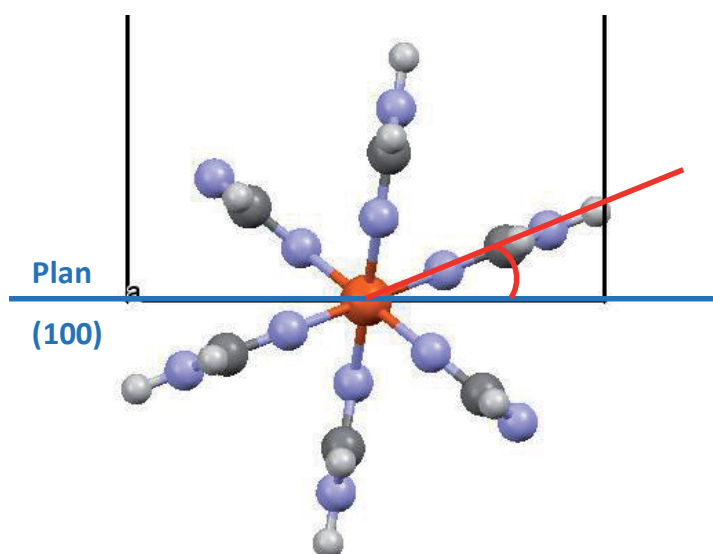


**Figure III.20 :** Evolution du volume de la maille du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de la température au cours de trois cycles thermiques. Les zones de transitions structurales sont représentées par des cadres rouges pour la transition BS-HS et bleus pour celle HS-BH.

Traisons ici de l'agencement structural du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  obtenu à partir des affinements Rietveld des 372 diffractogrammes de suivi thermique. Il est évident que les conditions expérimentales ne permettent pas ici une très grande précision des résultats comme c'était le cas pour les paramètres de maille. En effet, les conditions expérimentales conduisent ici à des diffractogrammes de qualité modeste. Il n'a, par exemple, pas été possible d'affiner les paramètres structuraux dans les zones de transition structurale. En revanche, la grande quantité de mesures effectuées permet de contrebalancer légèrement ce déficit qualitatif. Il devient, ainsi, possible de tirer quelques enseignements de l'évolution de ces paramètres.

Nous nous intéresserons ici, uniquement, à l'éventuelle rotation des chaînes de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$  autour des transitions de spin. En effet, il a été vérifié ici que le positionnement des anions  $\text{BF}_4^-$  était dépendant du positionnement des chaînes de

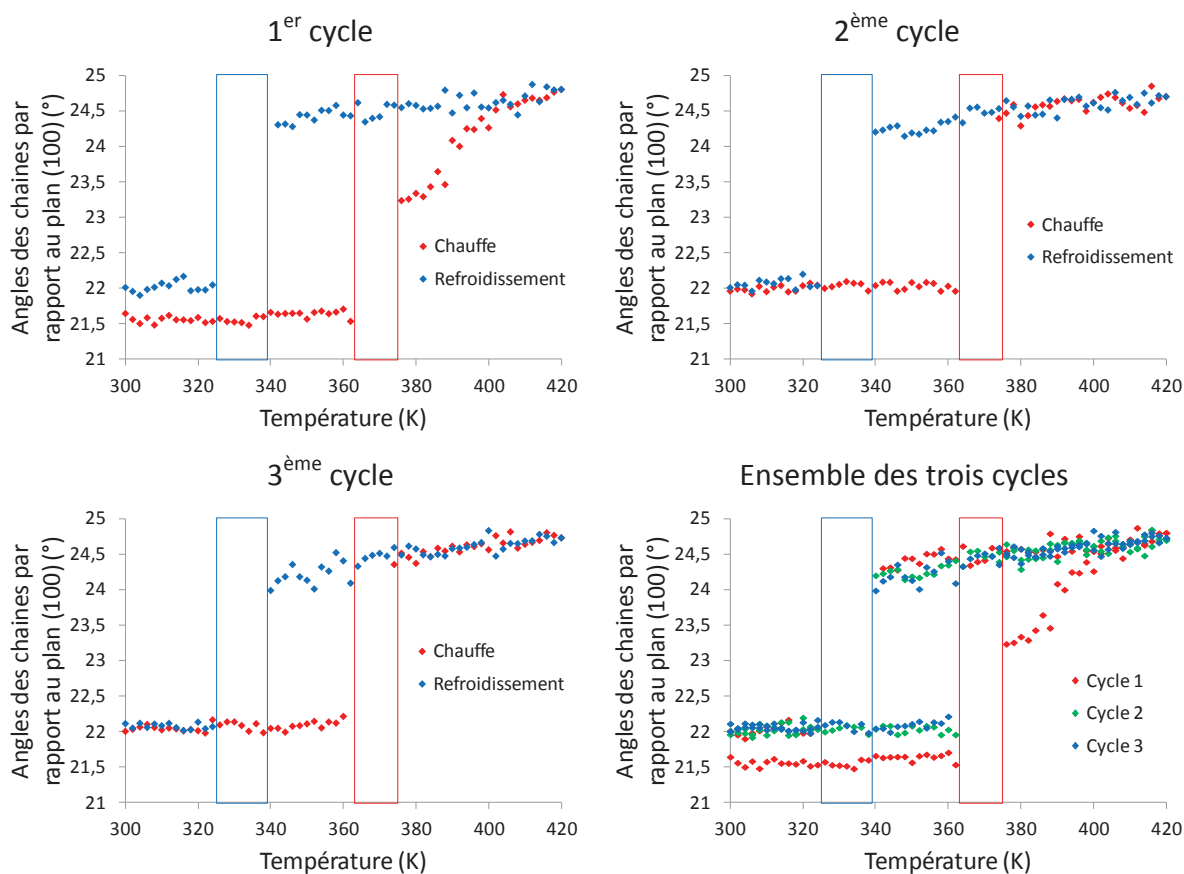
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$  comme cela a été décrit précédemment. La rotation des chaînes autour de la transition de spin a été suivie en mesurant l'angle formé entre le plan cristallographique (110) et le ligand Htrz le plus proche de ce plan (**Figure III.21**).



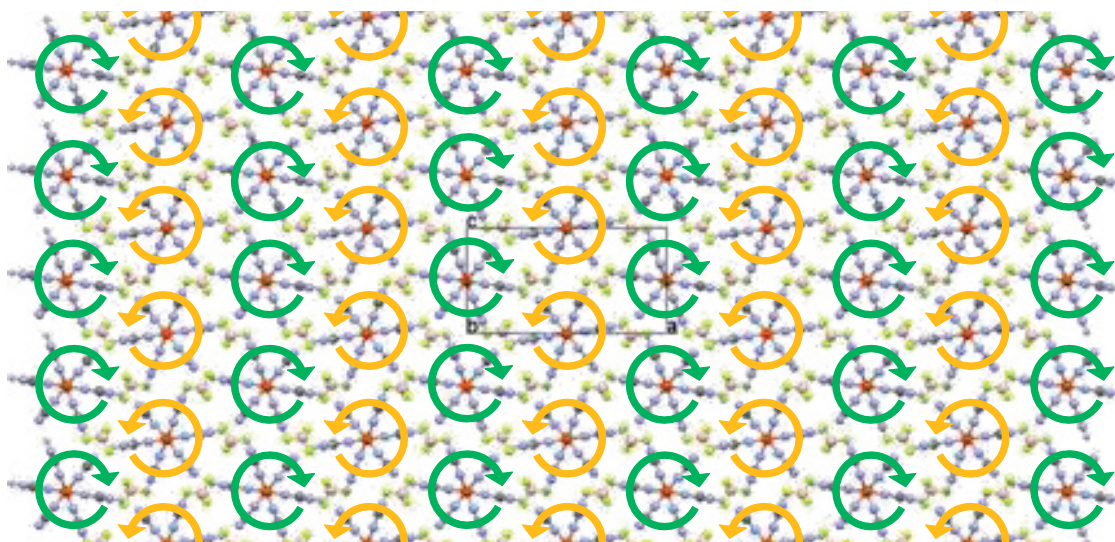
**Figure III.21** : Angles entre le plan (100) et le plan formé par le cycle du ligand triazole le plus proche dans le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

L'évolution de cet angle au cours des trois cycles thermiques est présentée sur la **Figure III.22**. Cette évolution montre **une rotation des chaînes entre états bas spin et haut spin** exactement comme cela avait pu être observé pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ . **Il s'agit donc probablement d'un caractère général ou courant pour cette famille de matériaux.**

Cette rotation se traduit, en revanche, différemment au sein de l'empilement cristallin. Bien que les chaînes soient ici toutes cristallographiquement identiques, les opérations de symétries par lesquelles elles sont liées conduisent à l'existence de deux rotations distinctes des chaînes. Ainsi les chaînes forment des feuilletts tournant en sens opposés (**Figure III.23**). De plus, comme pour l'évolution des paramètres de maille, il peut être observé, ici, un comportement très différent lors de la première montée en température comparée aux autres cycles. Les descentes en température étant similaires pour les trois cycles. De cette façon, on distingue clairement qu'à la suite de la première transition de l'état bas spin vers l'état haut spin les chaînes continuent la rotation entamée au cours de la transition jusqu'à atteindre un maximum. Suite à cela, la rotation des chaînes, induite par la transition HS vers BS, conduit à un angle différent de celui de l'état initial. Ainsi, une partie des réarrangements structuraux précédemment observés au cours du premier cycle se fait probablement via cette rotation des chaînes.



**Figure III.22 :** Angle de rotation des chaînes au sein du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (voir texte pour définition) en fonction de la température au cours de trois cycles thermiques. Les zones de transitions structurales sont représentées par des cadres rouges pour la transition BS-HS et bleus pour celle HS-B.



**Figure III.23 :** Rotation des chaînes au sein de l'empilement cristallin du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  lors du passage de l'état bas spin à haut spin

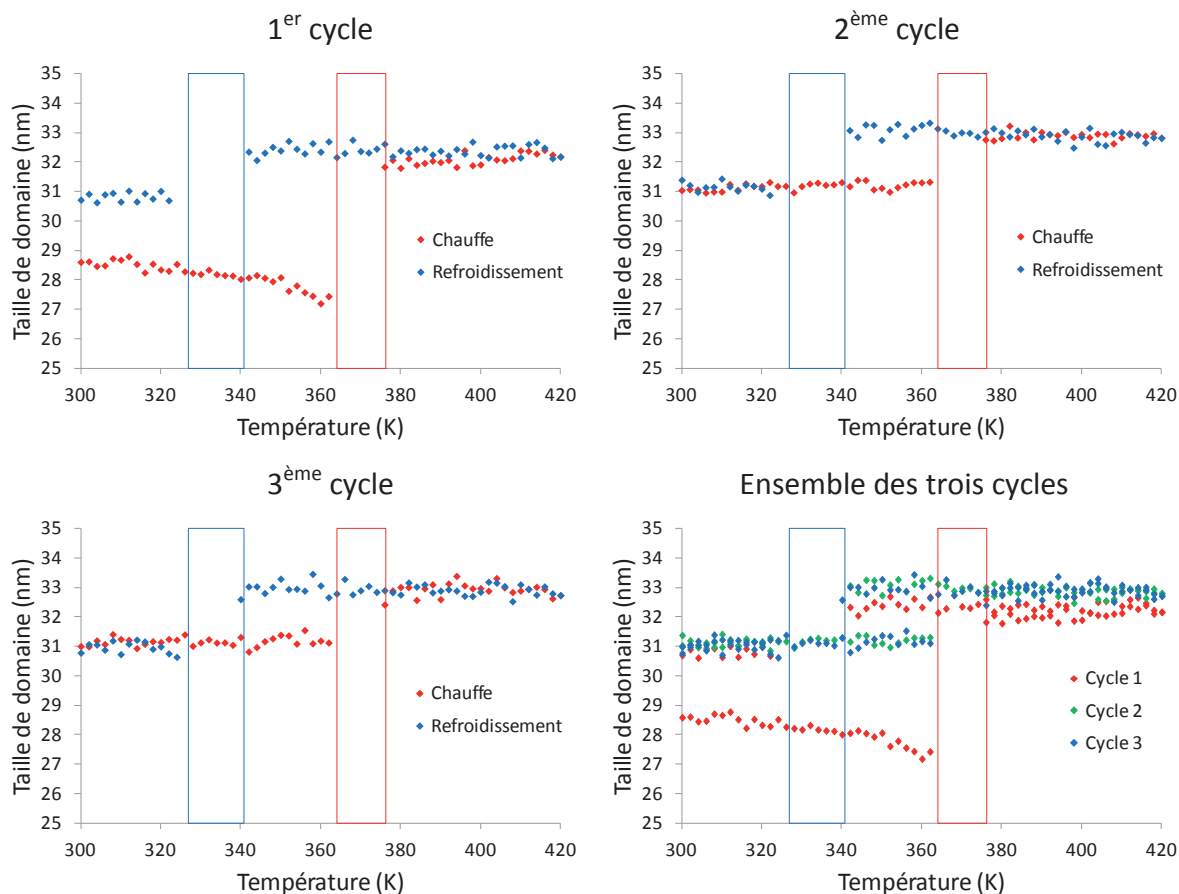
#### III.4. Evolution des paramètres microstructuraux

L'extraction des paramètres microstructuraux que sont les tailles de domaine cohérent et micro-contraintes est réalisée à partir de considérations sur les largeurs des pics de Bragg. Ces paramètres souffrent ainsi des mêmes limitations en terme de précision et de fiabilité que celles des paramètres structuraux, décrites auparavant, mais, là encore, la cohérence et la grande quantité de diffractogrammes mesurés contre-balancent ce manque de précision, en autorisant ainsi une analyse.

Voyons, tout d'abord, l'évolution des tailles de domaine cristallin au cours des trois cycles thermiques (**Figure III.24**). Rappelons qu'il s'agit d'une taille de domaine moyenne et basée sur l'hypothèse de domaines sphériques. La taille indiquée correspond au diamètre de la sphère. **Notons tout d'abord que l'évolution de cette taille de domaine reproduit le cycle d'hystérèse** correspondant à la transition de spin. Ce résultat, prévisible et logique, valide *a posteriori* le calcul fait pour obtenir ces domaines.

Par ailleurs, on remarque, de nouveau, une forte différence dans l'évolution de ces tailles entre la première montée en température et les suivantes. Ainsi, à 300 K (BS) les tailles de domaine sont estimées à environ 29 nm avant cycle thermique et 31 nm après. Il n'est, ici, pas possible d'établir de corrélation entre cette évolution et celles précédemment observées (paramètres de maille, rotation des chaînes). Ce phénomène pouvant plutôt s'expliquer par une recristallisation d'une composante amorphe du matériau. En effet, il serait possible que la synthèse de ce matériau conduise à l'existence d'une telle composante. Par la suite, **les tailles de domaines du matériau semblent se stabiliser autour d'une valeur d'environ 33 nm en haut spin et 31 nm en bas spin**. Cela conduit à une dilatation de l'ordre de 6% qui semblent, compte tenu de la faible précision du résultat, en bonne adéquation avec la dilatation des différents paramètres de maille de ce composé ( $a$  : 2%,  $b$  : 6% et  $c$  : 4%).

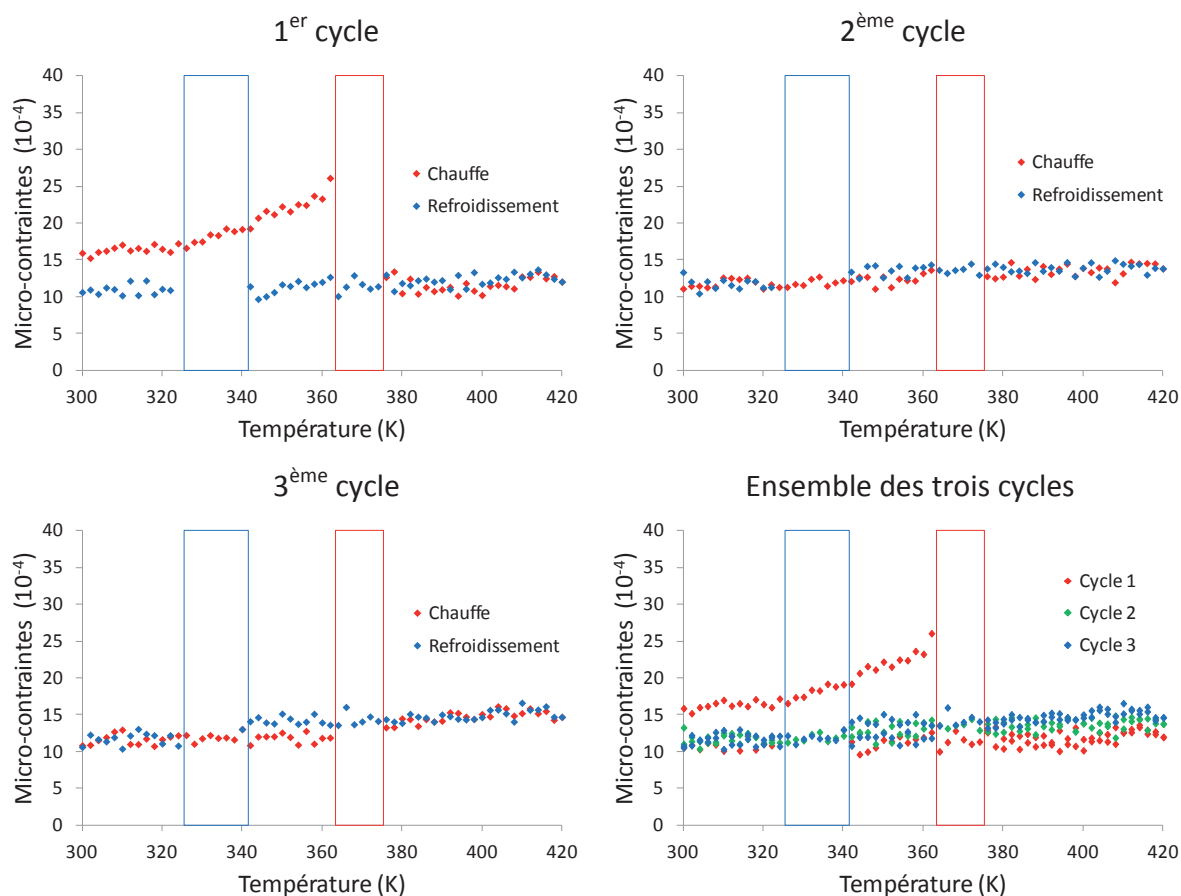
Cependant, les variations observées ici sont dans les limites de la précision des résultats, ce qui rend difficile une interprétation plus poussée des courbes d'évolution en température. Par exemple, la diminution apparente des tailles de domaine bas spin lors de la première montée en température, avant la transition de spin ( $T < 360$  K) peut difficilement être considérée comme significative.



**Figure III.24 :** Evolution de la taille des domaines du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de la température au cours de trois cycles thermiques. Les zones de transitions structurales sont représentées par des cadres rouges pour la transition BS-HS et bleus pour celle HS-BH.

Voyons, enfin, l'évolution des micro-contraintes au cours des trois cycles thermiques (**Figure III.25**). Rappelons que celles-ci traduisent la quantité globale de défauts présents dans l'empilement cristallin. L'évolution des micro-contraintes ne reproduit pas du tout le cycle d'hystérèse. En fait, seule la première transition de BS vers HS semble avoir une influence sur ces micro-contraintes. En effet, lors de cette première montée en température la quantité de défauts semble augmenter de 300 à 360 K, jusqu'à la transition de l'état BS vers l'état HS. La quantité de défauts structuraux chute alors brutalement dans l'état HS. Ces micro-contraintes n'évoluent plus significativement, ni avec la température, ni en fonction du nombre de cycles thermiques, ni en fonction de l'état de spin, et se stabilisent autour d'une valeur inférieure d'environ  $\approx 30\%$  à la valeur initiale, avant tout traitement thermique. **Ainsi, la première transition a pour effet dans ce matériau de diminuer drastiquement les défauts structuraux, les transitions suivantes n'ayant aucun effet significatif.** Cette observation est d'importance mais il est trop tôt pour en déduire le degré de généralité. De même la nature des défauts mis en jeu ainsi que leur échelle d'application (arrangement cristallin, défauts mésoscopiques ...) ne peuvent être obtenues. Cependant, elle confirme l'importance de la première transition BS vers HS dans cette famille de matériaux.





**Figure III.25 :** Evolution des micro-contraintes du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de la température au cours de trois cycles thermiques. Les zones de transitions structurales sont représentées par des cadres rouges pour la transition BS-HS et bleus pour celle HS-BS.

La grande quantité d'informations structurales déduites de cette étude cristallographique, effectuée dans un cas favorable, a permis de démontrer toute l'étendue des possibilités permises par la diffraction des rayons X sur échantillon polycristallin. Cette dernière nous a permis d'accéder aux informations structurales de l'échelle atomique (arrangement cristallin) à l'échelle microscopique (défauts cristallins) et de suivre l'évolution de celles-ci au cours des transitions de spin successives subies par ce matériau polymérique,  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

Certaines questions restent néanmoins à explorer. Parmi celles-ci, citons la possibilité d'une relaxation structurale de ce matériau. En effet, il n'est pas à exclure que les modifications structurales observées ici puissent être réversibles et que le matériau tende à retrouver ses propriétés structurales initiales après avoir été laissé au repos. Citons également la possibilité d'étudier le devenir de ce matériau soumis à un plus grand nombre de cycles thermiques ; Cette étude ayant laissé entrevoir la possibilité de l'insuffisance de trois cycles thermiques pour stabiliser complètement sa structure. Cette étude du devenir « à plus long terme » s'apparente à une étude de fatigabilité que nous allons conduire ci-dessous.

#### IV. Etude de la fatigabilité structurale du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

La question de la **fatigabilité** d'un matériau soumis à une succession de contraintes ou de déformations, provoquées par exemple par des cycles thermiques, est une **question cruciale lorsque des applications sont recherchées**. C'est le cas du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  qui est sans doute le composé de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$  le plus prometteur pour d'éventuelles applications. Un des aspects de la fatigabilité d'un matériau est la fatigabilité structurale. De façon générale, la fatigabilité structurale est un paramètre encore très peu exploré dans le domaine de la conversion de spin. Pourtant, même si cette fatigabilité n'est pas forcément en rapport avec la fatigabilité observé par un suivi des propriétés magnétiques, il s'agit de déterminer la tenue de la structure cristalline suite à de nombreux cycles thermiques et cycles de transition de spin. Ce comportement sera éventuellement déterminant pour des aspects essentiels comme la tenue mécanique, la texture ou le comportement thermique, etc.

A notre connaissance, une seule étude de fatigabilité structurale a été menée à ce jour sur des matériaux à conversion de spin. Il s'agissait alors de complexes monomériques avec des températures de transition relativement basses ( $T < 200\text{K}$ )<sup>[18][20]</sup>. L'étude en question, conduite sur des monocristaux, était principalement exploratoire et a eu pour conclusion de montrer la complexité des comportements possibles. Il paraît ainsi bien aventureux de prédire le comportement d'un matériau du point de vue de la fatigabilité structurale. Celle-ci peut être étudiée via la mesure de mosaïcité lorsque l'échantillon analysé est un monocristal<sup>[18][19][20]</sup>. Dans le cas d'une poudre, cadre de ce travail, la fatigabilité peut être suivie par l'évolution des tailles de domaines cohérents, la réduction de celles-ci indiquant une dégradation de la qualité cristalline et inversement. Le suivi de l'évolution des micro-contraintes peut s'avérer aussi pertinent. De même, un suivi de l'évolution des paramètres de maille et autres paramètres structuraux peut s'avérer aussi utile pour repérer une évolution structurale due à la répétition de la transition de spin un grand nombre de fois. Ces différents critères seront suivis ci-après.

En effet, il a été vu précédemment que  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  semblait montrer une évolution de ses propriétés structurales lors des trois premiers cycles thermiques. Il serait intéressant de savoir si cette évolution des propriétés structurales est le reflet d'une mise en forme du matériau lors des premiers cycles ou d'une sorte de fatigabilité structurale, c'est-à-dire d'une dégradation structurale de ce matériau. Notons que l'amélioration des propriétés structurales au cours des cycles est également possible et est même suggérée pour l'augmentation des tailles de domaines précédemment observée. Pour faire face à cette problématique, il est nécessaire d'obtenir des informations structurales sur un nombre bien plus important de cycles thermiques.

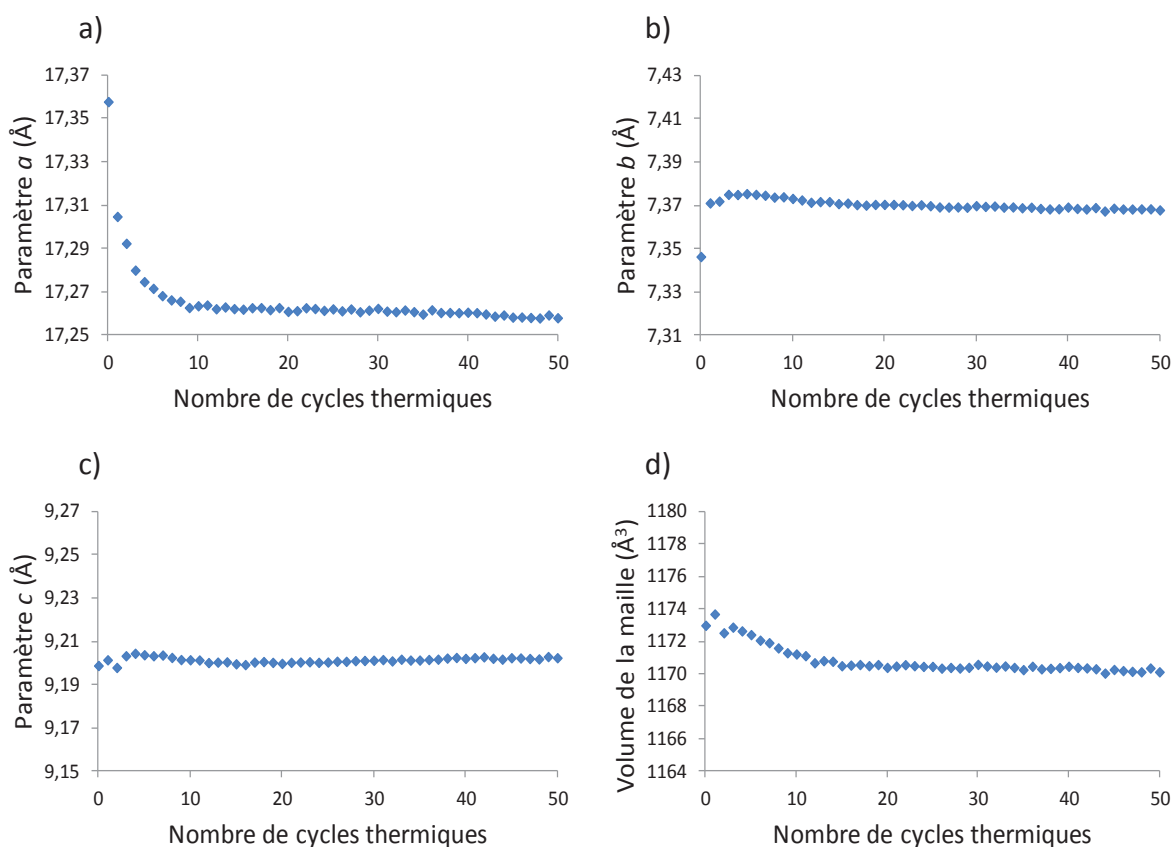
##### IV.1. Protocole expérimental

De nouveau, le même lot de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , sélectionné pour sa qualité cristalline (ref interne JFCE204), a été utilisé. Un échantillon neuf de ce lot (n'ayant subi aucun traitement thermique) a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Co-K $\alpha$ , filtre  $\beta$  : Fe, Détecteur : X'Celerator) équipé d'un four Anton Paar HTK1200 avec un porte échantillon d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Le composé a été mis sous un flux d'azote et une première acquisition de son diffractogramme a été réalisée à 298 K sur un domaine

angulaire de  $10^\circ$  à  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $1,2^\circ$  par minute. Le composé a ensuite été chauffé à 420 K puis refroidi à 298 K avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 100 Kelvin par heure. Ce cycle thermique a été réalisé 50 fois et les diffractogrammes du composé après chacun de ces cycles ont été mesurés à 298 K dans les mêmes conditions. Tous les diffractogrammes ainsi obtenus ont été traités suivant la procédure Rieveld correspondant à la structure du composé dans l'état bas spin. Ceci permet de suivre **les évolutions structurales et microstructurales dans l'état bas spin à « température ambiante » du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  au cours de 50 cycles thermiques.**

#### IV.2. Evolution des paramètres de maille et de la structure cristalline

Voyons, en premier lieu, l'évolution des paramètres de maille du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  au cours de ces 50 cycles thermiques. La **Figure III.26** représente les évolutions des paramètres de mailles  $a$ ,  $b$  et  $c$  et celle du volume, respectivement.



**Figure III.26** : Evolution des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  (a, b et c) ainsi que du volume de la maille (d) du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction du nombre de cycles thermiques auxquels il est soumis.

Rappelons que l'évolution du paramètre  $b$  reflète la distance entre les centres métalliques intra-chaînes au sein du matériau ((Fe-Fe)= $b/2$ ). Ici, il apparaît tout d'abord que cette distance augmente significativement (+2,48(8) pm) après que le matériau ait été cyclé une première fois ce qui avait déjà été observé précédemment. Suite à cela, le paramètre semble

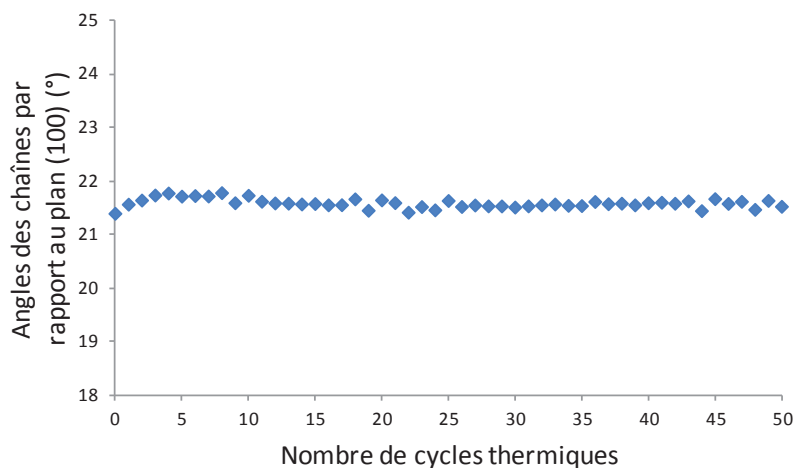
encore augmenter légèrement (+0,40(8) pm), avant de marquer une faible diminution (-0,37(8) pm), pour enfin se stabiliser autour d'une valeur de 7,3674(4) Å, et être considéré comme stable dès le 10<sup>ième</sup> cycle (**Figure III.26.b**).

L'évolution du paramètre  $c$  représente, quant à elle, directement l'évolution de la distance inter-chaînes  $d_1$ . Direction suivant laquelle les chaînes sont fortement liées entre-elles par des liaisons hydrogène. Il est, ainsi, remarqué que cette distance semble très peu évoluer en fonction du nombre de cycles. Là encore on retrouve le comportement précédemment observé d'augmentation et diminution mais avec une amplitude très faible (-0,5(1) pm). Ce paramètre se stabilise autour de 9,2015(5) Å et est parfaitement stable aussi dès le 10<sup>ième</sup> cycle. (**Figure III.26.c**). Notons, tout de même, qu'il apparaît quelques légères oscillations de ce paramètre. Malheureusement il est, ici, difficile de juger de l'aspect significatif ou non de ces variations.

Le paramètre de maille  $a$  est en grande partie gouverné par la distance inter-chaîne  $d_2$ . Suivant cette direction les chaînes sont également liées entre elles par des liaisons hydrogène mais cette fois-ci d'une façon autorisant plus facilement les réarrangements structuraux. Il a, ainsi, pu être précédemment observé que ce paramètre n'apparaissait pas stabilisé à la suite de trois cycles thermiques. Cette étude, faite sur 50 cycles, montre en effet **une très forte diminution initiale du paramètre  $a$  de l'état bas spin en fonction du nombre de cycles**. En effet il peu être observé que ce paramètre diminue fortement lors des 10 premiers cycles (-1,5(2) pm) ; avant de se stabiliser autour de 17,2556(9) Å sur les 40 cycles suivants (**Figure III.26.a**).

L'évolution du volume de la maille reflète l'ensemble des comportements de ces trois paramètres. On y retrouve **une augmentation de volume entre le premier et le deuxième cycle puis une diminution qui prend fin autour du 10<sup>ième</sup> cycle**. Le volume de maille final et stabilisé du matériau est inférieur au volume initial (-1,8(2) Å<sup>3</sup> soit 0,2%). (**Figure III.26.d**).

L'une des modifications structurales marquante associée à la transition de spin dans  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  concerne la rotation des chaînes (paragraphe III). Voyons ici l'évolution de la rotation des chaînes autour de leurs axes telle que précédemment définie en fonction du nombre de cycles et à température et état de spin fixes (BS, 298 K) (**Figure III.27**). Rappelons que l'étude de trois cycles thermiques avait montré que les chaînes présentaient une orientation différente entre le premier cycle et les cycles suivants. On ne dispose, ici, que d'une seule mesure par cycle thermique ce qui rend la mesure de cet angle assez imprécise. Il semble néanmoins que l'orientation des chaînes soit fixe en fonction du nombre de cycles après une évolution initiale faiblement perceptible.



**Figure III.27** : Rotation des chaînes au sein du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction du nombre de cycles thermiques auxquels il est soumis.

L'étude de l'évolution des paramètres de maille et de la structure cristalline du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  montre que le matériau subit une évolution structurale au cours des premiers cycles qui conduit à une structure stabilisée après une dizaine de cycles. Cette mise en forme du matériau au cours des premiers cycles correspond à un rapprochement des chaînes entre elles ainsi qu'un allongement apparent des chaînes et à une légère rotation. Il est à ce stade impossible de savoir si ces évolutions structurales correspondent à des effets réels ou d'un effet de moyenne, impliquant aussi par exemple des effets de surfaces ou de joints de grains. N'oublions pas que la structure cristalline correspond à la structure moyenne de tous les grains constitutifs de la poudre. Néanmoins, il apparaît clairement que **le matériau a besoin d'une dizaine de cycles pour être stabilisé du point de vue structural**.

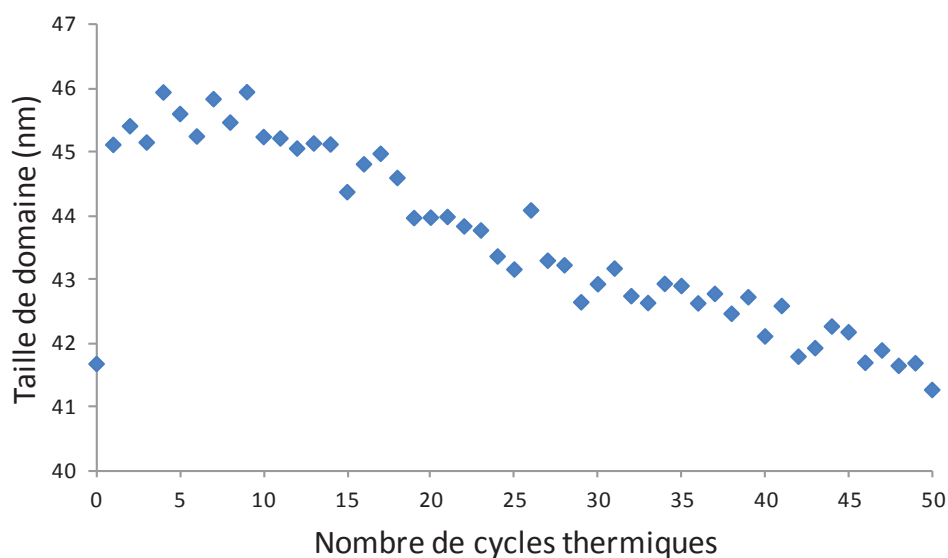
Notons que dans l'étude sur monocristal d'un complexe monomérique, il avait été montré que les premiers cycles (environ 10 aussi) stabilisaient la structure cristalline <sup>[20]</sup>. Dans ce cas, cette stabilisation de la structure se faisait néanmoins au détriment de la qualité cristalline de l'échantillon. Pour savoir ce qu'il en est dans le cas présent, échantillon polycristallin, regardons l'évolution des paramètres microstructuraux en fonction du nombre de cycles.

#### IV.3. Evolution des paramètres microstructuraux

Traisons à présent de l'évolution des paramètres microstructuraux en commençant par l'évolution des estimations des tailles des cristallites du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (**Figure III.28**). La courbe montre que, comme vu précédemment (cf paragraphe III) la taille des cristallites (ou taille de domaine cohérent) augmente fortement lors du premier cycle d'hystérèse. Ceci est probablement dû à une réorganisation d'une composante amorphe de ce matériau. Les tailles de domaine cohérent semblent ensuite se stabiliser jusqu'au 10<sup>ème</sup> cycle, puis elles diminuent continûment et quasi-linéairement sur toute la durée de l'étude. Il ne semble pas y avoir de stabilisation, et la taille des domaines diminue de 8 % entre le premier et le 50<sup>ème</sup> cycle. **La diminution significative des tailles de domaines cohérents correspond à une dégradation de la qualité cristalline du matériau, c'est-à-dire à une amorphisation**

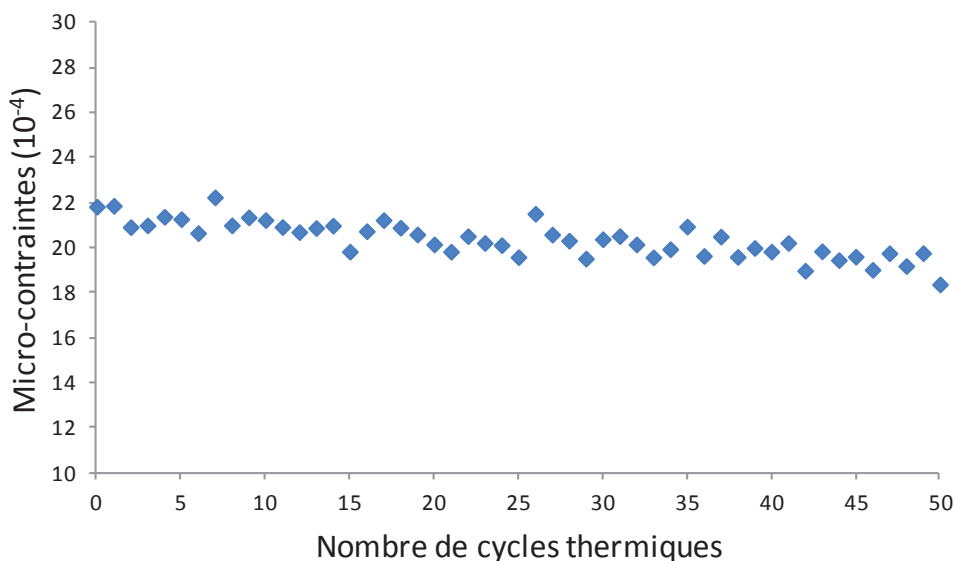
**progressive.** D'ailleurs, en émettant l'hypothèse que cette diminution soit linéaire, il semble que **le matériau tende vers une taille des cristallites nulle, c'est-à-dire à une déstructuration complète du matériau, après environ 500 cycles.** Cette déstructuration ne peut pas être sans effet sur les propriétés mécaniques de l'échantillon et probablement pas non plus sur ses propriétés magnétiques ou optiques, qui sont aussi liées aux propriétés structurales. Il est cependant difficile, à ce stade, d'estimer l'influence précise de cette déstructuration sur les propriétés de transition de spin. Néanmoins, comme les composés amorphes et/ou non organisés (tels que des liquides) présentent le plus souvent des conversions de spin graduelles <sup>[21]</sup>, il n'est pas impossible que cette évolution conduise à des transitions de spin moins abruptes.

Ainsi, clairement, **ce matériau présente une fatigabilité structurale** lorsqu'il est soumis à un grand nombre de cycles thermiques.



**Figure III.28 :** Evolution de la taille des domaines du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction du nombre de cycles thermiques auxquels il est soumis.

Par ailleurs, l'évolution des micro-contraintes au cours de ces 50 cycles (**Figure III.29**) ne permet pas de distinguer une évolution significative des défauts cristallins au sein du matériau au cours de ces 50 cycles. Notons que la diminution des micro-contraintes précédemment observée lors du premier cycle d'hystérèse n'est pas retrouvée dans cette étude. Encore une fois, la faible précision de ce résultat pourrait aisément expliquer cette différence. Il apparaît, néanmoins, que, à première vue, la fatigabilité du composé ne se traduit pas par une augmentation des défauts cristallins au sein du matériau. Au contraire, les micro-contraintes semblent en très faible diminution lorsque le nombre de cycles augmente.



**Figure III.29** : Evolution des micro-contraintes du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction du nombre de cycles thermiques auxquels il est soumis.

Ainsi, cette étude a permis de démontrer que le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  présente une **mise en forme au niveau de sa structure cristalline au cours des 10 premiers cycles thermiques**, la structure étant stable par la suite. Cette mise en forme correspond à un rapprochement des centres métalliques et un mouvement des chaînes. Cette évolution s'accompagne d'une **diminution des tailles de domaine cohérent qui se poursuit après chaque cycle sans être apparemment stoppée**. Ce comportement montre ainsi que le matériau se fatigue dans ces conditions.

Ce résultat a été jugé assez intéressant pour essayer d'aller plus avant dans l'interprétation des résultats. Par exemple, il reste à caractériser finement l'évolution des domaines cohérents, **en ne se limitant pas uniquement à leur taille mais en abordant la description de leur morphologie**. L'un des objectifs est de déterminer l'influence de cette fatigue sur les propriétés de transition de spin et d'estimer si celle-ci serait suffisamment faible pour permettre à ce matériau de satisfaire à un cahier des charges d'une éventuelle application. L'accès à la **morphologie des domaines cristallins**, décrit ci-après, correspond à un travail minutieux, très chronophage et novateur pour ce qui concerne les poudres de matériaux à transition de spin.

## V. Morphologies microstructurales

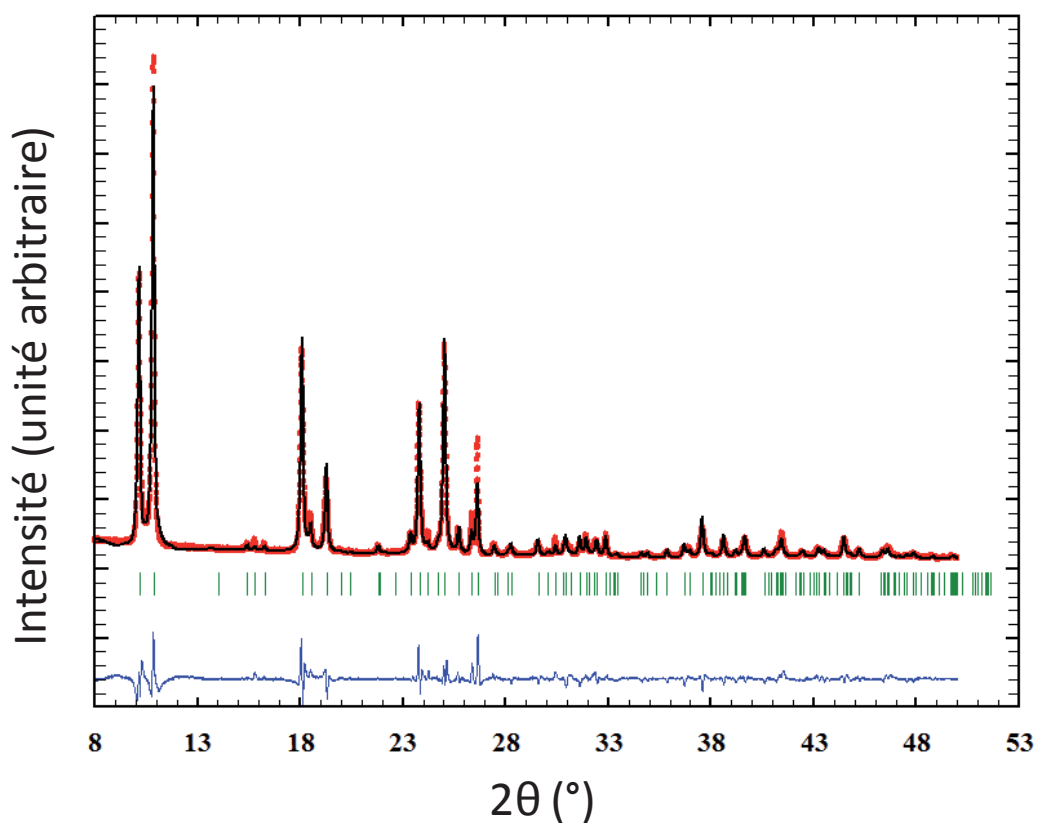
Nous avons pu observer lors de la résolution structurale du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  qu'il existait quelques imperfections dans la correspondance entre diffractogrammes calculés et observés. Ce type de défauts peut avoir pour origine l'anisotropie des tailles de domaines cohérents (cristallites) et/ou des micro-contraintes. En effet, dans ces cas de figure, il résulte un élargissement différent des pics de Bragg en fonction de leurs indices de Miller. L'étude que nous nous proposons donc de faire est **d'améliorer la résolution structurale** de ce matériau en affinant l'élargissement des pics de Bragg sur la base de **modèles anisotropes** des tailles de domaines et micro-contraintes. Cette étude sera conduite sur le lot de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (ref. interne : JFCE204) déjà utilisé auparavant en raison de sa grande qualité cristalline. Le matériau, vierge de toutes études thermiques, sera ainsi étudié. Ce composé avait déjà été au centre des études menées au cours des paragraphes III et IV, où il avait subi 3 et 50 cycles thermiques, respectivement. Ainsi, les échantillons issus de ces deux études seront également étudiés. Il sera, ainsi, possible d'évaluer l'influence de l'histoire du composé sur ses propriétés structurales.

### V.1. Protocole expérimental

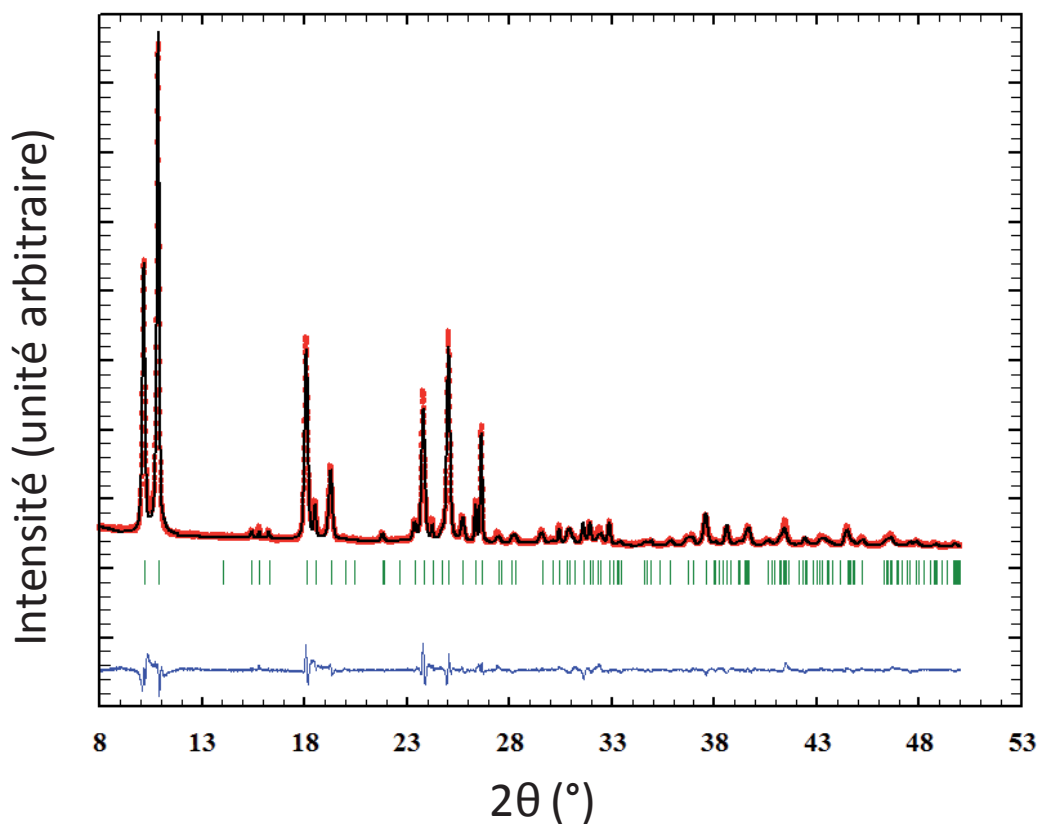
Afin de parvenir à un affinement anisotrope des tailles de domaines et des micro-contraintes, des diffractogrammes de très grande qualité sont nécessaires. Le service RX de l'ICMCB est équipé pour cela d'un diffractomètre haute précision et strictement monochromatique. Les échantillons de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  ont été placés sur des portes échantillons en PVC (matériau amorphe ne diffractant pas) dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Cu- $K\alpha_1$ , monochromateur : Ge (111), Détecteur : X'Celerator). Leurs diffractogrammes respectifs ont ensuite été mesurés sur un domaine angulaire de  $8^\circ$  à  $50^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $0,5^\circ$  par heure. Les trois échantillons utilisés au cours de cette étude sont issus du même lot de synthèse. Le premier est un échantillon vierge de toutes mesures, le second est l'échantillon issu de l'étude des trois cycles thermiques (cf paragraphe III) et le troisième est l'échantillon issu de l'étude de 50 cycles thermiques (cf paragraphe IV). **Pour ces deux derniers, la mesure de leurs diffractogrammes a été effectuée environ deux semaines après leur retour sous conditions ambiantes.** A l'exception de l'élargissement des pics de Bragg, les diffractogrammes obtenus ont été traités avec des affinements Rietveld suivant le protocole précédemment employé lors de la résolution structurale de l'état bas spin. L'élargissement des pics de Bragg a été traité en affinant des modèles anisotropes des tailles de domaines et des micro-contraintes. Il en résulte une qualité bien supérieure de l'affinement Rietveld par rapport à un affinement isotrope comme illustrée **Figure III.30**. Il est en effet bien visible que la différence entre diffractogrammes théorique et expérimental est nettement diminuée. Remarquons, par exemple, l'amélioration de la correspondance du pic situé aux alentours de  $27^\circ$  ( $2\theta$ ). Notons, par ailleurs, que des affinements anisotropes des tailles de domaines seules et des micro-contraintes seules ont été tentés mais avec des résultats de bien moins bonne qualité. Sur la base de cette nette amélioration, il est possible de conclure que ce matériau présente, effectivement, des tailles de domaines et des micro-contraintes anisotropes. Notons que l'obtention de tels résultats apparaît tellement chronophage tant pour l'aspect instrumental que dans le traitement des données, que cette démarche ne peut être systématique et doit être réservée à des études spécifiques.



a)



b)



**Figure III.30** : Diffractogrammes expérimentaux (cercles rouges) et calculés (ligne noire) et différence (ligne bleue) du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  vierge pour des affinements microstructuraux isotrope (a) et anisotrope (b). Les traits verts indiquent les positions des pics de Bragg.

## V.2. Evolution structurale temporelle

Les données cristallographiques de ces nouveaux affinements Rietveld ainsi que les indices de résolution structurale en fonction du nombre de cycles thermiques subis sont donnés dans le **Tableau III.5**. Les paramètres de maille du composé vierge diffèrent légèrement des résultats précédemment obtenus. Ceci est la conséquence d'un meilleur ajustement des positions des pics de Bragg associé à ce nouvel affinement. En conséquence, les paramètres de maille des échantillons ayant subi 3 et 50 cycles présenteront des valeurs absolues légèrement différentes par rapport aux protocoles précédents (paragraphes III et IV).

La forte diminution du paramètre de maille  $a$  en fonction du nombre de cycles thermiques (0, 3 ou 50) se retrouve bien dans ces résultats. En revanche, l'évolution faible précédemment observée pour le paramètre  $b$  ne se retrouve pas ici. Cette différence est peut-être liée à une réorganisation structurale du matériau après les cycles thermiques. En effet, il est possible que les modifications structurales apportées par les cycles thermiques n'aboutissent pas à une structure thermodynamiquement stable. Ainsi, suite aux cycles thermiques (retour aux conditions ambiantes), **cette structure pourrait évoluer dans le temps vers une structure plus stable**. On parlera alors de **relaxation structurale temporelle**.

L'évolution du paramètre  $c$  va également dans ce sens. En effet, ce paramètre n'avait montré que très peu de variation en fonction du nombre de cycles thermiques, alors que dans le cas présent il semble avoir significativement diminué. Il est donc probable que le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  soit sujet à un phénomène de relaxation structurale. En dehors des paramètres de maille, il n'a pas été possible de relever de différences structurales notables entre ces trois échantillons. Enfin, remarquons, qu'en dépit d'affinements structuraux de très bonne qualité les facteurs de Debye-Waller restent ici relativement élevés. C'est ici, probablement, une limitation imposée par les affinements structuraux en blocs rigides.

Histoire de l'échantillon	Composé vierge	2 semaines après avoir subi 3 cycles	2 semaines après avoir subi 50 cycles
$a$ (Å)	17,3401(4)	17,2340(3)	17,2289(3)
$b$ (Å)	7,3350(1)	7,3388(1)	7,3441(1)
$c$ (Å)	9,1885(2)	9,1569(2)	9,1686(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1168,68(4)	1158,14(3)	1160,10(3)
Densité	1,983	2,001	1,997
Rwp (%)	7,44	6,56	5,59
Rp (%)	5,49	4,90	4,19
$B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )	6,6(1)	8,5(1)	11,1(1)

**Tableau III.5** : Données cristallographiques et indices de résolution structurale du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de l'histoire du composé.

## V.3. Evolution microstructurale temporelle

Donnons ici les valeurs des tailles de domaines obtenues, avec ces affinements anisotropes, le long des axes cristallographiques (**Tableau III.6**).

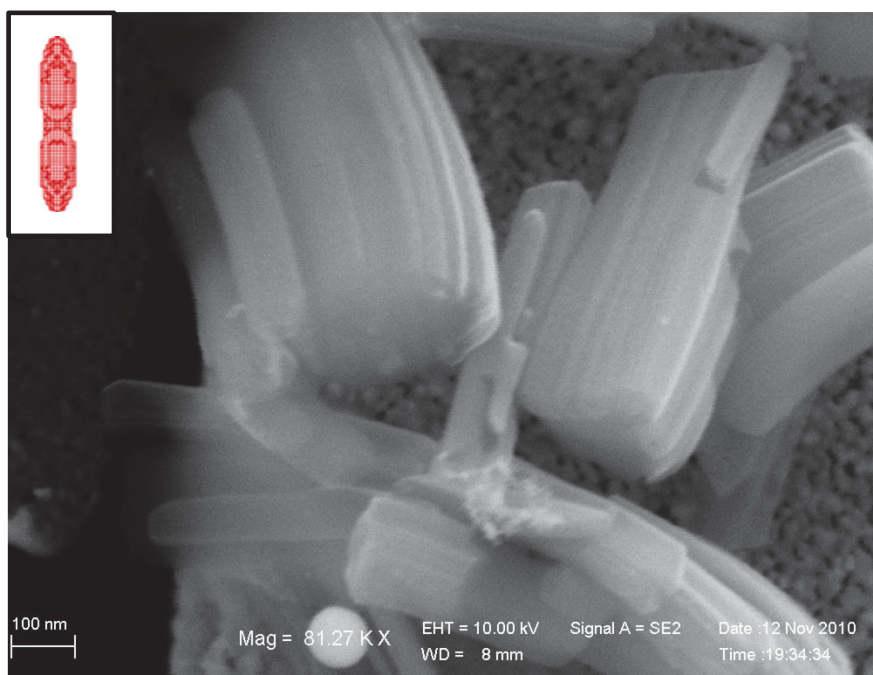
Histoire de l'échantillon	Composé vierge	2 semaines après avoir subi 3 cycles	2 semaines après avoir subi 50 cycles
Dimension des cristallites suivant $a$ (nm)	64	56	56
Dimension des cristallites suivant $b$ (nm)	527	392	265
Dimension des cristallites suivant $c$ (nm)	52	51	52
Micro-contraintes selon $a$ ( $10^{-4}$ )	46	19	18
Micro-contraintes selon $b$ ( $10^{-4}$ )	21	17	18
Micro-contraintes selon $c$ ( $10^{-4}$ )	33	17	24

**Tableau III.6** : Estimations des dimensions des cristallites et des micro-contraintes du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de l'histoire du composé.

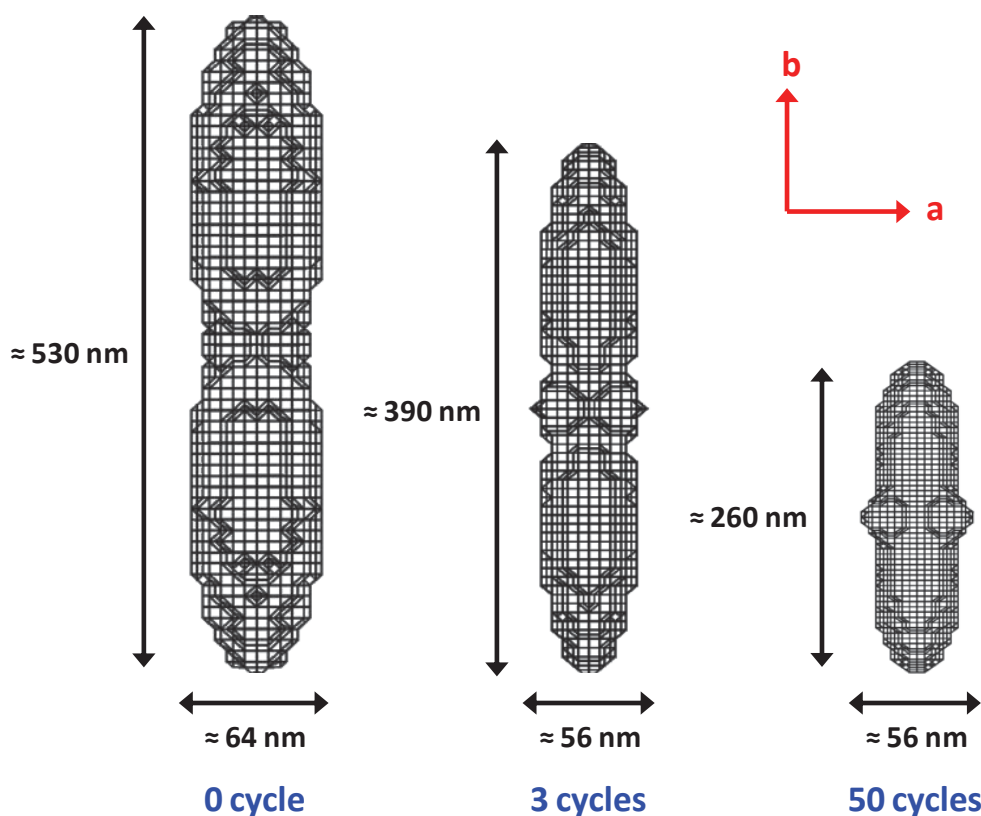
Du point de vue de l'évolution des micro-contraintes en fonction du nombre de cycles thermiques, l'évolution la plus marquante est celle survenant le long de l'axe  $a$ . En effet, c'est selon cette direction que les réarrangements structuraux ont été les plus forts. Il est donc logique de constater ici une forte diminution en fonction du nombre de cycles thermiques des micro-contraintes le long de cet axe. Cela semble traduire une certaine métastabilité structurale du matériau avant cycles thermiques. L'existence probable d'une relaxation structurale suivant les axes  $b$  et  $c$  rend, en revanche, difficilement interprétable l'évolution des micro-contraintes suivant ces axes. En effet, une réorganisation structurale peut avoir pour conséquence de diminuer ou d'augmenter les défauts structuraux.

Les résultats des affinements anisotropes des tailles de domaines (cristallites) sont comparativement bien plus riches d'enseignements et permettent d'accéder à une représentation volumique des domaines cohérents. En premier lieu, concentrons-nous sur l'échantillon n'ayant subi aucun cycle thermique. Cet échantillon présente une **morphologie allongée des cristallites le long de l'axe  $b$**  (Tableau III.6). Cette forme en aiguille des cristallites est à mettre en parallèle avec la structure polymérique de ce matériau, où rappelons-le, les chaînes polymériques sont alignées le long de ce même axe. Il est également intéressant de constater que cette forme apparaît en bonne adéquation avec les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage par Etrillard et al. en 2011<sup>[10]</sup> sur un matériau similaire (Figure III.31). On constate ainsi que la forme et la taille obtenues ici semblent correspondre aux fibres constituant les particules du matériau. Ce résultat montre la cohérence des affinements réalisés ici et valide *a posteriori* la démarche réalisée.

Intéressons-nous, à présent, à l'évolution de la taille et de la morphologie des cristallites en fonction du nombre de cycles thermiques. Il est ici constaté que la dimension des cristallites suivant l'axe  $c$  ne semble pas évoluer (Tableau III.6). On choisira donc de représenter les cristallites de chaque échantillon le long de cet axe afin de faire apparaître les dimensions des cristallites suivant les axes  $a$  et  $b$  (Figure III.32).



**Figure III.31 :** Cliché MEB de nanoparticules  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Avec en haut à gauche une vue d'une cristallite déduite de l'affinement microstructural de données de diffraction X.

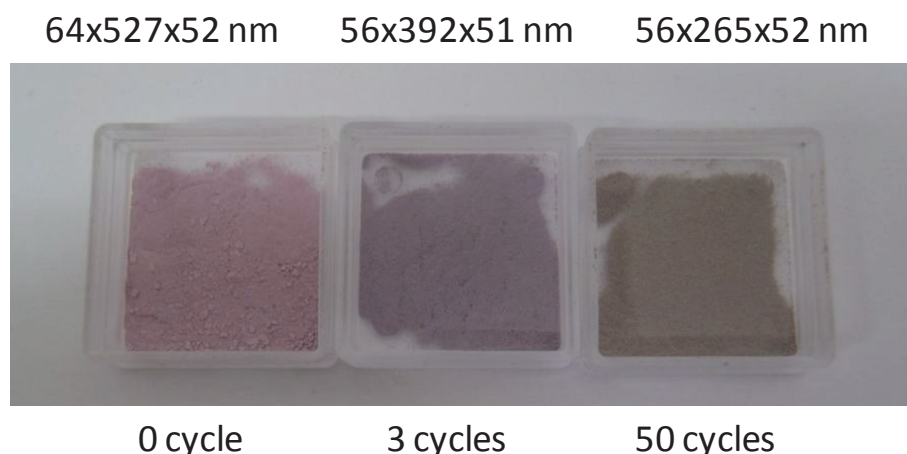


**Figure III.32 :** Taille et morphologie des cristallites de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de l'histoire du composé. De gauche à droite : l'échantillon vierge, deux semaines après trois cycles thermiques et deux semaines après 50 cycles thermiques

L'évolution de la morphologie des cristallites en fonction du nombre de cycles thermiques est ici légèrement surprenante. En effet, les études préalablement effectuées indiquaient une augmentation importante de la taille des domaines cohérents lors des premiers cycles thermiques. Suite à cela, on constatait une diminution de la taille des cristallites qui aboutissait, après 50 cycles, à des valeurs proches des tailles de domaines du matériau vierge. Ce comportement n'est pas retrouvé ici. En effet, après 3 cycles la taille des cristallites a diminué, et après 50 cycles la diminution est encore plus prononcée alors que l'on devrait constater un retour aux dimensions initiales. Ceci pourrait être la conséquence du phénomène de relaxation structurale. Ainsi la réorganisation structurale aurait pour conséquence une nette dégradation des cristallites. Quoiqu'il en soit, la diminution des cristallites suivant l'axe  $a$  au cours des premiers cycles apparaît logique au vu de la forte réorganisation structurale se produisant le long de cet axe au cours des premiers cycles.

En ce qui concerne la taille des cristallites le long de l'axe  $b$ , une forte diminution est constatée. Cet axe correspondant à l'axe des chaînes, cela signifie que les cycles thermiques subis par le matériau ont une forte tendance à briser les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^{2+}$ . Ce résultat donne une portée majeure à cette étude puisqu'elle prouve ainsi **la dégradation structurale du matériau le long des chaînes de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^{2+}$  au fur et à mesure des cycles de transition thermique**. Cette dégradation pourrait, pour un plus grand nombre de cycles thermiques, remettre en jeu les propriétés de transition.

Cette étude a permis d'établir que le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  présentait des domaines cristallins et micro-contraintes à caractère fortement anisotrope et ainsi d'en tirer des informations structurales. Parmi celles-ci, la dégradation structurale du matériau soumis à un grand nombre de cycles thermiques. Ainsi, il serait intéressant de savoir si cette dégradation est simplement structurale ou si elle est accompagnée d'une destruction du matériau comme la forte évolution de son aspect visuel (allant de rose à gris) en fonction du nombre de cycles thermiques subis le suggère (**Figure III.33**). En effet, la perte de cristallinité de ce matériau pourrait se traduire par le réarrangement des chaînes en position désordonnée mais pourrait également être le signe d'une dégradation ou le caractère polymérique de ce matériau serait perdu.



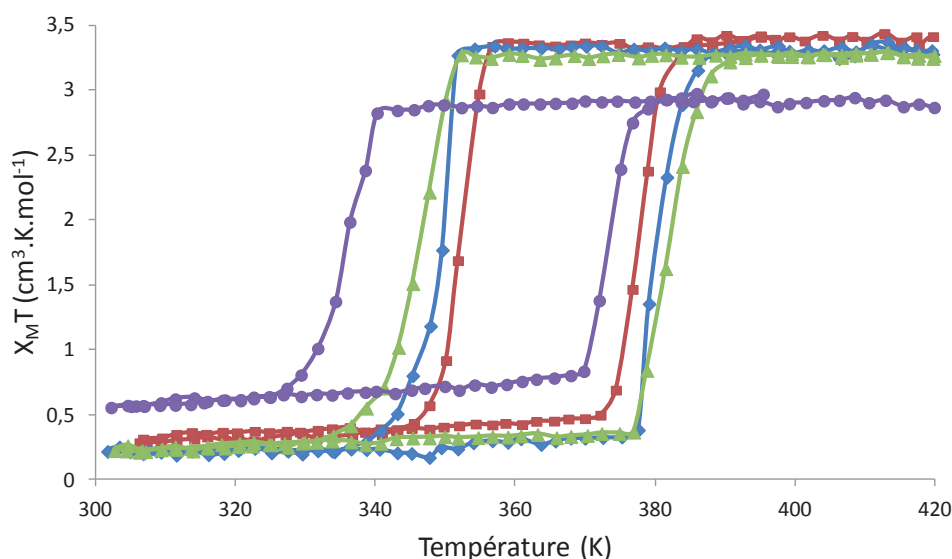
**Figure III.33** : Aspect visuel des échantillons de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction du nombre de cycles thermiques subis. De gauche à droite : avant cycles thermiques, après trois cycles thermiques et après 50 cycles thermiques

## VI. Evolution microstructurale à haute température

Après avoir travaillé sur le comportement structural du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  dans la gamme de températures de sa transition de spin [300-420 K], nous avons cherché à déterminer le **comportement de ce matériau soumis à des températures bien supérieures à sa transition de spin**. L'objectif étant de définir sa température de dégradation et de déceler d'éventuelles modifications intermédiaires de ses propriétés.

### VI.1. Mesures magnétiques

Tout d'abord, un échantillon de  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (ref. interne JFCE163) a été utilisé afin de caractériser l'influence de différents traitements thermiques sur ses propriétés magnétiques. Pour ce faire, l'échantillon a été placé dans un susceptomètre magnétique. Deux premiers cycles thermiques ont été effectués afin de parvenir à l'hystérèse stabilisée du matériau avant traitement thermique. Le composé a ensuite été chauffé et maintenu à 453 K pendant 24 h avant de mesurer de nouveau son hystérèse. Le même procédé a été répété pour des températures de 473 K et 520 K. Cela permet d'aboutir à l'évolution de la boucle d'hystérèse du composé en fonction du traitement thermique (**Figure III.34**).



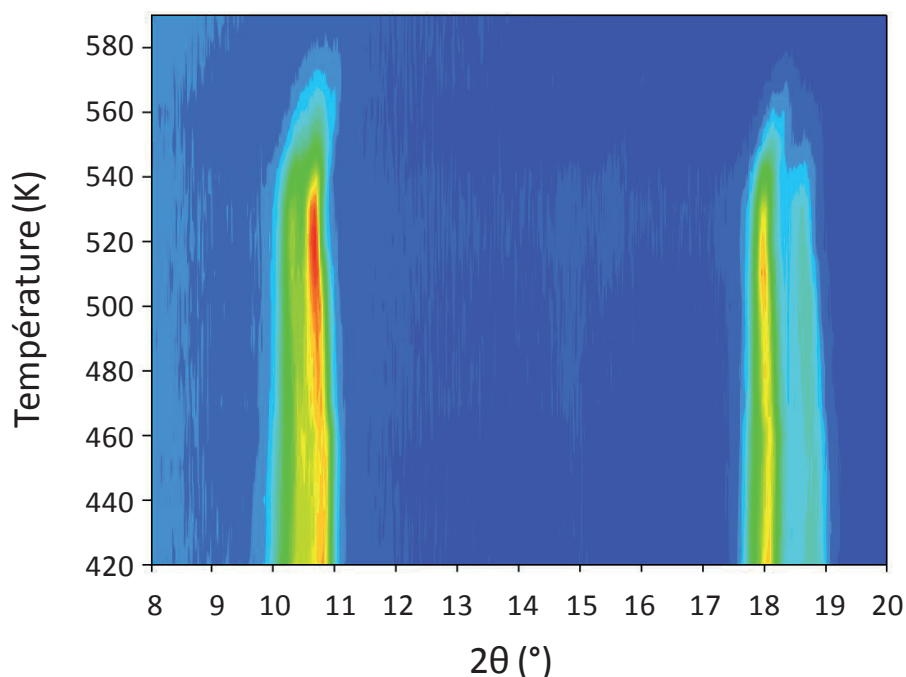
**Figure III.34** : Mesures magnétiques de l'hystérèse thermique du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction du traitement thermique. En rouge avant traitement thermique, en bleu après 24 h à 453 K, en vert après 24 h à 473 K et en violet après 24 h à 520 K

Le comportement magnétique effectué à la suite des traitements thermiques à 453 K, 473 K et 520 K semble montrer un élargissement progressif de la boucle d'hystérèse comparé au matériau dans l'état initial. Ainsi, il semble que plus le traitement thermique soit réalisé à haute température, plus la boucle d'hystérèse s'élargit. Notons que dans le cas du traitement thermique effectué à 520 K, la boucle d'hystérèse se décale également vers les basses températures. Enfin, suite à ce dernier, notons une importante augmentation du

résidu HS à basse température ainsi que du résidu BS à haute température, ce qui engendre une diminution du taux de conversion BS-HS. Ceci pourrait indiquer une dégradation partielle du matériau. Ces mesures démontrent l'influence d'un traitement thermique sur les propriétés de transitions de spin du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Nous chercherons donc à évaluer si des modifications structurales peuvent expliquer ou être associées à ces modifications.

## VI.2. Protocole expérimental

Un échantillon de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (ref interne JFCE163) a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Cu-K $\alpha$ ) équipé d'un four avec un porte échantillon en platine. Le composé a été mis sous un flux d'azote puis chauffé jusqu'à 420 K à une vitesse de 100 K par heure. Des diffractogrammes ont ensuite été mesurés tous les 10 K de 420 K à 590 K avec la même vitesse de chauffe et sur un domaine angulaire de  $8^\circ$  à  $20^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $0,2^\circ$  par minute. Les 18 diffractogrammes obtenus mis bout à bout sont représentés **Figure III.35**.



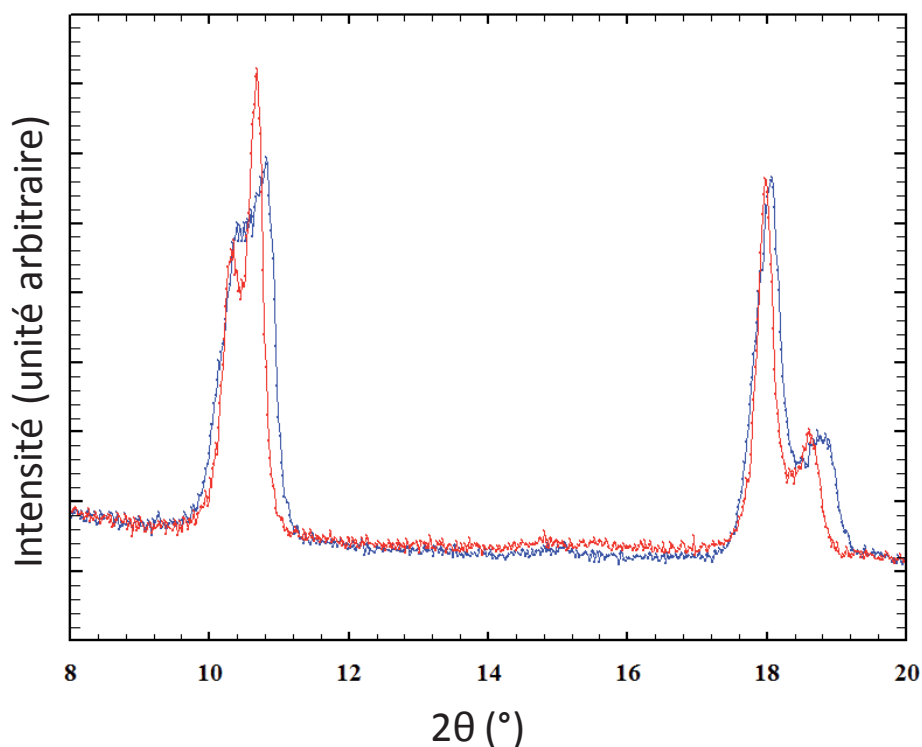
**Figure III.35** : Evolution des diffractogrammes du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de la température. Figure construite sur la base des 18 diffractogrammes collectés à l'aide du logiciel WinPLOTR-2006

Ces diffractogrammes permettent, dans un premier temps, de visualiser la tenue en température du matériau à travers la disparition des pics de Bragg. **Cela suggère une possible dégradation du matériau** qui interviendrait à **partir de 520 K**. Dans ce cas, **le matériau serait complètement dégradé au-delà de 590 K**. Ce résultat apparait cohérent avec les mesures magnétiques qui avaient indiqué une légère diminution de la TS après 24 h à 520 K.

Bien que la faible qualité de ces diffractogrammes ne permette pas un affinement fiable de la structure du composé, ni même l'obtention des paramètres de maille (en raison du nombre trop faible de pics de Bragg indépendants), il reste toutefois possible d'obtenir des informations microstructurales. En effet, ces dernières peuvent être obtenues sur la seule base de l'élargissement des pics de Bragg.

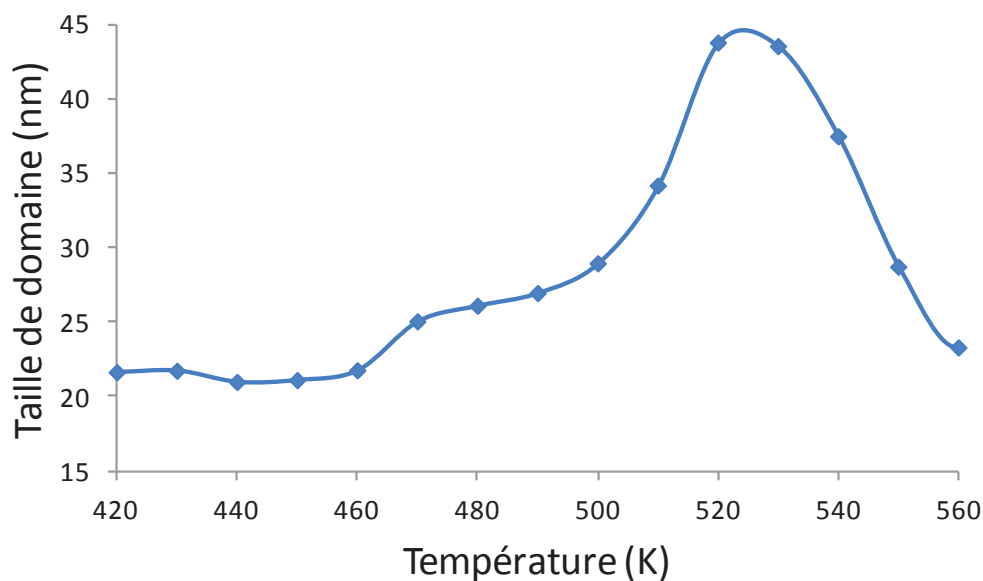
### VI.3. Evolution microstructurale : amélioration de la cristallinité

En comparant simplement les diffractogrammes obtenus à 420 K et 520 K, on constate une forte diminution de la largeur des pics de Bragg à haute température (**Figure III.36**). Encore une fois la faible qualité des diffractogrammes limite ici les possibilités d'affinement. Ainsi, seule l'évolution des tailles de domaines cohérents a pu être obtenue de façon relativement fiable (**Figure III.37**). En effet, des affinements Rietveld ont été effectués mais le faible domaine angulaire des mesures ne permet pas d'aboutir à des paramètres de maille (et par conséquent structuraux) fiables. Remarquons, que la qualité de ces diffractogrammes ne permet pas ici l'emploi d'un modèle anisotrope des tailles de domaines cohérents. Ainsi, les tailles obtenues ici sont basées sur l'hypothèse de domaines sphériques et correspondent au diamètre des cristallites.



**Figure III.36** : Diffractogrammes du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  montrant la réduction de la largeur des pics de Bragg entre 420 K (bleu) et 520 K (rouge)





**Figure III.37** : Evolution de la taille des domaines cohérents du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de la température.

L'évolution des tailles de domaines cohérents à haute température est riche en enseignements. Deux zones de comportements distincts sont observées. Tout d'abord, il apparaît clairement une augmentation de la taille des domaines de 460 K à 520 K, où les tailles de domaines ont plus que doublé par rapport à l'état initial à 420 K. Cette augmentation semble d'ailleurs plus rapide après 500 K. Au-delà de 520 K, les tailles de domaines diminuent drastiquement ce qui peut correspondre à de la dégradation progressive et irréversible du matériau. La forte augmentation des tailles de domaines cohérents observée avant 520 K est probablement à l'origine de l'élargissement de la boucle d'hystérèse observé lors des mesures magnétiques. En effet, la coopérativité augmente avec la taille des domaines cohérents. En ce sens **une chauffe du composé jusqu'à 520 K améliore la qualité cristalline et, de concert, l'hystérèse magnétique de ce matériau.**

Cette étude exploratoire est très prometteuse car elle ouvre la voie à un meilleur contrôle des propriétés de la transition de spin du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  qui pourrait alors être modifiée par traitement thermique. Elle met aussi en lumière une amélioration de la cristallinité par effet de chauffe à une température (520 K) à la limite de la destruction du matériau lui-même. De plus, cela permet également d'envisager la **possibilité de régénérer ce type de matériau à la suite de la fatigue subie au cours d'un grand nombre de cycles thermiques.** Pour cela une chauffe à 520 K pourrait être utilisée.

## VII. Etude de différents échantillons de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ : Structure et microstructure

Les études menées ici ont permis d'aboutir non seulement à une structure cristallographique fiable du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  mais également à des études de l'évolution structurale et microstructurale en fonction de la température, du nombre de cycles thermiques, ou encore d'un traitement thermique de ce matériau. Ces études ont pu être menées grâce à l'obtention d'échantillons polycristallins d'une très bonne qualité cristalline. Il reste, ainsi, à déterminer si ces résultats peuvent être généralisés à des échantillons présentant une qualité cristalline inférieure. En particulier, si la structure cristallographique est conservée pour d'autres échantillons de ce matériau et, le cas échéant, identifier s'il existe des différences microstructurales entre eux.

Pour ce faire, deux approches seront utilisées. La première consistera en un affinement Rietveld classique de différents échantillons de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . La seconde s'appuiera sur la **méthode d'analyse PDF** (par distribution fonction).

Neuf échantillons issus de synthèses différentes ont été sélectionnés pour ces études et numérotés de 1 à 9 (ref. interne 1 : JFCE204, 2 : JFSD26, 3 : JFCE163, 4 : JFSD25, 5 : JFCE197, 6 : JFCE195, 7 : JFCE168, 8 : JFCE203, 9 : JFCE165)

### VII.1. Affinements structuraux de type Rietveld

Comme il a été vu dans le paragraphe V, il est possible, lors d'un affinement Rietveld, de réaliser des affinements anisotropes des tailles de domaines cohérents et des micro-contraintes. Cependant cela n'est possible qu'avec des mesures de très hautes qualités nécessitant un très long temps d'acquisition. Pour cette raison, l'étude, présentée ici, ne sera pas aussi aboutie. Malgré tout, les diffractogrammes obtenus avec le protocole expérimental ci-après sont de bonnes qualités. Ainsi, les affinements Rietveld seront réalisés, dans un premier temps, dans l'hypothèse d'un élargissement isotrope des tailles de domaines et des micro-contraintes. Une première estimation de ces paramètres sera alors obtenue. Dans un second temps, les affinements Rietveld seront réalisés en affinant les tailles de domaines de manière anisotrope. Pour ce faire et compte tenu de la qualité insuffisante des diffractogrammes, les micro-contraintes ne pourront être affinées. Elles seront alors fixées à une valeur nulle. Cela permettra d'obtenir une estimation de la forme des cristallites mais aura pour inconvénient d'en sous-estimer les dimensions.

#### VII.1.1. Protocole expérimental

Les neuf échantillons de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  ont été placés sur des portes échantillons en PVC (matériau amorphe ne diffractant pas) dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X :  $\text{Cu-K}\alpha_1$ , monochromateur : Ge (111), Détecteur : X'Celerator). Leurs diffractogrammes respectifs ont ensuite été mesurés à température ambiante (BS) sur un domaine angulaire de  $8^\circ$  à  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $4^\circ$  par heure.

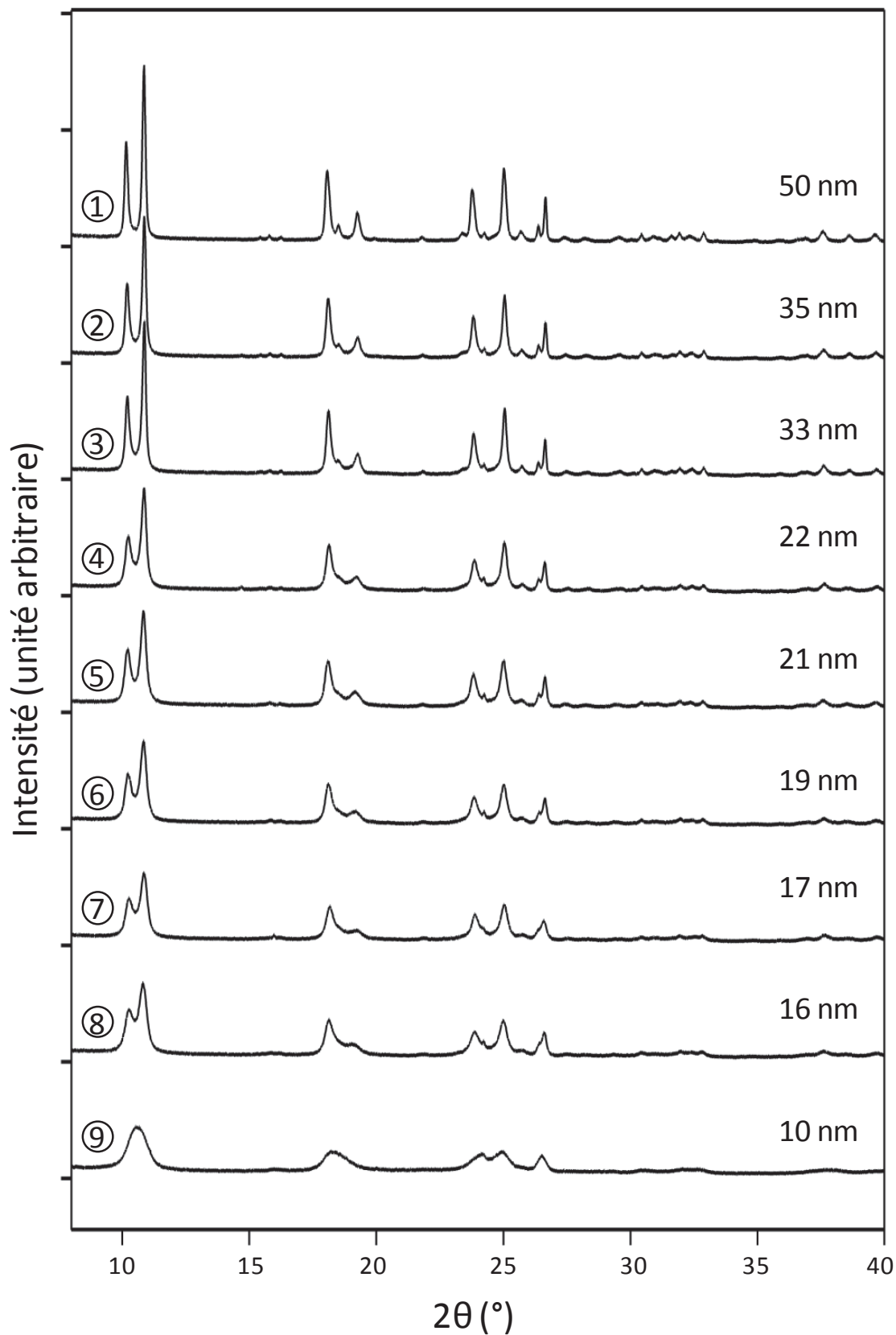
Les diffractogrammes obtenus ont été traités avec des affinements Rietveld. Dans un premier temps, le protocole précédemment employé lors de la résolution structurale de l'état bas spin (paragraphe II) a été utilisé. Dans un second temps, les affinements Rietveld ont été effectués selon le protocole utilisé dans le paragraphe V. Toutefois, seules les tailles de domaines cohérents ont alors pu être affinées (les micro-contraintes étant fixées à une valeur nulle).

### VII.1.2. Affinement isotrope des tailles de domaines cohérents

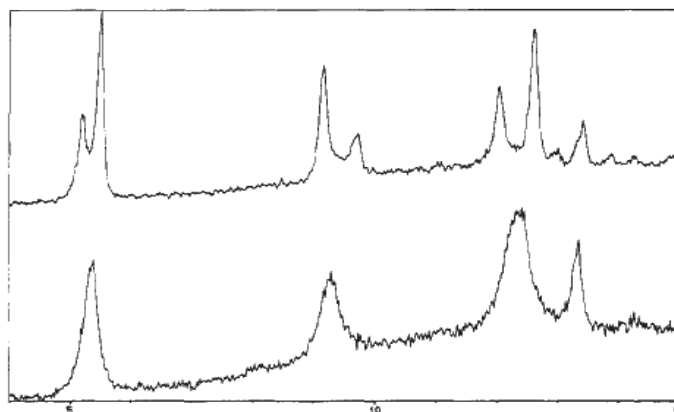
Les diffractogrammes obtenus pour les échantillons 1 à 9 sont regroupés sur la **Figure III.38**, où apparaissent les tailles de domaine obtenues lors des affinements Rietveld de chacun de ces échantillons. Ces affinements permettent, d'ailleurs, d'arriver à la conclusion que **ces échantillons présentent bien tous la même structure cristallographique**, telle que décrite dans le paragraphe II. Ainsi, la différence observée entre leurs diffractogrammes provient de la différence de largeur des pics de Bragg provoquée par les différences microstructurales et non de différences de structure cristalline. La largeur observée des pics de Bragg provient d'ailleurs essentiellement de la différence de taille des domaines cohérents. Notons que ces affinements aboutissent à des paramètres de maille pouvant être légèrement différents mais que la grande disparité de qualités cristallines ne permet pas de juger d'une réelle différence entre ces échantillons. En effet, un trop fort élargissement de ces pics a pour conséquence d'empêcher la bonne déconvolution de ceux-ci.

En 1995 Michalowicz et al.<sup>[6]</sup> avait émis l'hypothèse d'une structure cristallographique différente pour deux échantillons différents de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  nommés 1a et 1b. Les diffractogrammes issus de la littérature (**Figure III.39**) sont très similaires avec ceux obtenus pour les échantillons 1 à 9. Au regard de ce résultat, il apparaît que les échantillons 1a et 1b présenteraient plutôt, en réalité, la même structure cristallographique mais avec des tailles de domaines cohérents différentes.

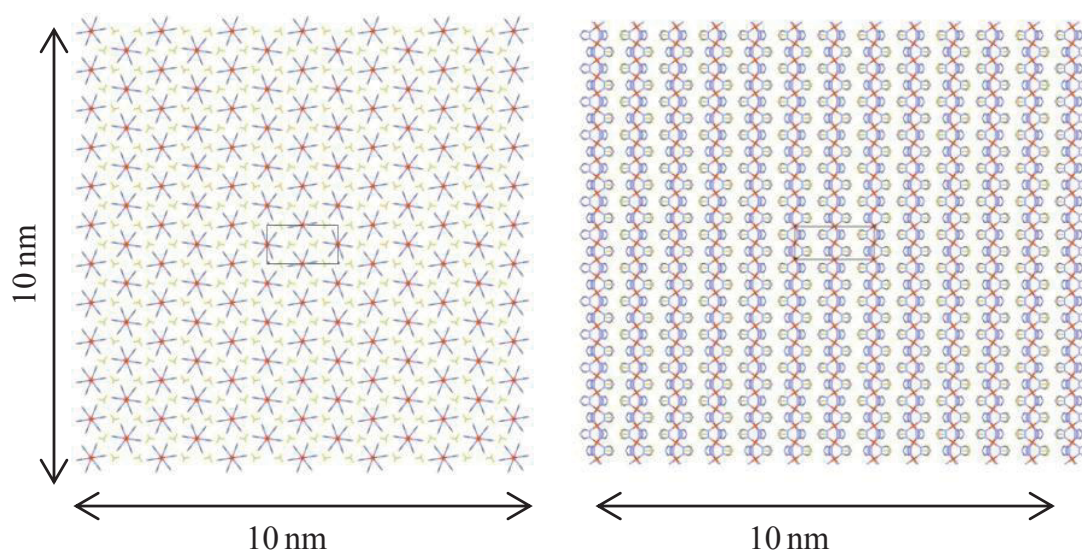
Les échantillons étudiés ont, en première approche, des tailles de domaines allant de 50 nm à 10 nm. Cette grande disparité de tailles a, très probablement, un impact non négligeable sur les propriétés de transition de spin. En effet, les échantillons de plus petite dimension pourraient voir leur coopérativité fortement diminuer. La coopérativité pouvant dépendre du nombre d'interactions entre les centres métalliques, il est intéressant de remarquer qu'un échantillon de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  possédant des cristallites de 10 nm ne contiendrait qu'environ 100 chaînes, comme illustré sur la **Figure III.40**.



**Figure III.38** : Diffractogrammes expérimentaux des différents lots de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  avec l'estimation des tailles de cristallites basée sur un modèle isotrope de celles-ci



**Figure III.39** : Comparaison des diffractogrammes des composés 1a (en haut) et 1b (en bas) de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  d'après Michalowicz et al. <sup>[6]</sup>



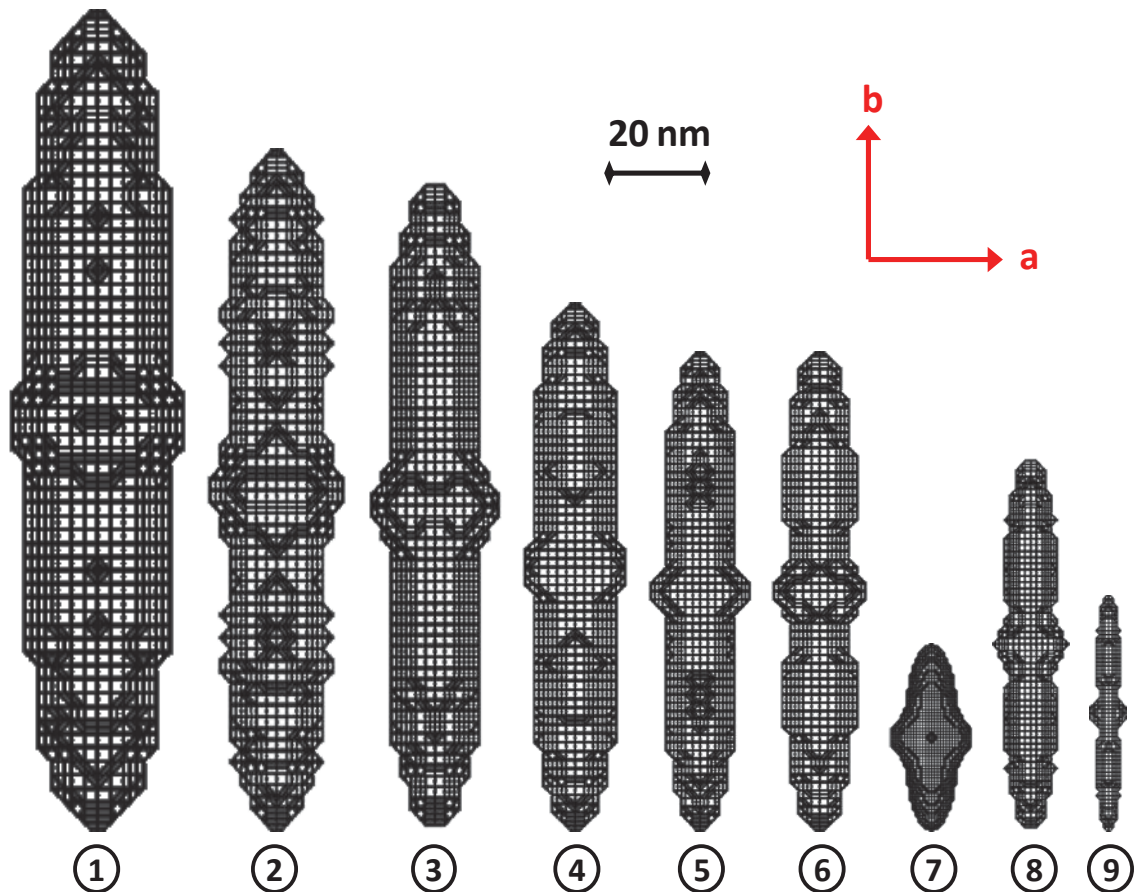
**Figure III.40** : Représentation de l'empilement cristallin du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  au sein d'un cristal virtuel cubique de 10 nm de côté selon l'axe  $b$  (à gauche) et selon l'axe  $c$  (à droite)

### VII.1.3. Affinement anisotrope des tailles de domaines cohérents

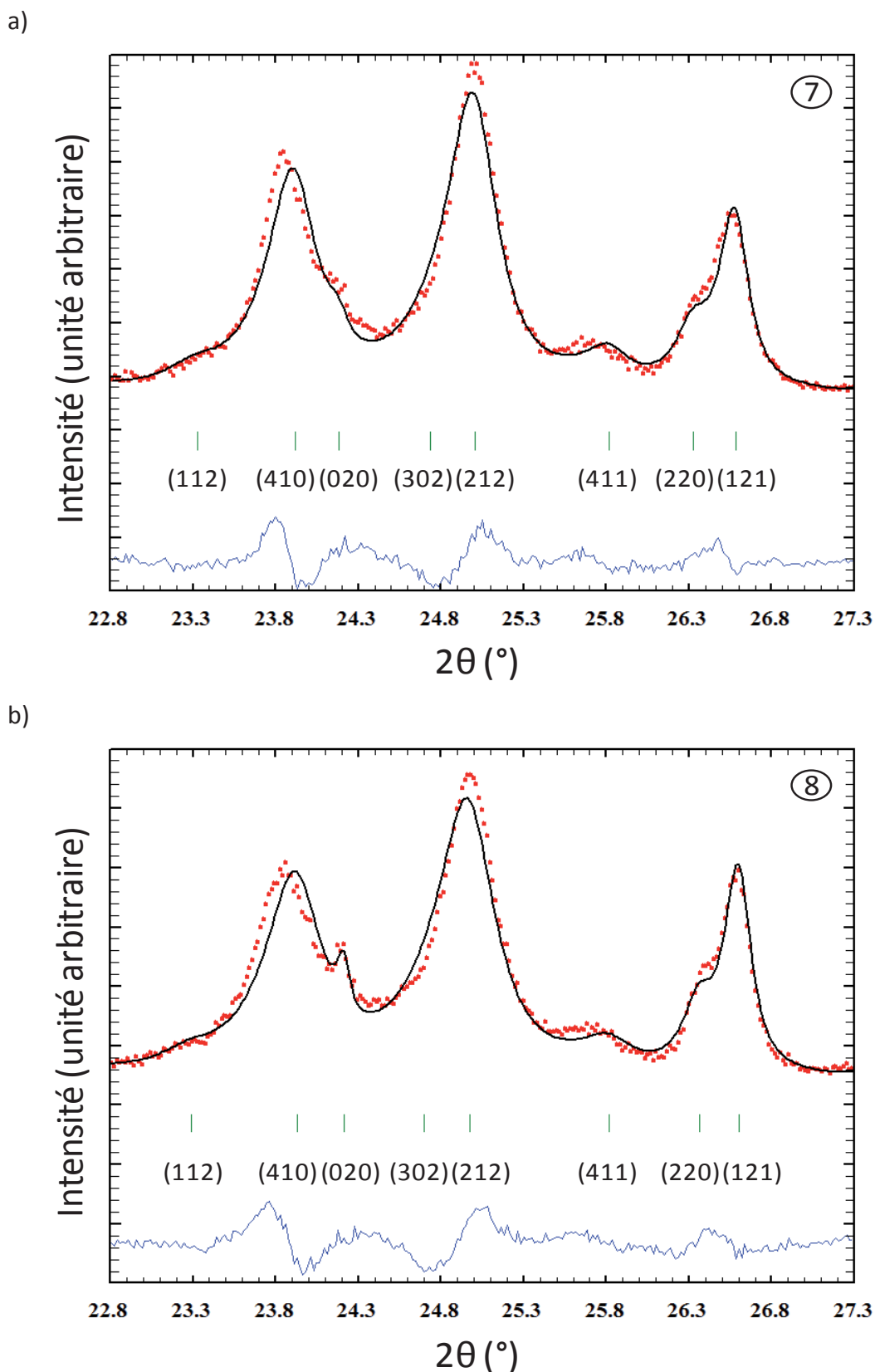
Les tailles et morphologies des domaines cohérents des neuf échantillons étudiés, issues de l'affinement anisotrope, sont regroupées sur la **Figure III.41**. Constatons, dans un premier temps, que la grande diversité de tailles de domaines cohérents, constatée lors des affinements isotropes de ces tailles, est ici retrouvée. Cette remarque rend auto-cohérente la démarche expérimentale adoptée ici. Remarquons ensuite que **ces échantillons présentent, à l'exception de l'échantillon 7, des morphologies similaires**. Ainsi, ces échantillons présentent des cristallites ayant une forme en "aiguille" le long de l'axe cristallographique  $b$ . Cette constatation semble logique compte tenu du **caractère**

**polymérique** de ces matériaux où les chaînes sont justement alignées selon cet axe. En outre, cela semble mettre en évidence la propension de ces matériaux à présenter des cristallites ayant ce type de morphologie. Néanmoins, l'échantillon 7 démontre que ces matériaux peuvent, également, présenter d'autres morphologies de cristallites. Dans ce cas, la morphologie est quasi isotrope. Remarquons qu'il ne s'agit pas ici d'un artefact de calcul comme l'illustre la **Figure III.42**. Ainsi, dans le cas de l'échantillon 7, on constate que la largeur de l'ensemble des pics de Bragg est relativement similaire, tandis que pour l'échantillon 8 les pics de Bragg associés aux plans réticulaires le long de l'axe  $b$  sont nettement plus fins que les autres, comme par exemple pour le plan (020).

La encore, il est fort probable que la morphologie des cristallites ait une influence importante sur les propriétés de transition de spin. Ainsi, à volume constant, des cristallites constituées de chaînes longues mais peu nombreuses ou au contraire courtes et nombreuses auront très probablement des propriétés de transition de spin différentes.



**Figure III.41** : Taille et morphologie des cristallites des différents lots de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  calculées sur la base d'un modèle anisotrope.



**Figure III.42** : Diffractogrammes expérimentaux (cercles rouges) et calculés (ligne noire) avec la différence (ligne bleue) et les positions des pics de Bragg (traits verts) pour deux échantillons de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  présentant une anisotropie des tailles de domaines peu marquée (a) et très marquée (b) sur le domaine angulaire  $23^\circ$ - $28^\circ$  ( $2\theta$ )

## VII.2. Fonction de distribution de paire

La réduction des tailles du domaine cohérent des échantillons à quelques nm limite l'utilisation de la diffraction X classique pour étudier leurs structures cristallines. Par conséquent, afin d'étudier si la description structurale, précédemment obtenue, reste correcte, avec ces petites tailles de domaine cohérent, **la fonction de distribution de paires** (pair distribution function, PDF) a été utilisée. Celle-ci permet d'obtenir des informations structurales locales, y compris sur des nanoparticules <sup>[24]</sup>. Cette méthode est basée sur l'analyse de la diffusion totale d'un matériau à partir de mesures par rayons X de très haute qualité. La PDF donne une probabilité de trouver une paire d'atomes à une distance donnée dans un échantillon, et ce, indépendamment que le matériau soit ordonné ou non. Il devient, ensuite, possible d'affiner, dans l'espace direct, la PDF d'un modèle structural par rapport à une PDF expérimentale. Ceci, d'une manière similaire aux affinements Rietveld, faits dans l'espace réciproque, pour les matériaux cristallins. **Cette approche nécessitant des compétences particulières, les mesures et les analyses présentées ci-après ont été réalisées par Pierre Bordet de l'institut Néel (Grenoble) dans le cadre d'une collaboration.**

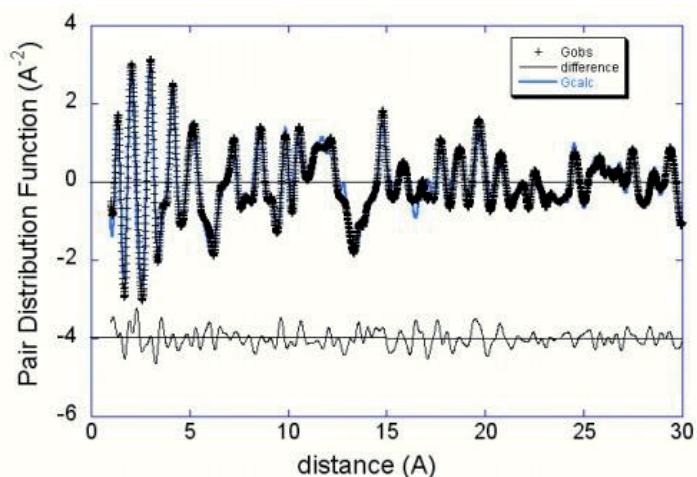
### VII.2.1. Protocole expérimental

Pour cette étude les échantillons 1, 7 et 9 (dont les tailles de domaines dans l'hypothèse isotrope étaient de 50 nm, 17 nm et 10 nm, respectivement) ont été utilisés. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Nonius-Bruker  $\kappa$ -CCD, équipé d'une source de rayons X Incoatec  $1\mu\text{S AgK}\alpha$  et d'un détecteur AppexII-CCD. Les échantillons ont été placés dans des capillaires en verre de borosilicate de 0,3 mm de diamètre. 36 images ont été enregistrées de  $0^\circ$  à  $120^\circ$  par pas de  $3^\circ$  ( $2\theta$ ). Les images ont ensuite été compilées afin de parvenir à un diffractogramme. Les fonctions de distribution de paires ont ensuite été obtenues et traitées en utilisant les logiciels PDFGetX2<sup>[22]</sup> et PDFGui<sup>[23]</sup>. Les données ont été corrigées des intensités ne provenant pas des échantillons (absorption, diffusion incohérente ou inélastique). Les données ont ensuite été normalisées et une transformée de Fourier a été utilisée pour parvenir à la fonction de distribution de paires. Un affinement structural des PDF a ensuite été effectué, avec pour seules contraintes sur les positions atomiques (pour les atomes autres que l'hydrogène), celles imposées par la symétrie du groupe d'espace Pnma. Les atomes d'hydrogènes ont, eux, été fixés et trois paramètres de Debye-Waller utilisés ; un pour les atomes C, N et H, un pour les atomes B et F et un pour les atomes de fer. Le diamètre moyen des domaines cohérent a été affiné en utilisant un modèle de forme sphérique.

### VII.2.2. Résultats

Dans un premier temps, la méthode PDF a été utilisée afin de vérifier la validité du modèle structural Pnma et ce en affinant la PDF jusqu'à 30 Å (**Figure III.43**). Cet affinement, fait sur l'échantillon 1, donne un résultat plutôt satisfaisant, avec un facteur  $R_w=24,5\%$  et une différence moyenne avec la structure affinée en Rietveld d'environ 0,2 Å.

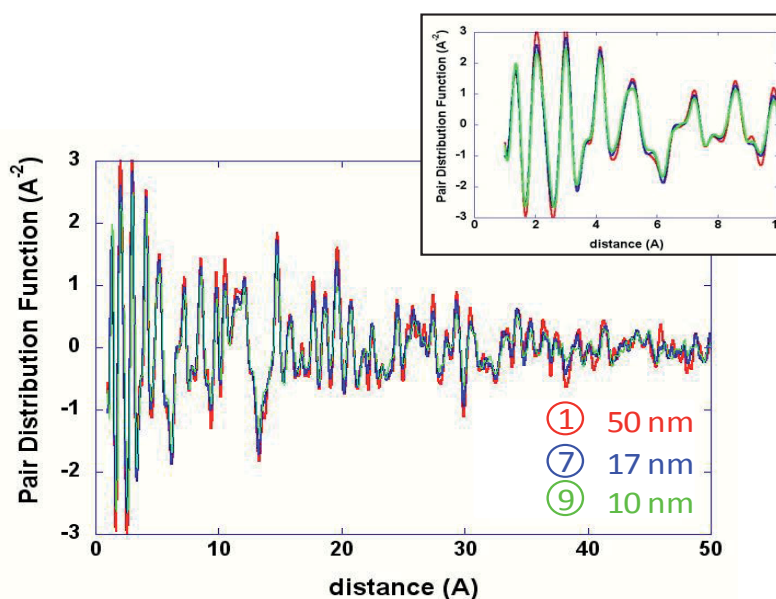




**Figure III.43** : PDF expérimentale (croix) et calculé (ligne bleue) du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  avec la différence (ligne noire)

Des échantillons possédant une même structure cristalline ont des distances entre paires d'atomes identiques. Par conséquent, en comparant la PDF de différents échantillons, on peut facilement détecter des différences structurales. Nous avons donc comparé la PDF des trois échantillons (1, 7 et 9) de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  sélectionnés pour cette étude. Les PDF expérimentales, allant jusqu'à 50 Å, sont présentées sur la **Figure III.44**.

La bonne superposition des courbes indique que, **dans une première approche, la structure cristalline n'est pas substantiellement affectée par la réduction de taille**. Ceci est particulièrement vrai pour des distances courtes (<10 Å). Sur de longues distances, les trois PDF sont également assez similaires, de petites différences sont observées après 30 Å mais elles peuvent être dues à la proximité de la fin du signal de l'échantillon 9 (taille de domaine  $\approx 10$  nm).



**Figure III.44** : Fonction de distribution de paire (PDF), allant jusqu'à 50 Å et zoom sur la partie 0-10 Å, de trois échantillons de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  présentant différentes tailles de domaine

L'affinement de la PDF pour les trois échantillons de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  conduit à des résultats très similaires. La principale différence est la valeur affinée du diamètre moyen de domaine cohérent. Ces derniers sont tous inférieurs à ceux précédemment obtenus par affinement Rietveld. Cette différence peut être due à l'anisotropie des tailles du domaine. En effet, l'affinement réalisé ici, utilise un modèle isotrope (sphérique) des tailles de domaines. Quoi qu'il en soit, **ces affinements PDF confirment que la structure cristalline du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  reste inchangée pour l'ensemble de ces échantillons.** Ainsi, seules les tailles de domaine cohérent sont différentes pour ces différents échantillons.

### VII.3. Aspect visuel

Dans l'optique d'aboutir à des applications exploitant les propriétés optiques de ce type de matériau, comme des pigments pour peinture ou des dispositifs d'affichage, il est ici intéressant de constater que les tailles de domaines cohérents semblent avoir une influence sur l'aspect visuel de ces matériaux (**Figure III.45**). Ainsi, **il semblerait que l'augmentation de la taille de domaine cristallin conduite à des teintes plus claires tandis que la diminution conduit à des teintes plus sombres.** Ces constatations, vérifiées pour les échantillons 1 à 9, restent néanmoins à confirmer sur un plus grand nombre d'échantillons. Par ailleurs, notons que durant les travaux de thèse de C. Etrillard, il avait été constaté un lien entre taille de domaines cristallins et taille de particules <sup>[10]</sup>. Ainsi l'évolution de la teinte de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  pourrait être une conséquence de l'évolution de la taille des particules de ce composé. En effet, la taille des particules a une influence sur la diffusion de la lumière. Aussi cette différence de teinte pourrait ne pas être conservée si ces poudres étaient intégrées dans une peinture, par exemple. Néanmoins, ce phénomène pourrait être exploité afin de fournir une approximation des tailles de particules et/ou de domaines cohérents.



**Figure III.45 :** Aspect visuel de différents échantillons de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  présentés ici avec leurs tailles de domaines estimées à travers un modèle isotrope.

## VIII. Conclusion

Au cours du chapitre précédent, la possibilité d'obtenir des monocristaux sur un composé de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$  avait pu être démontrée. Cependant, ce type de matériau demeure très difficile à cristalliser sous cette forme. C'est pourquoi il était important de pouvoir obtenir des informations structurales en se passant de monocristaux et donc en utilisant l'échantillon sous sa forme polycristalline, dite poudre. **Loin d'être une limitation, cette approche a au contraire permis d'obtenir des informations structurales nouvelles, notamment à l'échelle microstructurale en faisant le lien entre structure cristalline, taille et morphologie des domaines cohérents, micro-contraintes et propriétés magnéto-optiques.** Ces résultats ont été obtenus en poussant aux limites l'exploitation des diffractogrammes de poudre avec le souci constant, au niveau expérimental, des problématiques de ce type de matériaux (exploration du cycle d'hystérèse, fatigabilité, lien morphologie-propriétés etc.). Cette approche est relativement inhabituelle dans le monde des matériaux moléculaires et ouvre une voie d'exploration particulièrement riche en informations sur un matériau au plus proche de sa forme d'utilisation dans des applications potentielles.

L'étude, présentée ici, a ainsi permis de démontrer toute l'étendue et la richesse des informations structurales pouvant être obtenues à partir de la diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins ouvrant, ainsi, la porte aux études structurales de l'ensemble des matériaux de cette famille. Ce travail a été réalisé sur le composé  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en se basant, notamment pour la caractérisation des domaines cohérents, sur une large gamme d'échantillons assurant un caractère exhaustif à cette étude. Résumons ci-après les résultats principaux obtenus dans cette étude de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  :

- La possibilité d'obtenir des **structures cristallographiques** a été établie et les structures BS et HS de ce matériau ont été obtenues. Le caractère polymérique de ce type de composés est ici retrouvé. Le matériau a, en effet, une structure cristallographique basée sur des chaînes 1D de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$  et ce, dans les deux états de spin. Ces chaînes sont alignées selon l'axe  $b$  et perpendiculaires aux axes  $a$  et  $c$ . Les caractéristiques de ce polymère sont, en outre, en parfaite adéquation avec l'ensemble des hypothèses structurales précédemment émises sur cette famille de matériaux ainsi qu'avec les résultats obtenus lors de l'étude d'un monocristal de cette famille de composés (chapitre II).

- **La très forte dilatation volumique de la maille entre les états BS et HS -  $\Delta V_{\text{maille}} \approx 10\%$  - place ce matériau parmi ceux ayant les plus forts coefficients de dilatation BS-HS de tous les matériaux à transition de spin.** Cette dilatation est, par ailleurs, fortement anisotropique puisque le paramètre  $a$  varie d'environ 2%, le paramètre  $b$  varie lui d'environ 6% et le paramètre  $c$  de 4%. Cette anisotropie est à mettre en relation, en premier lieu, avec la structure polymérique de ce composé. En effet, la réorganisation structurale entre états BS et HS est fortement limitée selon l'axe  $b$  (axe des chaînes). Ensuite, l'anisotropie est ici en lien avec la **singularité des interactions inter-chaînes** se manifestant à travers des interactions de type liaison hydrogène. Cet ensemble d'interactions fixant solidement les chaînes entre elles suivant l'axe  $c$  et d'une façon plus souple selon l'axe  $a$ .

- La **rotation des chaînes due à la transition de spin** observée dans le chapitre II a été retrouvée ici, bien que son mécanisme soit alors différent.

- Les études structurales par diffraction X en variation de température des cycles d'hystérèses thermiques ont, ensuite, permis de mettre en évidence la complexité du comportement structural et des réarrangements structuraux de ce matériau, non seulement autour de la transition de spin, mais également au cours de cycles d'hystérèses successifs. En particulier, il a été remarqué une **diminution progressive des tailles de domaines cohérents** qui a permis d'évaluer la déstructuration complète du matériau après 500 cycles.
- Les investigations à très haute température ont permis de constater que ce matériau peut résister à des températures relativement hautes (jusqu'à 520 K) et même avoir **sa qualité cristalline améliorée par un traitement thermique**.
- L'étude des tailles et morphologies des domaines cohérents obtenues par affinement anisotrope a permis de constater que les cristallites de ce matériau ont une propension à posséder **une morphologie en aiguille** dont la grande dimension correspond à l'axe cristallographique  $b$  (axe des chaînes). Cette étude révèle aussi la grande diversité des tailles de domaines cohérents pour ce matériau et la possibilité de présenter des **morphologies atypiques** (proche d'une sphère), en faible proportion malgré tout dans cette étude.
- La relation entre morphologie et taille de domaines cohérents / couleur du matériau a été clairement démontrée.
- **La diminution de la taille du domaine cohérent** (50 à 10 nm), en relation avec la couleur de l'échantillon, **n'affecte pas la structure cristalline**. Cette information d'importance a été faite grâce à une approche nouvelle, la PDF, qui ouvre de nombreuses perspectives pour l'étude des échantillons contenant des particules encore plus petites.

La découverte des propriétés structurales, à toutes les échelles et suivant différents angles d'approche, des composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x$  se poursuit dans le chapitre suivant. Dans le chapitre II nous avons un matériau monocristallin et dans le chapitre III un matériau polycristallin. Dans le chapitre IV le même matériau a été obtenu dans une phase monocristalline et une phase polycristalline (poudre) présentant des structures différentes. Ce travail va nous permettre d'explorer la relation polymorphisme-propriétés dans ce type de matériau.

## IX. Références

- [1] J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch*, **1977**, 32b, 1421
- [2] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mat.* **1992**, 4, 718
- [3] K. Sugiyarto, H. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 263
- [4] J. Kröber, J.-P. Audière, R. Claude, E. Coudjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mat.* **1994**, 6, 1404
- [5] C. Faulmann, J. Chahine, I. Malfant, D. de Caro, B. Cormary, L. Valade, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2480
- [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] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1359.
- [10] C. Etrillard, Synthèse de nanoparticules à transition de spin et études des propriétés Application en électronique moléculaire, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, **2011**
- [11] P. Guionneau, F. LeGac, S. Lakhoufi, A. Kaiba, D. Chasseau, J.-F. Létard, P. Négrier, D. Mondieig, J. A. K. Howard, J.-M. Léger, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2007**, 19, 326211
- [12] M. Buron-Le Cointe, J. Hébert, C. Baldé, N. Moisan, L. Toupet, P. Guionneau, J. F. Létard, E. Freysz, H. Cailleau, E. Collet, *Physical Review B*, **2012**, 85, 064114
- [13] A. Goujon, B. Gillon, A. Debede, A. Cousson, A. Gukasov, J. Jeftic, G. J. McIntyre, F. Varret, *Physical Review B*, **2006**, 73, 104413
- [14] S. Pillet, E.-E. Bendeif, S. Bonnet, H. J. Shepherd, P. Guionneau, *Physical Review B*, **2012**, 86, 064106
- [15] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 97
- [16] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, 2, 65-71
- [17] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, **2012**, <http://hal.archives-ouvertes.fr/cel-00671294/>
- [18] S. Lakhloufi, Investigation du mécanisme de la conversion de spin par diffraction des rayonnements (X et neutrons):nouvelles approches, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, **2013**
- [19] E.H. Snell, H.D. Bellamy, *Methods Enzymol.*, **2003**, 368, 268
- [20] P. Guionneau, S. Lakhloufi, M.-H. Lemée-Cailleau, G. Chastanet, P. Rosa, C. Mauriac, J.-F. Létard, *Chemical Physics Letters*, **2012**, 542, 52–55
- [21] P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Spin crossover in transition metal compounds*, **2004**
- [22] X. Qiu, J.W. Thompson, S. J. L. Billinge, *J. Appl. Cryst.*, **2004**, 37, 678-678
- [23] C. L. Farrow, P. Juhás, J.W. Liu, D. Bryndin, E. S. Bozin, J. Bloch, Th. Proffen, S. J. L. Billinge, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2007**, 19, 335219
- [24] S. J. J. Billinge, M.G. Kanatzidis, *Chem. Comm.*, **2004**, 749

Chapitre IV : Polymorphisme et polymères à transition de spin : le cas  
de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2, 0$ )

## I. Généralité

Les études structurales menées au cours des chapitres précédents ont permis d'aboutir à l'obtention d'un très grand nombre d'informations structurales sur deux composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$ . Or, le prérequis à ces études avait été l'obtention de structures cristallographiques fiables et cela n'avait été possible qu'à un certain nombre de conditions. Par exemple, lors de la première de ces études, menée sur le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ , l'obtention des structures cristallographiques avait été possible grâce à l'obtention de monocristaux suffisamment gros pour être mesurés sur un diffractomètre de laboratoire (**chapitre II**). Pour ce qui est de la seconde de ces études, menée sur le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  sous la forme d'échantillons polycristallins (poudre), l'obtention des structures cristallographiques avait été possible grâce à l'existence préalable d'une hypothèse structurale (**chapitre III**).

Il est important de garder en mémoire que ces matériaux sont très difficiles à cristalliser. Ainsi, il n'est pas toujours possible d'obtenir des monocristaux dont les dimensions permettent des mesures sur un diffractomètre de laboratoire. Dans le cas des études menées sur poudre, il n'est pas toujours possible de disposer au préalable d'une hypothèse structurale. Au cours de cette partie les défis auxquels nous tenterons d'apporter une solution seront d'aboutir à l'obtention de structures cristallographiques fiables, d'une part, à partir d'échantillons monocristallins de très faibles dimensions et, d'autre part, à partir d'échantillons polycristallins sans hypothèse structurale préalable (résolution structurale *ab initio*). Dans un second temps, l'objectif de cette partie sera d'étudier l'influence de l'environnement (Pression, atmosphère) et l'éventuelle fatigabilité de ce composé du point de vue structural.

### I.1. Contexte de l'étude

Le composé étudié au cours de ce chapitre est le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . **Ce composé est connu pour présenter un taux d'hydratation variable en fonction des conditions de synthèses** <sup>[3]</sup>. Il a été obtenu pour la première fois en 1986 par Lavrenova et al.<sup>[2]</sup>, sous sa forme déshydratée ( $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ), et a alors été décrit comme ayant une transition de spin avec hystérèse avec des températures de transition de  $T_{1/2\downarrow}=342$  K et  $T_{1/2\uparrow}=310$  K et donc une hystérèse de 32 K.

Comme il a été vu durant le **chapitre II**, la concomitance de la déshydratation et du phénomène de transition de spin dans de nombreux composés de  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$  est l'une des causes de la difficulté de leur étude. En effet, le taux d'hydratation "n" du composé qui nous intéresse ici,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , est soupçonné d'avoir une influence sur les températures de transition <sup>[3]</sup>. Ainsi, l'obtention des structures cristallographiques de polymorphes présentant différents taux d'hydratation pourrait permettre de mieux comprendre l'influence sur la transition de spin de la présence d'eau au sein des structures de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

## I.2. Synthèses

**Deux polymorphes du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ont pu être obtenus.** Le premier l'a été sous la forme d'un échantillon monocristallin tandis que le deuxième l'a été sous la forme d'un échantillon polycristallin (poudre).

### I.2.1. Monocristaux de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Au cours du **chapitre II**, il a déjà été vu que la méthode de synthèse par diffusion lente pouvait permettre d'obtenir des composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x$  sous la forme d'échantillons monocristallins. Cette méthode, particulièrement bien adaptée pour obtenir des monocristaux de composés à transition de spin <sup>[1]</sup>, a donc été retenue afin d'obtenir le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sous la forme de monocristaux.

Dans un premier temps une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  avec une concentration de  $0,67 \text{ mol.l}^{-1}$  (préalablement préparée à partir du  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), avec une petite quantité d'acide ascorbique servant à empêcher l'oxydation du Fe(II) en Fe(III), est introduite dans un tube en verre de petit diamètre ( $<5\text{mm}$ ). Une faible quantité d'eau est ensuite introduite pour séparer la deuxième solution ajoutée contenant le ligand  $\text{NH}_2\text{trz}$  avec une concentration de  $2 \text{ mol.l}^{-1}$ . Au bout de quelques jours un précipité apparaît. En observant ce précipité au microscope optique on distingue qu'une partie de celui-ci est formé de cristaux ayant une forme d'aiguilles rassemblées en oursins tandis que le reste du précipité a l'apparence d'une poudre. **Ces aiguilles présentent des tailles de l'ordre de la dizaine de micromètres de longueur pour un diamètre inférieur au micron.** Ces monocristaux (ref. interne: ND67) seront par la suite identifiés comme étant des monocristaux de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### I.2.2. Poudre de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$

Dans le chapitre III, il a été vu que l'obtention d'un composé de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x$  sous la forme d'une poudre de bonne qualité cristalline pouvait nécessiter l'emploi d'une méthode particulière : la synthèse micellaire <sup>[4]</sup>. Il est particulièrement intéressant de remarquer ici qu'il est possible d'obtenir des composés de cette famille, avec une bonne qualité cristalline, en employant une méthode de synthèse conventionnelle. En effet, une poudre d'une très bonne qualité cristalline (pics de Bragg bien séparés) a été obtenue en mélangeant directement une solution contenant du  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  à une concentration de  $0,33 \text{ mol.l}^{-1}$  en présence d'acide ascorbique avec une solution de  $\text{NH}_2\text{trz}$  à une concentration de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Un précipité violet apparaît quasi instantanément. Il est par la suite filtré, lavé avec de l'éthanol et séché à l'air pendant 24h. La poudre ainsi obtenue (ref. interne: NDCM647) sera ci-dessous identifiée comme étant le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  soit une phase cristalline déshydratée.

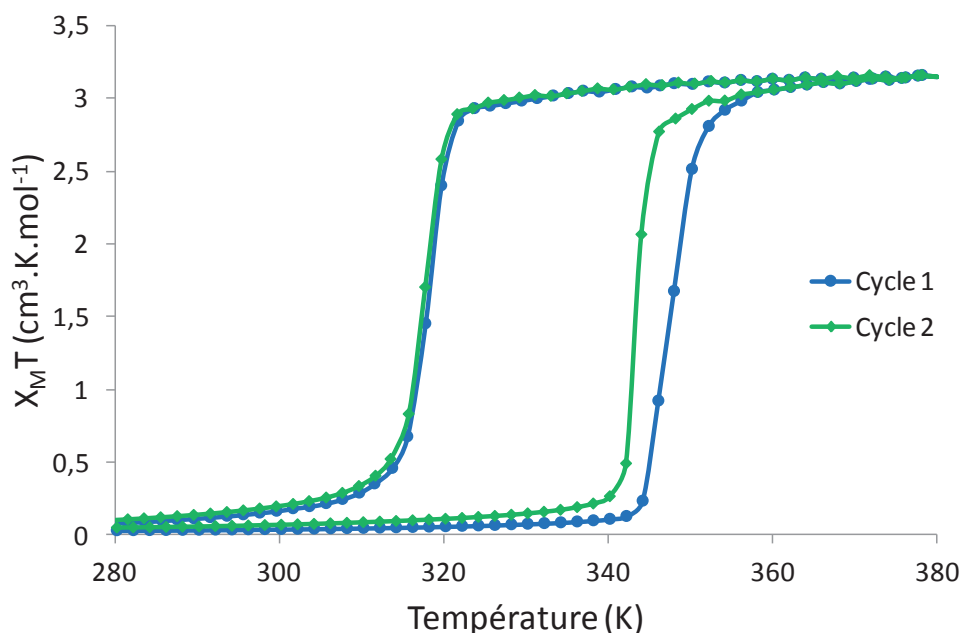
## I.3. Mesures Magnétiques

Nous avons déjà vu dans le **chapitre II**, que les échantillons monocristallins obtenues *via* la méthode de synthèse par diffusion lente étaient difficilement caractérisables par mesures magnétiques (extraction du solvant difficile, faible quantité de matière, tri des cristaux



difficile). De plus, la présence d'eau au sein de la structure du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est soupçonnée de rendre ces échantillons particulièrement fragiles et leur dégradation en cours de mesure complique l'interprétation des résultats. En effet, cela peut engendrer une modification de la réponse magnétique indépendamment de la transition de spin.

Dans le cadre de ce travail, seules les propriétés magnétiques de l'échantillon polycristallin de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (ref. interne: NDCM647) ont pu être étudiées. Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID lors de deux cycles d'hystérèses successifs en couvrant un domaine de température allant de 280 K jusqu'à 380 K (**Figure IV.1**). Ces mesures montrent que ce composé présente des températures de transition correspondant à celles attendues pour ce type de matériaux. Ainsi, les températures de transitions obtenues pour le premier cycle d'hystérèse sont de  $T_{1/2\downarrow}=346$  K et  $T_{1/2\uparrow}=318$  K tandis que pour le second cycle celles-ci sont de  $T_{1/2\downarrow}=344$  K et  $T_{1/2\uparrow}=318$  K. Notons qu'un décalage de la température de transition  $T_{1/2\uparrow}$  vers les basses températures est observé ( $\approx 2\text{K}$ ) entre le premier et le second cycle thermique. Ceci a pour conséquence de diminuer la largeur de l'hystérèse thermique qui passe, ainsi, de  $\Delta T_{1/2}=28\text{K}$  à  $\Delta T_{1/2}=26\text{K}$ . Ce type de comportement avait également été observé pour le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (**Chapitre III**). En revanche, contrairement à ce qui avait été observé pour ce dernier aucune évolution des fractions HS ou BS résiduelle n'est ici observée. Notons enfin, que des mesures complémentaires de réflectivité (effectuées sur le même lot de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ) ont été menées au cours de trois cycles thermiques. Cela a permis d'établir que cette évolution des boucles d'hystérèse ne s'observait qu'entre le premier et le second cycle thermique. Ainsi, comme pour le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , **il apparaît que l'hystérèse thermique du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  soit stabilisée dès le second cycle thermique.**



**Figure IV.1** : Mesures magnétiques en  $\chi_M T$  de deux cycles d'hystérèse en fonction de la température de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ . (ref. interne NDCM647)

## II. Structures cristallographiques

Les synthèses chimiques précédemment employées ont permis d'obtenir deux échantillons de natures très différentes (échantillons monocristallin et polycristallin). Cependant chacun de ces échantillons présente un nouveau challenge en termes de résolution structurale. En effet, dans le premier cas les dimensions des monocristaux obtenus sont très faibles rendant difficiles les mesures de diffractions des rayons X sur des appareils de laboratoire. Dans le second cas, la difficulté vient du fait qu'il n'existe aucune hypothèse structurale antérieure à ces travaux. Ainsi, une résolution structurale *ab initio* sur poudre devra être menée.

### II.1. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### II.1.1. Détermination des structures cristallines BS et HS

Une première structure cristallographique du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avait été obtenue à l'aide d'un diffractomètre de laboratoire équipé d'une source intense de rayons X. A savoir, le Bruker X8 proteum équipé d'une source de rayons X à anode tournante ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) qui procure l'une des sources de rayons X la plus intense disponible dans l'absolu sur un diffractomètre de laboratoire. L'obtention de cette structure avait permis une description structurale initiale de ce composé et la publication de la première structure d'un complexe polymérique à conversion de spin de cette famille de matériaux<sup>[5]</sup>. Malgré l'emploi d'un tel instrument la qualité de la structure obtenue était très inférieure à ce qui est habituellement obtenu en diffraction sur monocristaux. En effet, les dimensions micrométriques des cristaux de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ne permettaient pas une résolution structurale de haute qualité avec ce type de diffractomètre. De plus, il n'avait pas été possible d'accéder à la structure haut spin de cet échantillon, l'agitation thermique finissant de réduire le rapport signal sur bruit à la limite de l'observable. Pour ces raisons et en vue d'obtenir des structures cristallines plus précises, **il a fallu avoir recours à un dispositif de diffraction X plus élaboré. En l'occurrence, les mesures ont été effectuées à l'aide des équipements de la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL** (Projet : 20110615, responsable : Pierre Fertey). Les résultats décrits dans ce chapitre sont ceux obtenus de cette façon, la structure initiale obtenue en laboratoire, utile en son temps mais n'étant qu'une version moins précise de celle obtenue sur synchrotron, ne sera plus évoquée dans la suite de ce travail.

Un cristal violet ayant la forme d'une aiguille d'environ 10  $\mu\text{m}$  de longueur et dont les autres dimensions sont inférieures à 1  $\mu\text{m}$  a été isolé dans de l'huile de paratone. Rappelons que cette dernière est très souvent utilisée pour protéger les monocristaux lorsqu'il y a une suspicion de fragilité et/ou d'évolution des propriétés hors solution, ce qui semble être le cas ici. Le cristal a ensuite été monté sur une boucle polymère et positionné dans le diffractomètre de la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL ( $\lambda=0,6680 \text{ \AA}$ ). Notons qu'il a été particulièrement difficile de trouver un échantillon diffractant suffisamment, même sur cette ligne, pour en extraire suffisamment de données et de déterminer les structures cristallines. Une première mesure des intensités diffractées a été effectuée à température ambiante (293 K) puis le même cristal a été amené à une température de 393 K et une seconde mesure effectuée. Notons, que lors des mesures préliminaires effectuées en laboratoire, il avait été observé que les cristaux semblaient se détériorer en fonction du temps. Cette

détérioration pourrait être due à une déshydratation du composé ou encore à l'intensité du rayonnement X employé. En conséquence, seules des collectes partielles ont été effectuées, et ce, afin de limiter le temps de mesure.

**La structure cristalline du composé dans l'état BS a été déterminée à 293 K aboutissant à une structure cristalline de bien meilleure qualité que celle précédemment obtenue en laboratoire.**

Notons, que lors de cette résolution structurale, il n'a pas été possible d'affiner les paramètres structuraux liés aux atomes d'hydrogène. Ceux-ci ont donc dû être fixés. Deux types d'atomes d'hydrogène peuvent être distingués au sein de cette structure : ceux liés aux atomes de carbone et ceux liés aux atomes d'azote des ligands. Les premiers peuvent être placés de façon relativement précise en s'appuyant sur la géométrie bien connue de ce type d'atome d'hydrogène. En revanche, les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote peuvent adopter différentes conformations. Ces derniers ont donc été placés de manière arbitraire. Par la suite, on choisira parfois de ne pas représenter ces atomes d'hydrogène.

Enfin, seule une ébauche de structure cristalline du composé dans l'état HS a pu être déterminée à 393 K. En effet, il apparaît qu'à cette température seules les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  semblent conserver un arrangement cristallin et ont pu être positionnées et affinées. Il n'a en revanche pas été possible de déterminer, ni les positions des anions  $\text{NO}_3^-$ , ni celles des molécules d'eau qui pourraient, ainsi, être présentes de façon désordonnées.

Les paramètres expérimentaux des résolutions structurales sont résumés dans le **Tableau IV.1**.

	Bas Spin	Haut Spin
Température (K)	293	393
Formule chimique	$\text{FeN}_{14}\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_8$	$\text{FeN}_{14}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Formule développée	$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$
Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	468,18	432,15
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P-1	P-1
$Z_{\text{groupe d'espace}}$	2	2
$Z_{\text{formule}}$	2	2
a (Å)	7,3358(5)	7,811(4)
b (Å)	10,7242(13)	10,639(14)
c (Å)	11,3244(11)	11,063(15)
$\alpha$ (°)	103,762(9)	108,80(12)
$\beta$ (°)	98,035(7)	109,73(8)
$\gamma$ (°)	95,808(8)	97,76(7)
Volume de maille (Å <sup>3</sup> )	848,41(14)	787,9(16)
Densité	1,833	1,822
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0,967	1,024
$\theta_{\text{max}}$ (°)	25,12	25,12
Réflexions collectées	2642	2522
Complétude	0,658	0,655
Réflexions Uniques	2365	2206
$R_{\text{int}}$	0,0293	0,1344
Réflexions observées	1839	317
Nombre de paramètres affinés	265	75
$R_{\text{obs}}$ ( $R_{\text{all}}$ )	0,0787 (0,0899)	0,356 (0,5445)
$wR_{2\text{obs}}$ ( $wR_{2\text{all}}$ )	0,2054 (0,2279)	0,6568 (0,7393)
S	1,011	1,388
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ )	1,083 / -1,158	2,761 / -1,219

**Tableau IV.1** : Données cristallographiques et indices de résolution structurale du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans l'état BS et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dans l'état HS

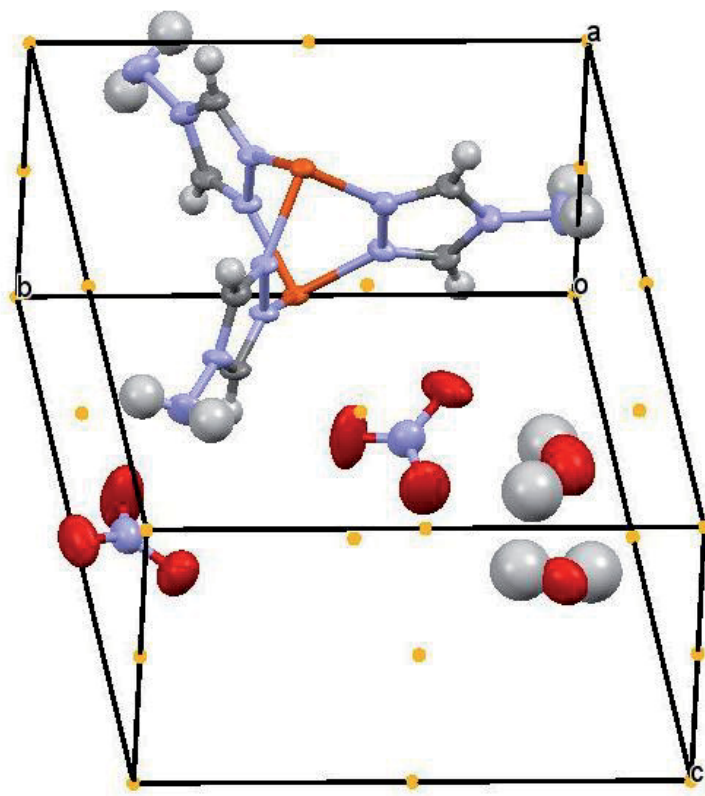
## II.1.2. Description structurale

### II.1.2.1. Description générale

**Le composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1. Ce groupe d'espace est conservé entre les états BS et HS.** En revanche, en raison de l'absence d'une résolution structurale complète de l'état HS, il n'a pas été possible d'établir si la totalité de l'arrangement cristallin était conservé entre les états BS et HS. Cependant, la forte réduction du volume de la maille entre les états BS et HS (-8%) permet d'émettre l'hypothèse d'une déshydratation du cristal à 393 K. En effet, comme cela avait pu être observé au cours des chapitres précédents, l'évolution attendue du volume de la maille entre un état BS et HS est une augmentation de celui-ci, d'une part en raison du plus grand volume du polyèdre de coordination dans l'état HS, et d'autre part en raison de l'augmentation de la température. Une déshydratation du composé en HS est donc très

envisageable. Cette question reste néanmoins ouverte, un comportement singulier de ce matériau n'étant, à ce stade, pas à exclure. Il semble néanmoins que les chaînes seules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  adoptent un arrangement cristallin proche.

L'unité asymétrique du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à l'état BS (**Figure IV.2**) est constituée de deux sites de Fe(II) correspondant à un total de 1 atome de Fe(II), trois molécules de triazoles, deux anions  $\text{NO}_3^-$  et deux molécules d'eau. En effet, les atomes de Fer (Fe1 et Fe2) sont positionnés sur des centres d'inversions (facteur d'occupation correspondant à 1/2). L'ensemble des molécules de triazoles ainsi que les anions et les molécules d'eau se situent, quant à eux, en position générale. Ainsi, la formule finale de ce composé est :  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . L'application des symétries (centres d'inversion uniquement) permet d'arriver à la structure complète.



**Figure IV.2** : Représentation de l'unité asymétrique de la structure cristallographique du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec, en orange, les centres d'inversions

L'unité asymétrique du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  à l'état HS est constituée de deux sites de Fe(II) correspondant à un total de 1 atome de Fe(II) et trois molécules de triazoles. Les atomes de Fer (Fe1 et Fe2) sont positionnés sur des centres d'inversions (facteur d'occupation correspondant à 1/2) et les molécules de triazoles se situent en position générale. Cette structure étant incomplète, sa formule générale n'a pas pu être établie, l'incertitude demeure, notamment, sur le nombre de molécules d'eau. La suite de cette étude montrera qu'en fait le composé est entièrement déshydraté sans l'état HS (paragraphe II.2). Le nombre de molécules anioniques ( $\text{NO}_3^-$ ) est, quant à lui, imposé par les charges et donc de deux.

Dans les structures BS et HS, les chaînes infinies de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$ , telles que décrites dans le **chapitre II**, sont retrouvées. Elles sont ici alignées le long de l'axe  $a$  et dans les deux cas une seule chaîne cristallographiquement indépendante est présente au sein de ces structures. La structure BS est complétée par deux anions  $\text{NO}_3^-$  et deux molécules d'eau, tous cristallographiquement indépendants.

### II.1.2.2. Polyèdre de coordination

Les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  sont construites à partir des centres actifs impliqués dans la transition de spin que sont les centres métalliques de fer(II). Par ailleurs, la géométrie de l'environnement de ces centres métalliques, au sein de ces chaînes, reflète l'état de spin (**Tableau IV.2**). Examinons les grandeurs associées connues pour être caractéristiques de la conversion de spin.

Températures (K)	Longueur des liaisons <Fe-N> (Å)	Volume de l'octaèdre $V_p$ (Å <sup>3</sup> )	Distorsion de l'octaèdre $\Sigma$ (°)	Etat de spin
293	Fe1-N2 = 1,985(4)	$V_{p_{\text{Fe1}}} = 10,4$	$\Sigma_{\text{Fe1}} = 3(2)$	Bas Spin
	Fe1-N3 = 1,985(5)			
	Fe1-N6 = 1,983(4)			
	Fe2-N1 = 1,973(4)	$V_{p_{\text{Fe2}}} = 10,3$	$\Sigma_{\text{Fe2}} = 3(2)$	
	Fe2-N4 = 1,972(5)			
	Fe2-N5 = 1,984(4)			
393	Fe1-N2 = 2,16(6)	$V_{p_{\text{Fe1}}} = 13,1$	$\Sigma_{\text{Fe1}} = 32(20)$	Haut Spin
	Fe1-N3 = 2,12(4)			
	Fe1-N6 = 2,15(3)			
	Fe2-N1 = 2,16(6)	$V_{p_{\text{Fe2}}} = 13,9$	$\Sigma_{\text{Fe2}} = 28(20)$	
	Fe2-N4 = 2,19(5)			
	Fe2-N5 = 2,21(5)			

**Tableau IV.2** : Valeurs caractéristiques de la géométrie des octaèdres de coordination  $\text{FeN}_6$  dans les deux états de spin du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Rappelons qu'au cours du **chapitre I**, le comportement général de l'environnement des centres métalliques au sein des matériaux moléculaires à transition a déjà été évoqué. Ainsi, il a été montré que la longueur de liaison <Fe-N> est bien connue pour être caractéristique de l'état de spin <sup>[6]</sup>. Celle-ci peut être très variable d'un complexe à un autre mais est généralement inférieure à 2,0 Å en BS et augmente d'environ 0,2 Å lors du passage à l'état HS. De plus, il est connu que le volume de l'octaèdre  $\text{FeN}_6$ , notée  $V_p$ , a une valeur de  $\approx 10 \text{ Å}^3$  pour l'état bas spin et de  $\approx 13 \text{ Å}^3$  pour l'état haut spin dans ce type de matériaux <sup>[7]</sup>. Cette variation, issue de la modification des longueurs de liaisons <Fe-N>, correspond à une diminution de l'ordre de 25% du volume de la sphère de coordination <sup>[6]</sup> entre états HS et BS. La conversion de spin correspond non seulement à un changement des longueurs des distances métal-ligand (et donc du volume  $V_p$ ) mais aussi à un changement des angles métal-ligand. Cette dernière se fait dans le sens d'une plus grande régularité en BS, i.e. d'un

octaèdre moins distordu en BS qu'en HS. En effet ces valeurs se situent habituellement autour de  $80^\circ$  en HS et autour de  $50^\circ$  en BS. La régularisation de l'octaèdre en BS a été démontrée expérimentalement <sup>[6]</sup> et théoriquement <sup>[8]</sup>. De surcroît, il existe un lien direct entre l'effet de photo-induction de la transition de spin (LIESST) et la distorsion du polyèdre de coordination, comme observé expérimentalement <sup>[9],[10]</sup> et récemment démontré par une approche théorique <sup>[11]</sup>. Par exemple, il a été démontré que plus la sphère de coordination était déformée au cours de la conversion de spin et plus élevée était la température limite de photo-induction,  $T(\text{LIESST})$ .

Au cours de **chapitre II**, un examen approfondi des grandeurs caractéristiques de l'environnement des Fe(II) avait déjà pu être mené sur le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ . Les valeurs des distances  $\langle \text{Fe-N} \rangle$ , les volumes des octaèdres de coordination et les variations entre BS et HS de ces deux paramètres présentaient des valeurs classiques pour les matériaux moléculaires à transition de spin. En revanche, la distorsion de la sphère de coordination du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ , estimée à travers le paramètre  $\sigma$  <sup>[6],[12]</sup>, montrait des valeurs extrêmement faibles, même proches de  $0^\circ$ , dans les deux états de spin. De ce fait, la sphère de coordination pouvait être décrite comme un octaèdre parfait dans les deux états de spin. Ainsi, il n'y avait pas de distorsion significative de la sphère de coordination associée à la conversion de spin et cela avait été attribué au caractère polymérique de ce matériau.

**Dans le cas présent, les caractéristiques de la sphère de coordination du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se révèlent parfaitement similaires aux observations qui ont pu être faites sur le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ .** Les deux sites de Fe(II) cristallographiquement indépendants ne présentent, là aussi, aucune différence significative de géométrie. Les distances moyennes  $\langle \text{Fe-N} \rangle$  sont caractéristiques de l'état de spin :  $1,980(4)$  Å à l'état BS et  $2,17(5)$  Å à l'état HS. Ces valeurs sont, en outre, en parfaite adéquation avec les estimations qui avaient pu en être faites au moyen des études de spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS) réalisées sur le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  qui étaient de  $1,95$  Å en BS et de  $2,18$  Å en HS <sup>[13]</sup>. Le volume moyen de la sphère de coordination est, quant à lui, de  $10,4$  Å<sup>3</sup> à l'état BS et de  $13,5$  Å<sup>3</sup> à l'état HS. Enfin, les valeurs moyennes du paramètre  $\sigma$  sont de  $3(2)^\circ$  en BS et de  $30(20)^\circ$  en HS. Là encore ces valeurs sont cohérentes avec les estimations précédemment obtenues, pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ , au moyen d'études de diffusion des rayons X au petit angle (WAXS) et qui avaient déjà estimé cette distorsion comme quasi nulle <sup>[14]</sup>. Il en va de même avec les études structurales faites sur l'analogue  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ou cette distorsion était de  $13,00(5)^\circ$  <sup>[15]</sup>. De plus, l'absence de distorsion de la sphère de coordination apparaît, de nouveau, en bon accord avec le comportement de cette famille de complexes polymériques connue pour ne pas présenter d'effet LIESST. **Il semble donc que l'ensemble des caractéristiques de la sphère de coordination soient généralisables à la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$ .**

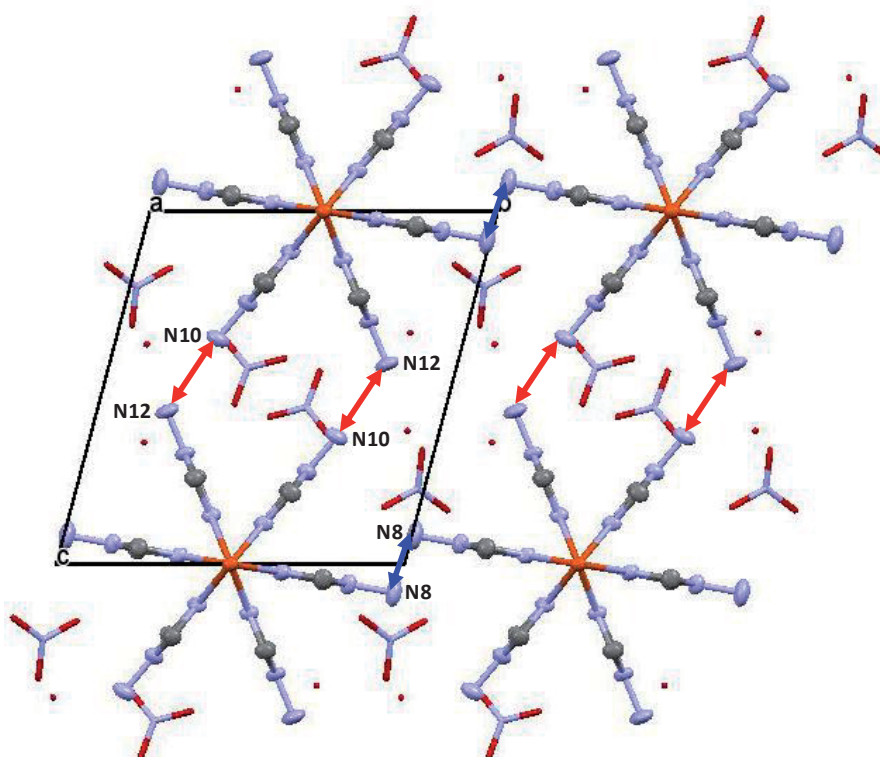
### II.1.2.3. Interactions inter-chaînes

La résolution de la structure du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  à l'état HS étant incomplète, cela ne permet pas une description structurale précise des interactions chaînes-chaînes dans cet état de spin. Aussi, nous nous concentrerons ici sur les différentes interactions inter-chaînes existant dans la structure cristallographique du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à l'état BS.

Dans ce composé, à l'instar du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  (**chapitre II**) et du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (**chapitre III**), des contacts entre les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  sont retrouvés. Ainsi, ces contacts permettent de mettre en évidence des interactions directes entre les chaînes *via* les distances courtes entre les atomes d'azote situés à l'extrémité des ligands (**Figure IV.3**). Dans ce matériau il existe deux interactions directes cristallographiquement indépendantes :  $\text{N}8 \cdots \text{N}8$  et  $\text{N}10 \cdots \text{N}12$ . Les distances  $\text{N} \cdots \text{N}$  correspondant à ces interactions sont de 3,18(1) Å pour l'interaction  $\text{N}8 \cdots \text{N}8$  et de 3,136(9) Å pour l'interaction  $\text{N}10 \cdots \text{N}12$ . Sachant que la somme des rayons de van der Waals de deux atomes d'azotes est de 3,1 Å, ces distances sont donc particulièrement courtes et compatibles avec de possibles liaisons hydrogène. Il n'a pas été possible de déterminer la position des atomes d'hydrogène lors de la résolution structurale, empêchant ainsi d'apporter une réponse définitive quant à la nature de ces interactions.

Les interactions  $\text{N}8 \cdots \text{N}8$  et  $\text{N}10 \cdots \text{N}12$  conduisent à des interactions anisotropes entre les chaînes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$ . En effet, les interactions  $\text{N}8 \cdots \text{N}8$  font interagir les chaînes suivant l'axe *b* tandis que les interactions  $\text{N}10 \cdots \text{N}12$  font interagir les chaînes suivant l'axe *c*. De plus, suivant l'axe *b*, une seule interaction  $\text{N}8 \cdots \text{N}8$  relie les chaînes entre elles tandis que suivant l'axe *c*, les chaînes sont liées entre elles par deux interactions  $\text{N}10 \cdots \text{N}12$ .

Notons enfin que ces interactions permettent de définir que, au sein de ce matériau, **chacune des chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  n'interagit directement qu'avec quatre chaînes voisines** alors que les composés étudiés au cours des **chapitres II et III** interagissaient directement avec six chaînes voisines.

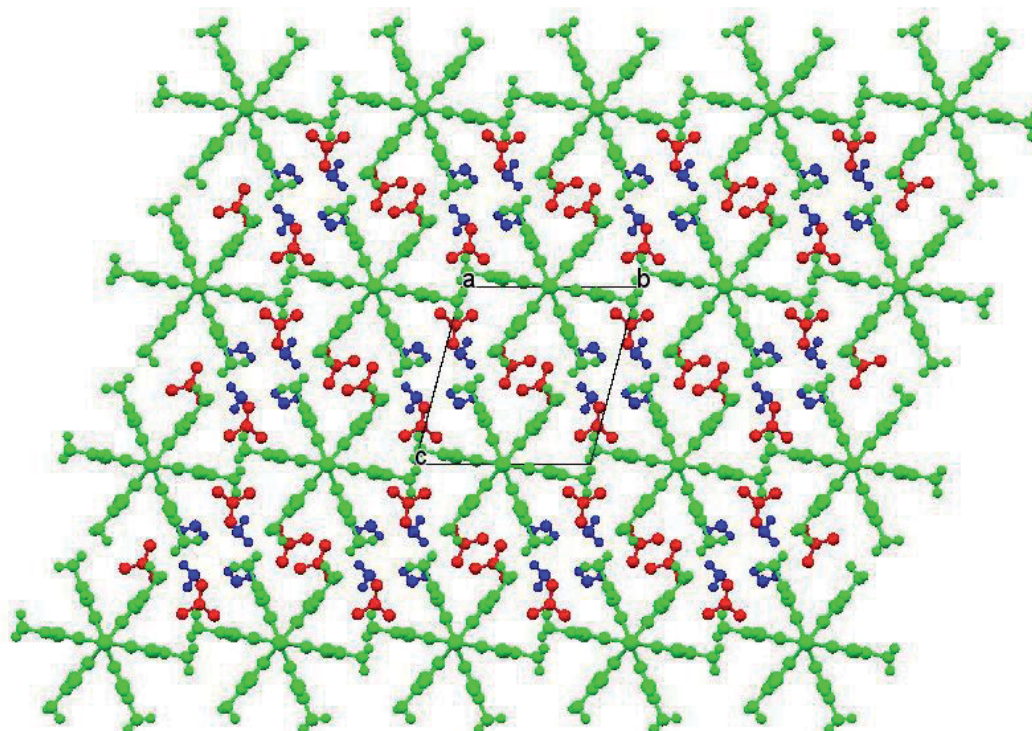


**Figure IV.3** : Représentation des interactions directes entre les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En rouge interactions  $\text{N}10 \cdots \text{N}12$  et en bleu interactions  $\text{N}8 \cdots \text{N}8$



Dans ce matériau, les interactions inter-chaînes directes sont complétées par la **présence d'interactions inter-chaînes se faisant *via* les anions  $\text{NO}_3^-$  et les molécules d'eau**. Les distances chaînes-anions les plus courtes pour chacun des deux  $\text{NO}_3^-$  sont de 2,935(9) Å et 2,880(8) Å. Les distances chaînes-eau les plus courtes pour chacune des molécules d'eau sont de 2,99(1) Å et 3,262(9) Å. Les anions et les molécules d'eau participent, ainsi, à la cohésion cristalline en formant un réseau complexe d'interactions. En particulier, notons qu'un même anion  $\text{NO}_3^-$ , peut ainsi interagir avec deux chaînes différentes. Cette observation avait d'ailleurs déjà été faite lors des études structurales menées au cours du **chapitre II** et du **chapitre III** sur le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  et le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , respectivement, soulignant le caractère général de l'implication du contre-ion dans la cohésion du matériau.

L'une des singularités de la structure du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à l'état BS est, sans nul doute, la présence de molécules d'eau au sein de sa structure cristallographique. A ce propos, remarquons la répartition très différente dans cette structure des anions  $\text{NO}_3^-$  et des molécules d'eau (**Figure IV.4**). En effet, les anions sont ici répartis de façon relativement homogène et entourent les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$ . Cette répartition apparaît logique au regard de la participation de ces anions à l'équilibrage des charges au sein de la structure. De leur côté, les molécules d'eau se concentrent dans des canaux entre les chaînes. Ce positionnement particulier des molécules d'eau au sein de cette structure pourrait être à l'origine de l'interaction directe de chacune des chaînes avec seulement quatre de ses voisines alors que les matériaux précédemment étudiés (ne contenant pas de molécules de solvant) voyaient chacune de ses chaînes interagir avec six chaînes voisines.



**Figure IV.4** : Représentation de l'empilement cristallographique du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  selon l'axe  $a$ . Les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  sont représentées en vert, les anions  $\text{NO}_3^-$  en rouge et les molécules d'eau en bleu.

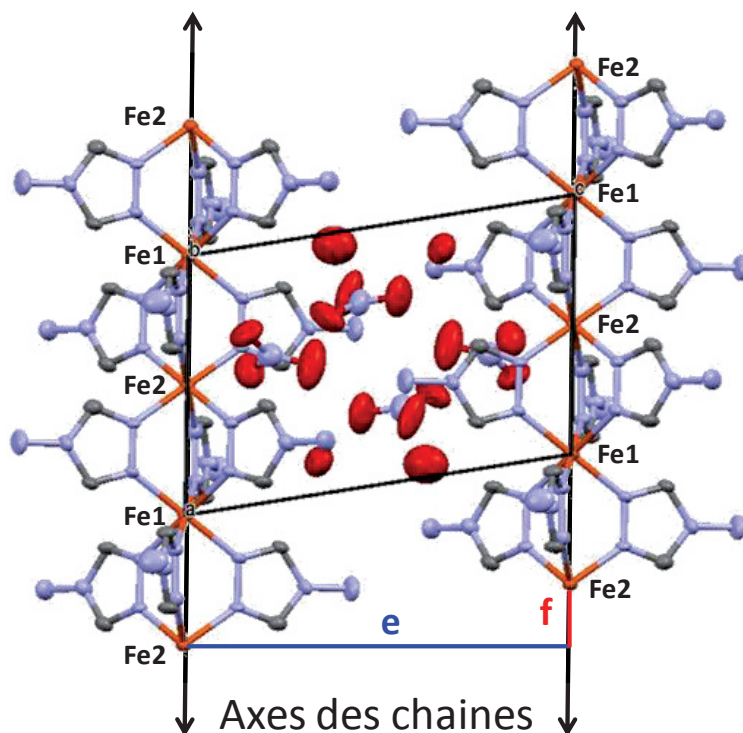
#### II.1.2.4. Empilement cristallin

Comme précédemment évoqué, il n'a pas été possible d'obtenir la structure cristallographique complète du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dans l'état HS. En revanche, il a déjà pu être montré précédemment (**chapitre II, chapitre III**) que le caractère polymérique de ce type de composé permettait la déduction de paramètres structuraux à partir de la seule connaissance des paramètres de maille. Ici encore, le positionnement particulier des chaînes au sein de l'arrangement cristallin permet ce type de déduction. Ainsi, il devient possible d'effectuer certaines comparaisons entre les structures du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dans les états BS et HS et donc de s'affranchir des limitations provoquées par l'absence d'une structure cristalline complète en HS.

De même que pour les caractéristiques du polyèdre de coordination, on retrouve dans ce matériau une spécificité de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x$  : la relation entre la distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe (Fe-(N=N)-Fe) et l'un des paramètres de maille, en l'occurrence le paramètre  $a$ , via la relation  $(\text{Fe-Fe})=a/2$ . Pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  cette distance est donc de  $(\text{Fe-Fe})= 3,6679(3)$  Å en BS et  $3,906(2)$  Å en HS ce qui correspond à une dilatation de 6%. Ce paramètre de maille reflète ainsi directement l'état de spin du composé puisque aucun réarrangement structural n'est possible suivant cet axe, du fait de la rigidité des chaînes. Les valeurs obtenues sont d'ailleurs en parfaite adéquation avec celles obtenues pour les composés étudiés au cours des chapitres précédents.

Les paramètres de maille  $b$  et  $c$  permettent de déduire directement les distances inter-chaînes ( $\text{Fe1}\cdots\text{Fe1}$ ) et ( $\text{Fe2}\cdots\text{Fe2}$ ) (ici  $(\text{Fe1}\cdots\text{Fe1})=(\text{Fe2}\cdots\text{Fe2})$  par symétrie) entre deux chaînes différentes et selon ces deux directions (**Figure IV.5**). Ces distances sont de  $10,7242(13)$  Å en BS et  $10,639(14)$  Å en HS selon l'axe  $b$  et de  $11,3244(11)$  Å en BS et  $11,063(15)$  Å en HS selon l'axe  $c$ . Notons que ces distances apparaissent plus courtes en HS. Cependant, l'exploitation de ces paramètres en terme de distances inter-chaînes n'est pas aussi simple dans le cas présent. En effet, il existe, au sein des structures BS et HS du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , un décalage entre les chaînes (**Figure IV.5**). En conséquence, contrairement à ce qui avait été constaté au cours des études structurales précédentes, les distances Fe $\cdots$ Fe, déduites des paramètres de maille, ne sont plus directement équivalentes aux distances les plus courtes entre les axes des chaînes. L'utilisation de la distance Fe $\cdots$ Fe pour caractériser la distance chaînes-chaînes n'est, alors, plus pertinente. On définit donc deux paramètres permettant de caractériser les interactions chaînes-chaînes et pouvant se calculer à partir des paramètres de maille. Soit  $e$  la distance entre les axes des chaînes, défini par  $e_b=b.\sin(\gamma)$  selon l'axe  $b$  et  $e_c=c.\sin(\beta)$  selon l'axe  $c$ , et  $f$  le décalage entre les chaînes, défini par  $f_b=-b.\cos(\gamma)$  selon l'axe  $b$  et  $f_c=-c.\cos(\beta)$  selon l'axe  $c$  (**Figure IV.5**). Notons que le paramètre  $f$  traduit le décalage, entre deux chaînes distinctes, de deux atomes de fer consécutifs équivalents par symétrie. Les valeurs obtenues sont données dans le **Tableau IV.3**.

**Notons que le décalage existant entre les chaînes dans ce composé apparaît original au regard des études structurales précédentes pour lesquelles aucun décalage n'avait été observé. L'origine de ce décalage pourrait être la conséquence de la présence d'anions plans ( $\text{NO}_3^-$ ) dans ce composé contrairement aux anions précédents ( $\text{BF}_4^-$  et  $\text{SiF}_6^{2-}$ ).**



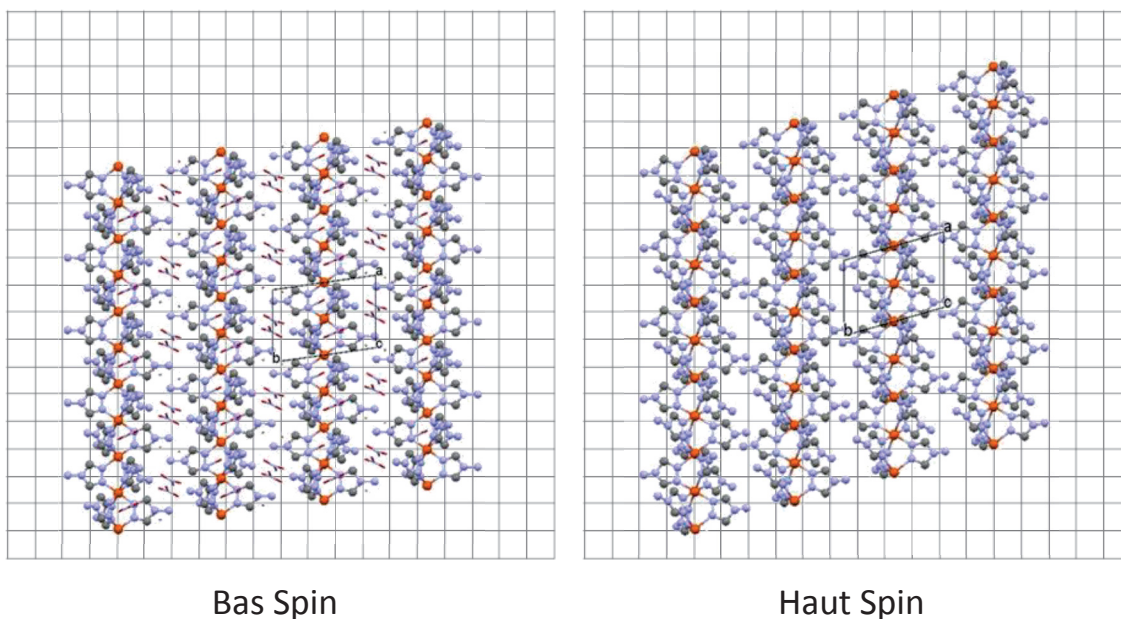
**Figure IV.5 :** Représentation des distances inter-chaînes  $e$  (bleu) et du décalage inter-chaînes  $f$  (rouge) au sein du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

		Bas Spin	Haut SPin
Distances	$e_b$ (Å)	10,669(1)	10,54(1)
inter-chaînes	$e_c$ (Å)	11,213(1)	10,41(2)
Décalages	$f_b$ (Å)	1,085(1)	1,44(1)
inter-chaînes	$f_c$ (Å)	1,583(1)	3,73(2)

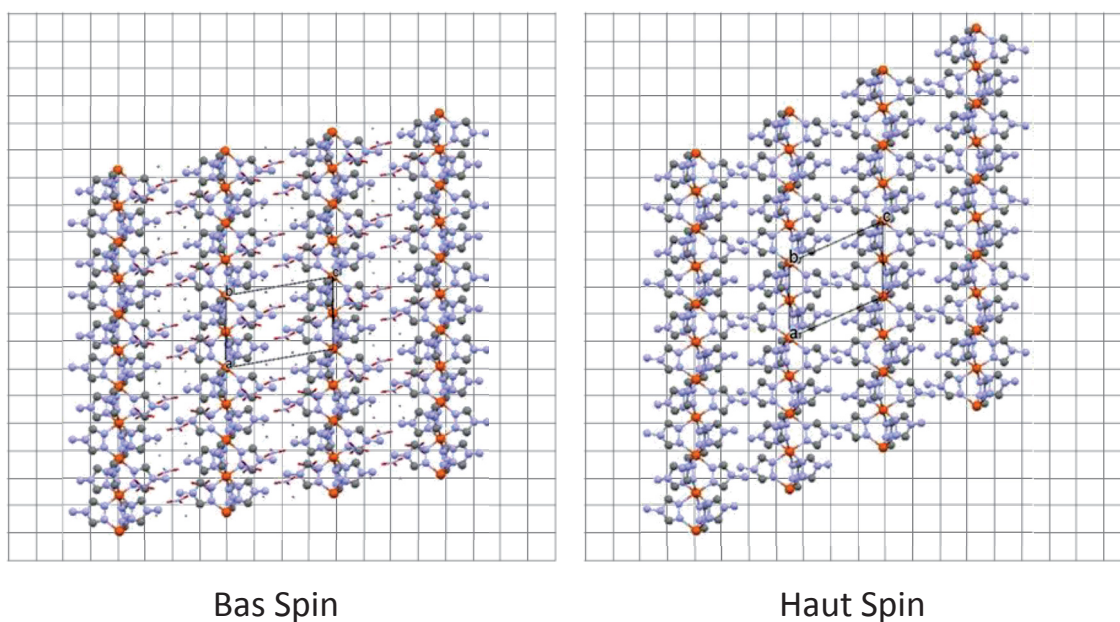
**Tableau IV.3 :** Valeurs caractéristiques des interactions inter-chaînes  $e$  et  $f$  au sein du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Les distances inter-chaînes, ainsi obtenues, montrent que, lors du passage de l'état BS à HS, les chaînes se rapprochent les unes des autres. Ce mouvement apparaît faible suivant l'axe  $b$  ( $\approx -0,13$  Å) et est associé à un décalage qui n'évolue que très peu ( $\approx 0,36$  Å). Ces faibles modifications se retrouvent sur la **Figure IV.6** montrant l'empilement cristallin suivant l'axe  $c$ .

En revanche, suivant l'axe  $c$ , une très forte diminution de la distance inter-chaînes est observée lors du passage de l'état BS à HS ( $\approx -0,80$  Å). De plus, cette forte diminution des distances inter-chaînes s'accompagne d'une forte augmentation du décalage entre celles-ci ( $\approx 2,14$  Å). Ces fortes modifications se retrouvent sur la **Figure IV.7** montrant l'empilement cristallin suivant l'axe  $b$ . **En conséquence, les chaînes présentent un véritable glissement lors de la transition de spin.** Ce phénomène est observé ici pour la première fois.



**Figure IV.6 :** Evolution de l'empilement cristallographique du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  entre états BS (droite) et HS (gauche) selon l'axe *c*.



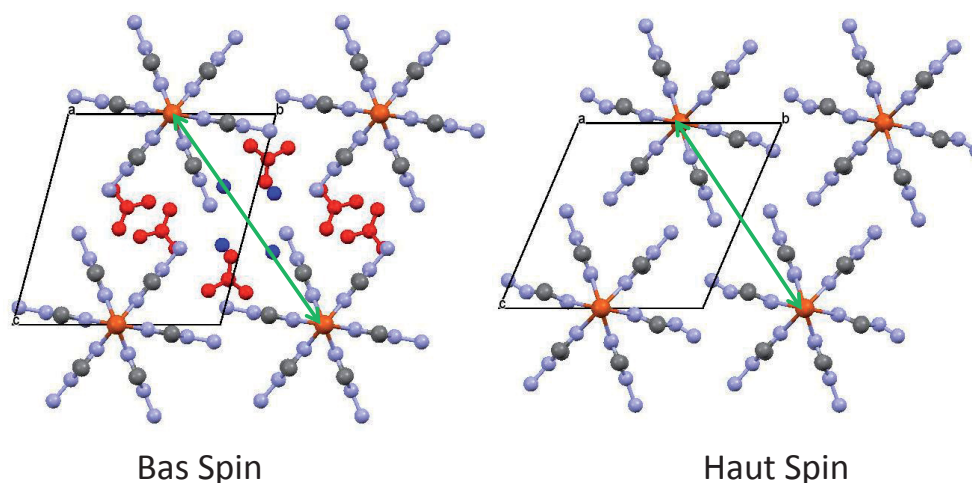
**Figure IV.7 :** Evolution de l'empilement cristallographique du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  entre états BS (droite) et HS (gauche) selon l'axe *b*.

Les modifications à la transition de spin des distances inter-chaînes semblent ainsi indiquer une forte modification des interactions inter-chaînes directes qui avaient pu être observées à l'état BS. Il avait alors été déduit, qu'à l'état BS, les interactions directes inter-chaînes conduisaient chaque chaîne à interagir uniquement avec quatre chaînes voisines. Pour tenter de définir si cette caractéristique se retrouve à l'état HS, observons l'évolution

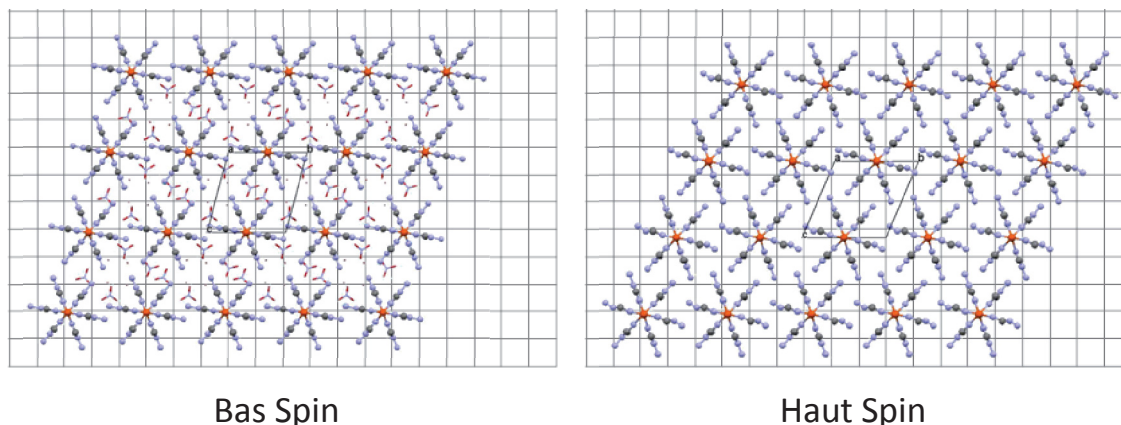
de la distance entre les chaînes comprises dans le plan (01-1) (**Figure IV.8**). Cette distance, que nous appellerons  $e_{(01-1)}$ , est de 13,355(2) Å à l'état BS et de 11,53(2) Å à l'état HS. Il apparaît ainsi que cette distance marque une forte réduction à la transition de spin. Par ailleurs, à l'état HS, cette distance devient compatible avec des interactions directes entre les chaînes. Il semblerait donc que **dans l'état HS, le composé interagisse directement avec six chaînes voisines** (deux suivant  $b$ , deux suivant  $c$  et deux suivant la direction (01-1)). La transition de spin de BS vers HS est donc associée dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à une véritable ré-organisation des chaînes par rapprochement et translation des chaînes voisines (**Figure IV.9**). Cette ré-organisation s'accompagne, vraisemblablement, d'une rotation des chaînes autour de leurs axes, comme cela avait pu être observé au cours des chapitres précédents, mais celle-ci est ici difficilement mesurable.

Remarquons qu'une telle modification est également compatible avec l'hypothèse, précédemment formulée, d'une déshydratation de ce composé dans l'état HS. En effet, l'éloignement relatif des chaînes, dans l'état BS, peut s'expliquer par la présence de molécules d'eau. Au cours d'un phénomène de déshydratation, la perte de ces molécules d'eau permettrait aux chaînes de se rapprocher. Il semble donc, au regard des éléments structuraux présents dans cette étude, difficile de distinguer les effets qui ont pour origine la transition de spin et ceux qui ont pour origine la déshydratation. La proximité des températures impliquées, la fragilité des cristaux, leur dégradation à haute température et leurs faibles qualités cristallines empêchent d'aller plus avant sur cette question. Le caractère irréversible, ou non, ne peut être vérifié ici en raison de la forte dégradation des cristaux après le passage à haute température. Il n'en demeure pas moins qu'une singularité de ce matériau, à savoir un glissement important des chaînes, a été mis en évidence pour le composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

L'étude de l'échantillon polycristallin correspondant au polymorphe déshydraté peut sans doute apporter des informations sur l'origine de ce mouvement des chaînes, c'est ce que nous allons voir dans le paragraphe suivant.



**Figure IV.8** : Représentation de la distance inter-chaînes (vert) entre chaînes comprise dans le plan (01-1) au sein du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dans les états BS (gauche) et HS (droite)

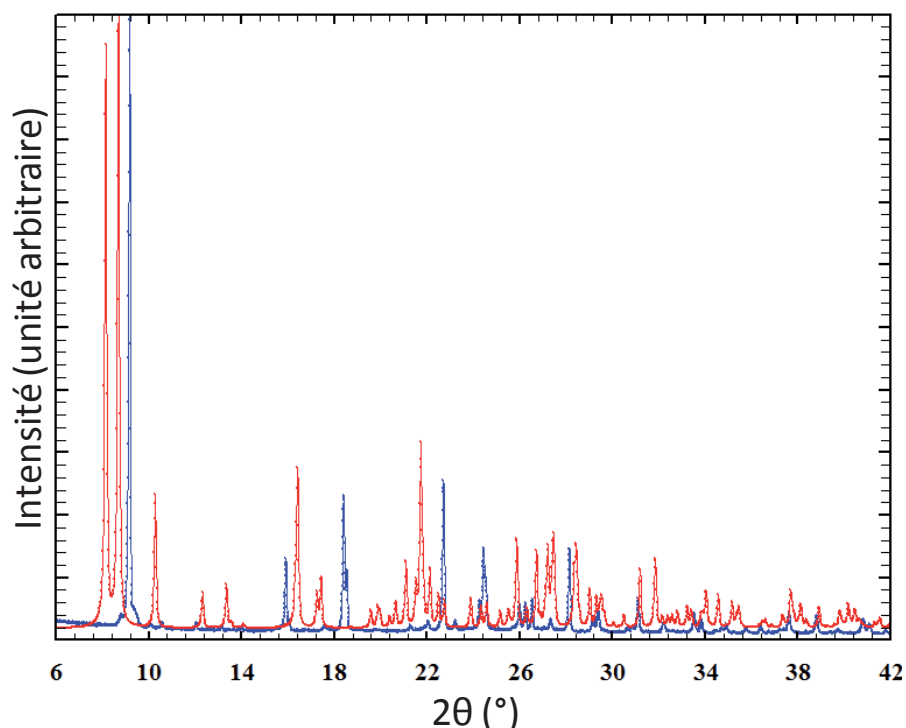


**Figure IV.9** : Evolution de l'empilement cristallin du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  entre les états BS (gauche) et HS (droite) selon l'axe  $a$ .

## II.2. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$

### II.2.1. Détermination des structures cristallines BS et HS

Le composé titre de ce chapitre peut également s'obtenir sous une forme polycristalline - dite poudre. Un échantillon polycristallin de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  possédant une très bonne qualité cristalline (ref. interne: NDCM647) a, dans un premier temps, été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Cu- $K\alpha_1$ , monochromateur : Ge (111), Détecteur : X'Celerator). Son diffractogramme a ensuite été mesuré à température ambiante sur un domaine angulaire de  $6^\circ$  à  $50^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $2,6^\circ$  par heure. En l'absence de structure cristalline déjà connue - le diffractogramme expérimental ne correspondant pas du tout à celui de la structure de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**Figure IV.10**) - le premier objectif était ici de déterminer une structure *ab initio*, ce qui relève encore du challenge dans le monde de la cristallographie.



**Figure IV.10 :** Diffractogramme simulé du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans l'état BS (rouge) et diffractogramme mesuré du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dans l'état BS (bleu).

Les positions des pics de Bragg ont été déterminées manuellement à l'aide du logiciel "WinPLOTR". Suite à quoi, des solutions de paramètres de maille et de groupe d'espace permettant une indexation des pics ont été obtenues, à l'aide des logiciels "DICVOL06" et "CheckGroup" respectivement. L'affinement de profil n'a pas permis de dégager une solution initiale de groupe d'espace, aucune extinction systématique n'ayant pu être observée. Néanmoins, la métrique de la maille obtenue suggère un groupe d'espace trigonal ou hexagonal. Les groupes d'espace potentiels sont donc à ce stade: P3, P-3, P312, P321, P3m1, P31m, P-31m, P-3m1, P6, P-6, P6/m, P622, P6mm, P-6m2, P-62m et P6/mmm.

Compte tenu du faible nombre de réflexions observées, inhérent aux données de diffraction sur poudre, il a été nécessaire, lors de l'étape de la résolution structurale, de contraindre de nombreux paramètres, comme il est habituel de le faire pour ce type d'expérimentation. Ainsi, l'ensemble des longueurs et angles intramoléculaires ont été initialement définis en accord avec les valeurs disponibles dans la base de données structurales Cambridge Structural Data, CSD. L'anion  $\text{NO}_3^-$  a été défini comme un triangle plat parfait avec des valeurs de 1,22 Å et 120° pour les distances N-O et les angles N-O-N respectivement. Chacun des ligands  $\text{NH}_2\text{trz}$  ont été définis avec des valeurs de 1,405 Å, 1,310 Å, 1,340 Å et 1,420 Å pour les liaisons N-N (avec les atomes N lié au Fer), N-C (avec l'atome N lié au Fer), C-N et N-N respectivement. Ainsi qu'avec des angles de 106,63°, 109,87°, 107,0° et 126,5° pour les angles de N-N-C (atomes N lié au Fer), N-C-N, C-N-C et C-N-N respectivement.

En l'absence d'hypothèse structurale préalable, le logiciel "FOX" a été employé <sup>[21]</sup>. Ce logiciel permet, en effet, l'obtention d'hypothèses structurales à partir du calcul de solutions aléatoires. Dans un premier temps, en raison de l'absence de détermination du groupe d'espace, il a été décidé d'utiliser le groupe d'espace présentant la symétrie la plus basse et

correspondant à la métrique de la maille (groupe d'espace P3). Les différents éléments constituant le matériau sont alors définis comme des blocs rigides : les anions de  $\text{NO}_3^-$  d'une part et les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  d'autre part. Ces dernières étant construites à partir des atomes de fer et d'un ensemble de trois ligands définis comme un seul bloc rigide. Et ce, de manière à respecter les caractéristiques de l'environnement du fer, déduit des mesures précédentes d'EXAFS <sup>[13]</sup>, de WAXS <sup>[14]</sup> et de diffraction sur monocristal (**Chapitres II et IV**). À savoir, un octaèdre quasi parfait avec des distances Fe-N de 1,977 Å (le composé étant dans l'état BS à température ambiante). Les ligands sont donc fixés à une distance les uns des autres qui correspond à ces distances Fe-N et à un angle de 120° les uns des autres pour parvenir à l'octaèdre parfait autour du fer. Une première solution est alors obtenue. Des groupes d'espace de symétrie supérieure sont alors testés. Au final, le groupe d'espace de symétrie la plus élevée et permettant de dégager une solution a été retenu : P-3.

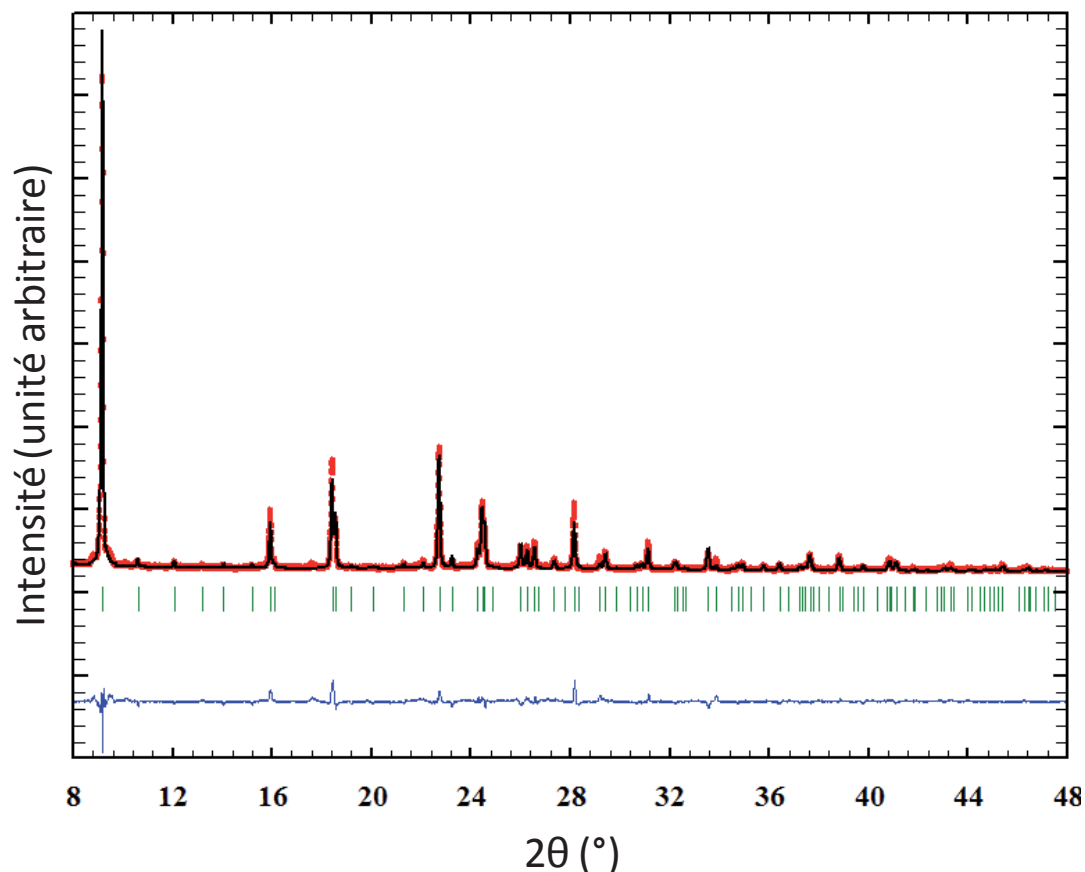
Cette solution est alors utilisée pour affiner la structure selon la méthode Rietveld <sup>[16]</sup>. Les paramètres ainsi affinés sont donc les deux paramètres de la maille trigonale, les quinze paramètres structuraux (trois translations et trois rotations pour deux anions  $\text{NO}_3^-$  en position générale, une rotation pour une chaînes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  et une rotation et une translation pour une autre chaînes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$ ) auxquels viennent s'ajouter le facteur de Debye-Waller global, le facteur d'échelle, le décalage expérimental du zéro, les points définissant le bruit de fond expérimental et les paramètres d'élargissement des pics de Bragg. Ces derniers sont traités en déduisant la contribution instrumentale de l'élargissement des pics. L'hypothèse prise pour traiter l'élargissement des pics de Bragg est que la taille des domaines cristallins contribue uniquement à un élargissement lorentzien des pics et que les micro-contraintes structurales contribuent uniquement à un élargissement gaussien des pics. Cette hypothèse est couramment admise en résolution structurale sur poudre <sup>[17]</sup>. Grâce à cela une estimation relativement fiable de la taille des domaines cristallins et des micro-contraintes structurales pourra aussi être obtenue. Notons que, dans le cas présent, le traitement des tailles de domaine cristallin ainsi que les micro-contraintes structurales suivant un modèle isotrope apparaît satisfaisant.

La qualité finale de la structure obtenue, illustrée par la bonne correspondance entre les diffractogrammes théorique et expérimental (**Figure IV.11**), et les indices de résolution structurale (**Tableau IV.4**) se révèle très bonne.

Incidemment, la convergence de l'affinement valide *a posteriori* les hypothèses structurales réalisées ci-dessus, notamment celles concernant l'environnement des centres métalliques de fer. L'hypothèse d'un octaèdre de coordination non distordu est ainsi validée. Distances Fe-N et angles N-Fe-N ayant été fixés, la géométrie de l'octaèdre de coordination dans ce composé ne sera pas commentée plus en détails ci-après.

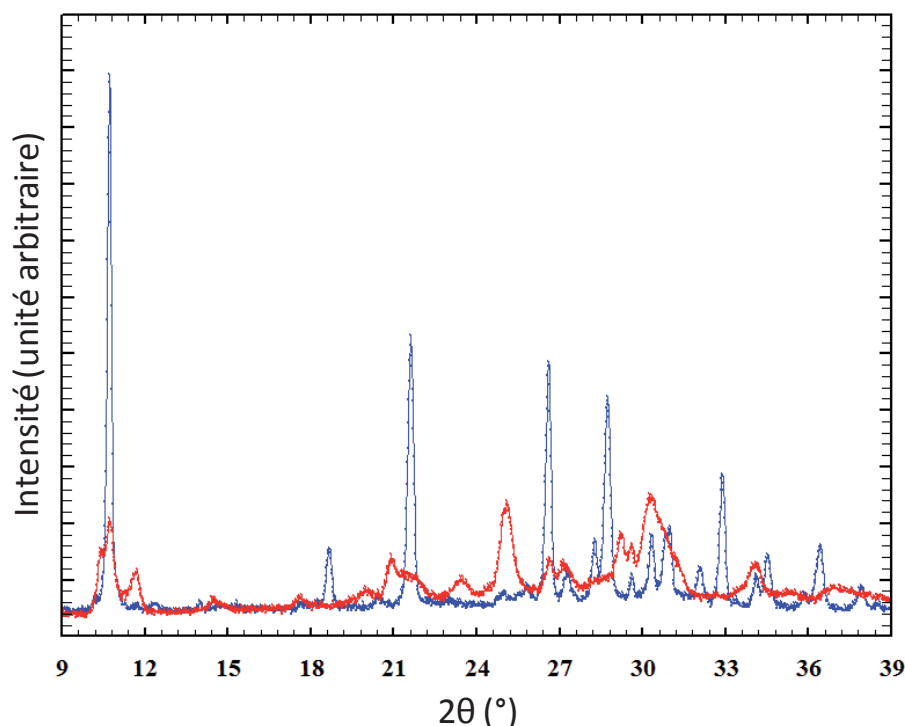
De plus, notons que cette structure ne comprend aucune molécule d'eau et qu'aucun vide accessible ne permet l'accueil d'une telle molécule. Là encore, l'absence de molécules d'eau est validée par la convergence de l'affinement structurale. **Le matériau apparaît donc sous sa forme déshydratée et sa formule générale est  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ .**





**Figure IV.11** : Diffractogramme expérimental (cercles rouges) et calculé (ligne noire) avec la différence (ligne bleue) et les positions des pics de Bragg (traits verts) du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  à température ambiante (BS)

En vue d'obtenir des informations structurales sur ce composé dans l'état HS, le même lot de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (ref. interne: NDCM647) est placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X :  $\text{Co-K}\alpha$ , filtre  $\beta$  : Fe, Détecteur : X'Celerator) équipé d'un four Anton Paar HTK1200 avec un porte échantillon d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Les diffractogrammes du composé dans les états BS et HS ont été mesurés respectivement à 300 K et 370 K sous flux d'azote et sur un domaine angulaire de  $8^\circ$  à  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $0,6^\circ$  par minutes. Les diffractogrammes ainsi mesurés sont représentés sur la **Figure IV.12**. La structure ayant déjà été déterminée à température ambiante (BS), le diffractogramme à 300 K est utilisé ici uniquement comme référence, dans les mêmes conditions expérimentales, pour l'étude de celui, nouveau, réalisé à haute température (HS).



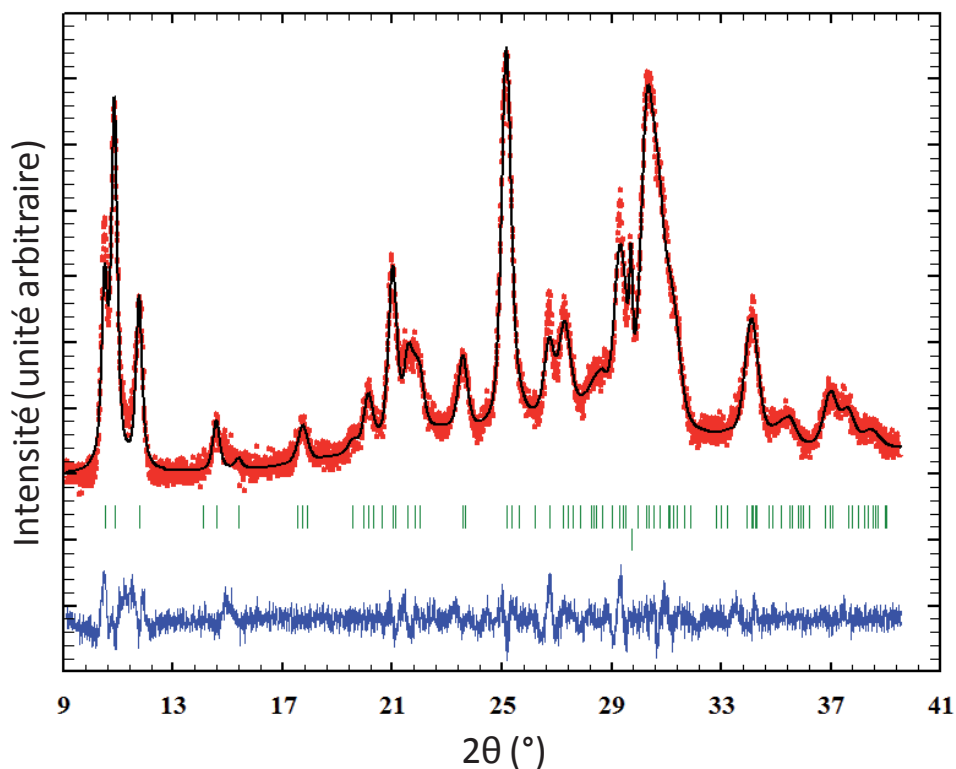
**Figure IV.12** : Diffractogrammes du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dans les états BS à 300 K (bleu) et HS à 370 K (rouge) (ref. interne: NDCM647)

Ces diffractogrammes permettent de constater, en premier lieu, une très grande perte de cristallinité du composé dans l'état HS par rapport à l'état BS. Cette forte baisse de cristallinité a pour conséquence de compliquer la détermination manuelle des pics de Bragg. Aussi, il n'a, dans un premier temps, pas été possible d'obtenir de solutions de paramètres de maille permettant une indexation de ces pics dans l'état HS.

Les paramètres de maille, précédemment obtenus sur monocristal dans l'état HS, ont alors été utilisés. Rappelons, en effet, que l'étude structurale sur monocristal du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  semblait suggérer que le composé se déshydratât dans l'état HS. Ce choix s'est avéré pertinent, car l'emploi de ces paramètres de maille a alors permis une indexation des pics de Bragg. Un affinement de profil a alors été réalisé, et la qualité finale de cet affinement, illustrée par la bonne correspondance entre les diffractogrammes théorique et expérimentaux (**Figure IV.13**) ainsi que les indices de résolution structurale (**Tableau IV.4**), se révèle acceptable.

La forte diminution de cristallinité ne permet pas ici d'envisager de résolution structurale *ab initio* de l'état HS. En revanche, la bonne correspondance entre les paramètres de maille ainsi obtenus avec ceux obtenus sur monocristal (environ 1% de différence) suggère qu'il s'agit de la même structure. Ainsi, la structure HS obtenue à partir de la chauffe de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (BS) et la structure HS obtenue à partir de la chauffe de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (BS) apparaissent identiques. **Ceci tend à montrer que, si dans l'état BS, le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  peut présenter un taux d'hydratation ainsi que des structures cristallines différentes, i.e. du polymorphisme, dans l'état HS, toujours déshydraté, la structure cristalline est toujours identique.** Cette propriété découle de la proximité des températures de transition de spin et de déshydratation.

Dans le cas présent,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ , la transition de spin correspond à une perte de symétrie, d'une maille trigonale P-3 à une maille triclinique P-1. Notons, par ailleurs, que des études additionnelles ont permis de montrer que cette brisure de symétrie est parfaitement réversible, dès lors que la transition de HS vers BS est réalisée sous atmosphère sèche.



**Figure IV.13** : Diffractogramme expérimental (cercles rouges) et calculé (ligne noire) avec la différence (ligne bleue) et les positions des pics de Bragg (traits verts) du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  à 370 K (HS). Le pic de diffraction additionnel autour de 29,5° est dû à la diffraction du porte échantillon en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

	Bas spin	Haut spin
Type d'affinement	Rietveld	profil
Température (K)	300	370
Formule chimique	$\text{FeN}_{14}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{FeN}_{14}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	432,15	432,15
Système cristallin	trigonale	triclinique
Groupe d'espace	P-3	P-1
$Z_{\text{groupe d'espace}}$	6	2
$Z_{\text{formule}}$	6	2
a (Å)	19,2454(5)	7,8434(5)
b (Å)	19,2454(5)	10,7625(8)
c (Å)	7,3243(2)	10,978(1)
$\alpha$ (°)	90	108,505(4)
$\beta$ (°)	90	110,152(4)
$\gamma$ (°)	120	98,190(6)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2349,4(1)	791,3(1)
Volume / Z (Å <sup>3</sup> )	391,57(2)	395,65(2)
Densité	1,833	1,814
Rwp (%)	10,7	4,46
Rp (%)	8,2	3,43
$B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )	4,646(15)	-
Nombre de réflexions	267	85
Nombre total de paramètres affinés	22	9

**Tableau IV.4** : Données cristallographiques, indices de résolution structurale (BS) et indices d'affinement de profil (HS) du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$

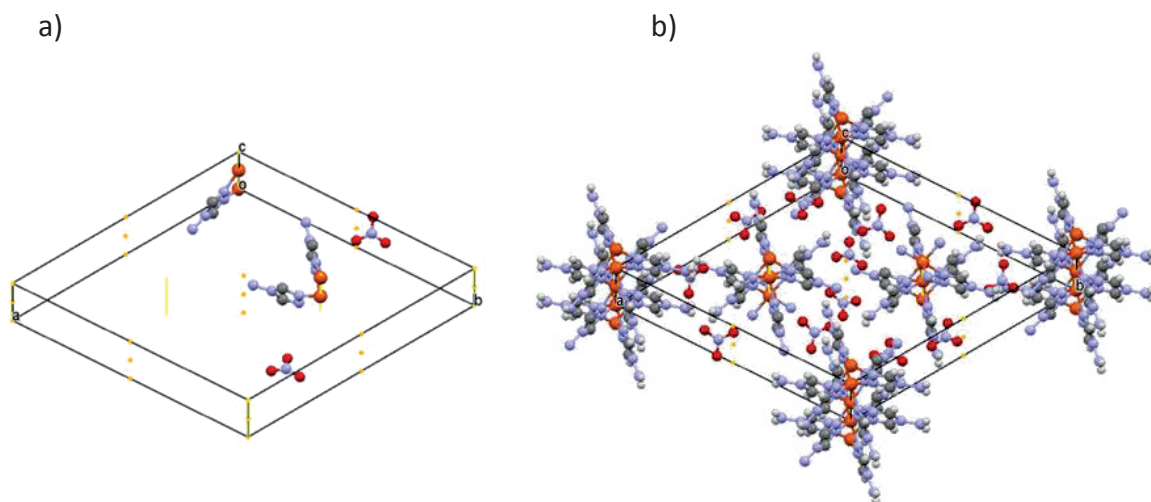
## II.2.2. Description structurale

### II.2.2.1. Description générale

La structure du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dans l'état HS ayant déjà été décrite dans le paragraphe précédent, nous nous concentrerons ici sur la description de l'état BS. **Le composé cristallise, alors, dans le groupe d'espace trigonal P-3.**

L'unité asymétrique est constituée de quatre sites de Fe(II) correspondant à un total d'un atome de Fe(II), trois molécules de triazoles et deux anions  $\text{NO}_3^-$ . En effet, deux des atomes de Fer (Fe1 et Fe2) sont positionnés sur un axe de symétrie 3 et sur un centre d'inversion (facteur d'occupation correspondant à 1/6) tandis que les autres atomes de fer (Fe3 et Fe4) se situent sur un axe de symétrie 3 (facteur d'occupation correspondant à 1/3). L'ensemble des molécules de triazole ainsi que les anions se retrouvent, quant à eux, en position générale. Notons que cette proportion respecte bien sûr l'équilibre des charges. De sorte que la formule générale finale de ce composé est bien  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ . L'application de l'ensemble des symétries permet d'aboutir à la structure complète (**Figures IV.14**).

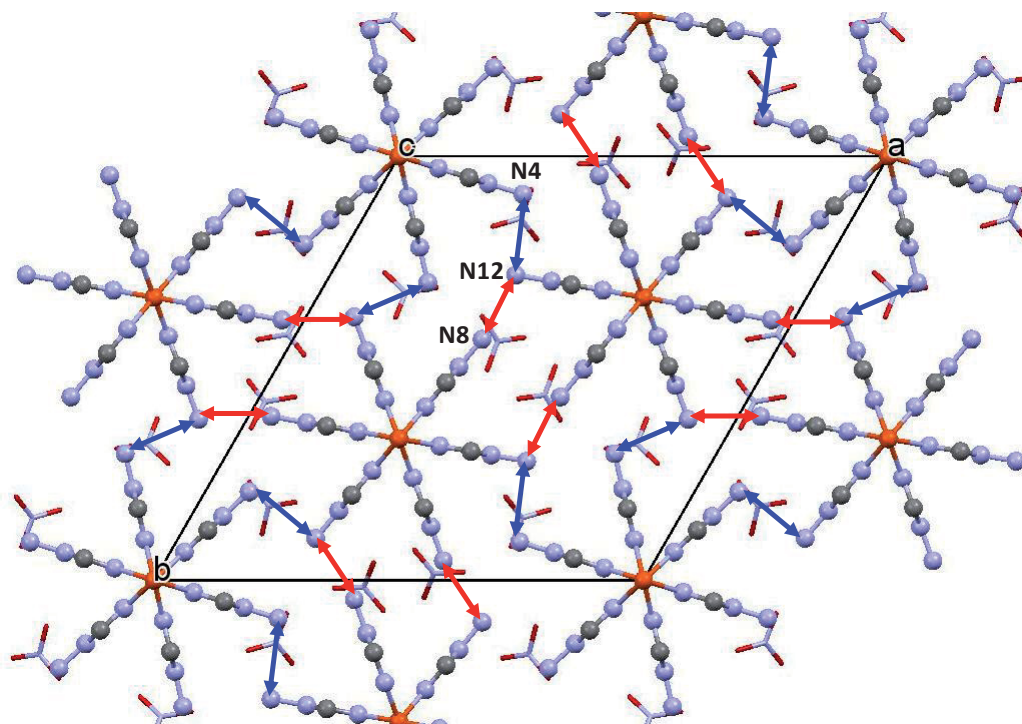
Dans cette structure les chaînes infinies de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  telles que précédemment décrites sont retrouvées. Elles sont ici alignées le long de l'axe  $c$  et deux chaînes cristallographiquement indépendantes sont présentes au sein de cette structure. La structure est complétée par deux anions  $\text{NO}_3^-$  cristallographiquement indépendants.



**Figures IV.14 :** Représentation de la maille cristalline de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  avec les opérations de symétrie (centres d'inversion en orange et axes 3 en jaune) : unité asymétrique (a) et ensemble des chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  et des sites anioniques de  $\text{NO}_3^-$ .

#### II.2.2.2. Interactions inter-chaînes

Dans la structure BS du polymorphe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  des contacts entre les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  sont, de nouveau, retrouvés. Ces contacts permettent, encore une fois, de mettre en évidence des interactions directes entre les chaînes par des distances courtes entre les atomes d'azote situés à l'extrémité des ligands (**Figure IV.15**). Ce polymorphe présente deux interactions directes cristallographiquement indépendantes :  $\text{N4}\cdots\text{N12}$  et  $\text{N8}\cdots\text{N12}$ . Les distances  $\text{N}\cdots\text{N}$  correspondant à ces interactions sont de  $3,3064(1)$  Å pour l'interaction  $\text{N4}\cdots\text{N12}$  et de  $3,3587(1)$  Å pour l'interaction  $\text{N8}\cdots\text{N12}$ . Ces distances apparaissent plus longues que celles observées dans le polymorphe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $3,18(1)$  Å et  $3,136(9)$  Å). Malgré tout, rappelons que la somme des rayons de van der Waals de deux atomes d'azotes étant de  $3,1$  Å, ces distances restent donc plutôt courtes et témoignent probablement de liaisons hydrogène relativement fortes.



**Figure IV.15 :** Représentation des interactions directes entre les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ . En rouge interactions  $\text{N}8 \cdots \text{N}12$  et en bleu interactions  $\text{N}4 \cdots \text{N}12$

Dans ce polymorphe, **les interactions inter-chaînes directes apparaissent isotropes** dans l'ensemble du matériau contrairement au  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  où elles apparaissent anisotropes. En particulier, cela conduit ici chacune des chaînes à interagir directement avec six chaînes voisines de façon homogène (**Figure IV.15**) là où, dans le polymorphe hydraté, chaque chaîne n'interagissait directement qu'avec quatre chaînes voisines.

Enfin, les interactions inter-chaînes directes de ce polymorphe, sont complétées par la présence d'interactions inter-chaînes se faisant *via* les anions ( $\text{NO}_3^-$ ). Les distances chaînes-anions les plus courtes pour chacun des deux  $\text{NO}_3^-$  sont de 2,8694(1) Å et 2,8563(1) Å. Ainsi, les anions participent à la cohésion cristalline en formant un réseau complexe d'interactions intermoléculaires. En particulier, notons qu'un même anion  $\text{NO}_3^-$ , peut ainsi interagir avec deux chaînes différentes.

### II.2.2.3. Empilement cristallin

Etant établi que la structure HS de l'échantillon polycristallin est la même que celle précédemment obtenue, nous nous appuyons, de nouveau, sur les caractéristiques structurales déductibles des seuls paramètres de maille de cette structure afin de comparer les structures BS et HS de cet échantillon.

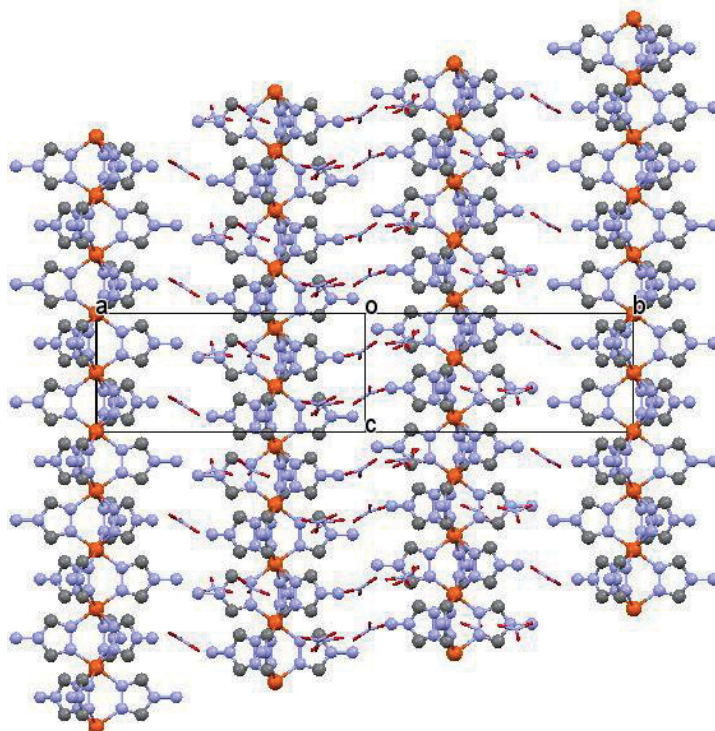
Bien évidemment, la propension des composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x$  à présenter une relation entre un paramètre de maille et la distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe (Fe-(N=N)-Fe) est de nouveau retrouvée dans ce polymorphe. Il s'agit dans ce cas du paramètre  $c$  avec  $(\text{Fe}-\text{Fe})=c/2$ . Cette distance est ici de 3,6622(1) Å en comparaison de 3,6679(3) Å dans le polymorphe hydraté. Ainsi, ces distances apparaissent très proches : le taux d'hydratation n'a pas, ou peu, d'influence sur la distance Fe-Fe intra-chaîne, donc peu

ou pas d'influence sur l'architecture interne des chaînes. Rappelons que, dans la structure HS, il est également possible de calculer, sur la seule base du paramètre de maille  $a$ , cette distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe, qui est alors donnée par la relation  $(\text{Fe-Fe})=a/2$ . Cette distance est ici de 3,9217(1) Å et présente donc également peu de différence avec celle établie à partir d'un monocristal qui était de 3,906(2) Å. Remarquons que cette distance permet, alors même que la structure n'a pas été résolue, de confirmer l'état HS de cet échantillon polycristallin à 370 K.

Le décalage inter-chaînes, précédemment observé dans le polymorphe hydraté, et mesuré par le paramètre  $f$ , se retrouve dans le polymorphe déshydraté (**Figure IV.16**). Par symétrie, ce décalage est, alors, homogène selon les directions des interactions chaînes-chaînes. En revanche, la symétrie n'impose pas un décalage homogène des chaînes le long d'une même direction. Ici, la structure conduit à l'existence de deux décalages distincts  $f_1$  et  $f_2$  qui s'alternent le long d'une même direction.

En raison du changement de symétrie entre les états BS et HS il n'est plus possible ici, comme c'était le cas pour l'échantillon monocristallin, de suivre l'évolution du décalage d'un même atome de fer entre BS et HS. Afin d'obtenir des paramètres de décalage inter-chaînes comparable entre les états BS et HS, ceux-ci, seront ici mesurés entre deux atomes de fer consécutif et non plus entre deux atomes de fer consécutifs équivalents par symétrie.

Les paramètres de décalage inter-chaînes  $f_1$  et  $f_2$  de la structure BS sont alors de 0,886(2) Å et 1,774(2) Å tandis que les paramètres de décalage inter-chaînes  $f_b$  et  $f_c$  de la structure HS sont alors de 1,533(1) Å et 0,140(1) Å, respectivement. Ainsi, les chaînes du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  présentent, dans l'état BS, un décalage homogène suivant les directions d'interaction chaînes-chaînes mais hétérogènes le long d'une même direction. A l'opposé, dans l'état HS, ce décalage est homogène suivant une direction donnée mais hétérogène suivant la direction d'interaction chaînes-chaînes considérée. Aussi, **la transition de spin dans cet échantillon polycristallin conduit également, comme cela avait déjà été observé pour le polymorphe hydraté, à un glissement des chaînes**. En revanche, ce glissement des chaînes apparaît ici bien plus complexe que dans le polymorphe hydraté. Pourtant, **il n'est ici la conséquence que de la transition de spin**, alors que pour le polymorphe hydraté un phénomène de déshydratation accompagnait la transition de spin. **Le glissement des chaînes observé dans ce composé est donc intimement lié à la transition de spin**.



**Figure IV.16** : Représentation de l'empilement cristalllographique du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  à 300K (BS) Coupe selon le plan (110).

La distance inter-chaînes  $e$ , du polymorphe anhydre dans l'état BS, peut se calculer, sur la seule base du paramètres de maille  $a$ , via la relation  $e=a/\sqrt{3}$ . Ainsi, la distance inter-chaînes est de 11,1113(3) Å et est la même entre chaque chaîne de l'empilement cristallin. En revanche, nous avons pu constater que, dans l'état HS, cette distance pouvait varier selon les chaînes considérées. Ainsi les chaînes pouvaient se trouver à une distance  $e_b$ ,  $e_c$  ou même  $e_{(01-1)}$  qui sont ici de 10,653(1) Å, 10,306(1) Å et 11,537(1) Å, respectivement. Cela implique qu'au cours de la transition de spin, les chaînes, qui étaient toutes à une distance égale les unes des autres dans l'état BS, se rapprochent suivant certaines directions et s'éloignent suivant d'autres pour atteindre l'état HS. **La transition de spin BS vers HS est donc associée pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ , comme c'était le cas pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , à une véritable ré-organisation des chaînes par rapprochement et translation des chaînes voisines.**

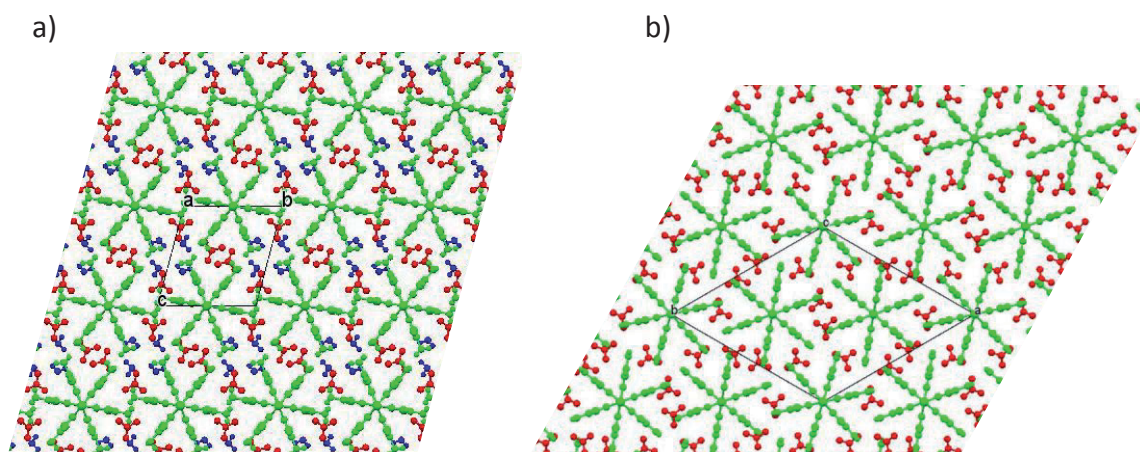
Par ailleurs, afin d'évaluer la variation du volume du polymorphe anhydre entre les états BS et HS, utilisons le volume par motif de répétition du polymère. Celui-ci permet de voir que l'augmentation de volume associé à la transition de spin n'est que de 1%. Cette variation apparaît très faible comparée aux augmentations de volume constatées au cours des chapitres précédents (7% pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  et 10% pour le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ). Ce point est particulièrement intéressant car la dilatation le long de l'axe des chaînes reste, elle, inchangée (6%). **Il apparaît donc que la forte ré-organisation structurale, au passage de la transition de spin, du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  conduit celui-ci à ne présenter qu'une faible dilatation volumique entre état BS et HS.** En effet, on constate dans ce polymorphe une contraction moyenne d'environ -3% le long des directions perpendiculaires à l'axe des chaînes sans que cela ne puisse être imputé à une



déshydratation. Cette capacité particulière du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  à amortir très fortement la dilatation volumique semble pouvoir être expliquée par l'existence d'un décalage, variable entre BS et HS, des chaînes. Ce décalage ayant lui-même été précédemment attribué à la présence d'anions plans ( $\text{NO}_3^-$ ). De plus, cela donne une nouvelle dimension aux variations anisotropiques du volume de la maille de cette famille de matériaux. En effet, **le phénomène de transition de spin BS→HS a ici pour conséquence d'allonger le matériau suivant l'axe des chaînes tout en le contractant suivant les autres directions**. Cette caractéristique pourrait ainsi avoir des répercussions intéressantes quant à la sensibilité de ce matériau aux variations de pression.

### II.3. Influence structurale du taux d'hydratation du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

La plus grande différence entre les deux polymorphes,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ , dans l'état BS, est le nombre de chaînes voisines en interaction : quatre pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et six pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ . En effet, l'eau se positionne ici dans des canaux entre les chaînes ce qui a pour conséquence d'écarter celles-ci les unes des autres (**Figure IV.17**). Il est donc fort probable que les propriétés de transition de spin associées à la communication entre les sites métalliques (coopérativité par exemple) soient affectées par ce taux d'hydratation.



**Figure IV.17** : Représentation de l'empilement cristallin vu selon l'axe des chaînes du polymorphe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a) et du polymorphe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (b). Les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  sont représentées en vert, les anions  $\text{NO}_3^-$  en rouge et les molécules d'eau en bleu.

### II.4. Conclusions

Cette étude structurale a permis de montrer non seulement la faisabilité de l'obtention de structure cristalline à partir d'échantillons monocristallins de très faible dimensions mais aussi la faisabilité de l'obtention de structures cristallines à partir d'échantillons polycristallins sans disposer d'hypothèses structurales préalables. Les structures ainsi obtenues ont notamment permis l'accès à un grand nombre d'informations aidant à la compréhension de l'influence du taux d'hydratation, dans les complexes de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$ . Cette étude révèle le jeu complexe entre organisation structurale, état de spin

et taux d'hydratation. Ainsi, il a été possible de construire un diagramme de phase du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2, 0$ ). La Figure IV.18 résume les informations principales de ce diagramme de phase basé sur les données cristallographiques et les mesures magnétiques (paragraphe I).

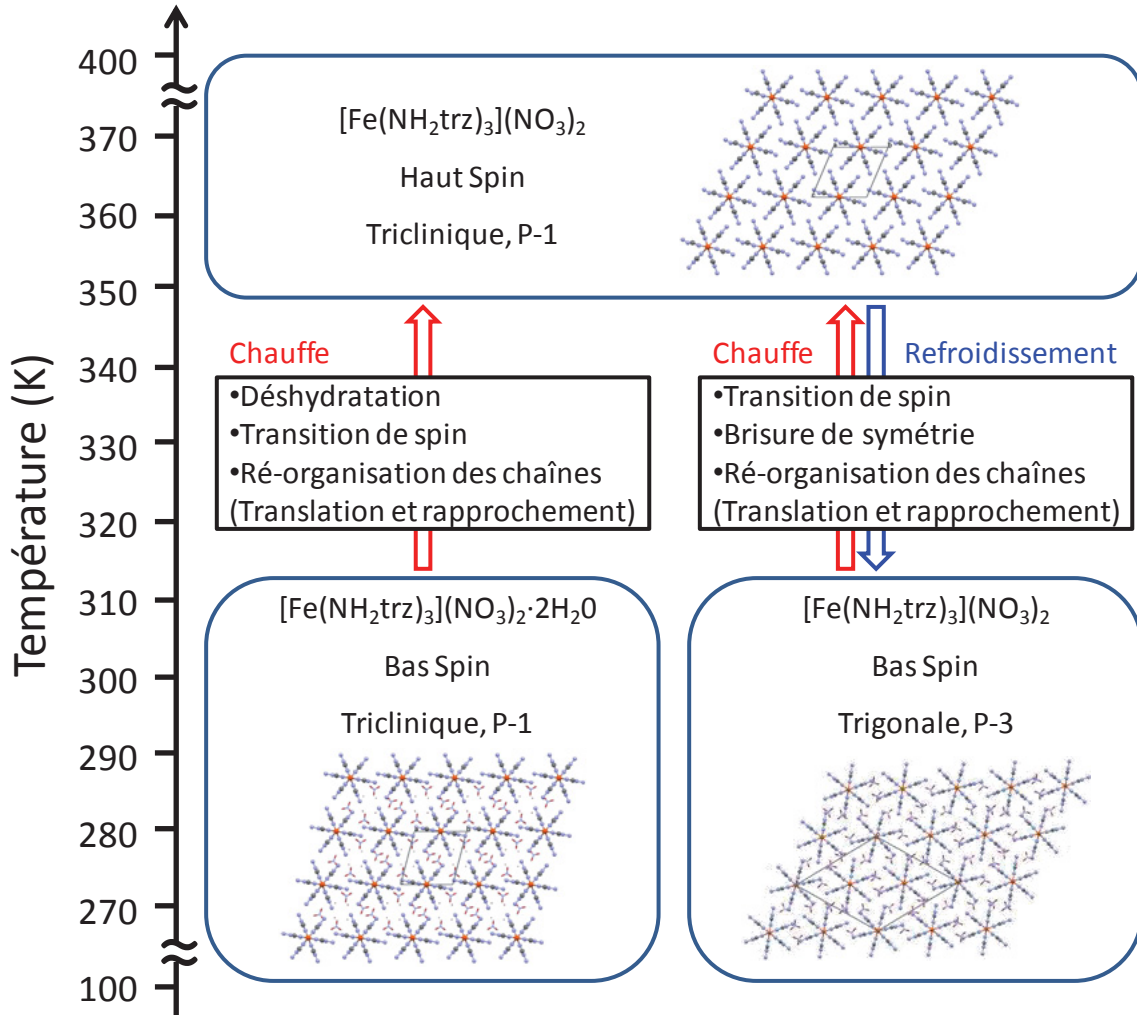


Figure IV.18 : Diagramme de phase schématisé du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2, 0$ )

Les fortes possibilités de ré-organisation de l'arrangement cristallin, via des mouvements des chaînes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]_n$ , laissent présager d'une grande sensibilité de ce matériau aux conditions extérieures. Cet aspect va être abordé dans le paragraphe suivant.

### III. Influence de l'environnement sur le $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$

Au cours des chapitres précédents, il a été montré qu'une modification de l'environnement des matériaux de la famille des  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}_x$  pouvait avoir une influence sur leurs propriétés structurales. C'était, en effet, le cas du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  (**chapitre II**) qui présentait, notamment, une diminution, en fonction du temps, de la distance chaînes-chaînes sous atmosphère sèche. En revanche, dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (**chapitre III**), aucune modification de ce type n'a été constatée. L'existence ou non de modifications structurales induites par un changement environnemental peut se révéler d'une grande importance. En effet, il va sans dire que la modification des propriétés structurales influence les caractéristiques du phénomène de conversion de spin.

Dans ce paragraphe, le composé étudié sera  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  sous la forme d'échantillons polycristallins. En effet, les échantillons monocristallins de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se sont révélés particulièrement fragiles et difficiles à manipuler (taille de cristaux très faible, nécessité de l'emploi d'une source de rayons X très intense). Le même lot de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ , que celui employé pour la résolution structurale (ref interne NDCM647), sera utilisé pour chacune des études menées au cours de ce paragraphe et un échantillon vierge (n'ayant subi aucun traitement thermique ou autre contrainte) issu de ce lot sera utilisé pour chacune d'entre elles.

Nous chercherons, ainsi, à mettre en évidence l'influence d'un changement d'atmosphère ainsi que l'influence de la pression (pression modérée, pression négative ou vide ainsi que pression élevée) sur ce composé.

#### III.1. Pression modérée

##### III.1.1. Protocole expérimental

Un échantillon de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (ref interne NDCM647) a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Cu-K $\alpha$ ) équipé d'une enceinte fermée raccordée à une bouteille de gaz (hélium) équipée d'un détendeur. Notons que ce dispositif présente certains inconvénients. En effet, la lecture de la pression appliquée dans l'enceinte se fait à l'aide du détendeur de la bouteille de gaz et se révèle, donc, très peu précise. De plus, le remplissage de gaz de cette enceinte peut induire l'application d'une faible surpression qui ne sera donc pas mesurable. Des diffractogrammes ont été enregistrés sur un domaine angulaire de  $8^\circ$  à  $60^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $1,2^\circ$  par minute.

Le diffractogramme du composé a, tout d'abord, été mesuré sous air à pression atmosphérique ( $\approx 1$  bar). Puis, l'enceinte a été remplie d'hélium, avec une pression affichée d'un bar, et le diffractogramme mesuré. L'enceinte a, alors, été rouverte afin de remettre le composé sous air et son diffractogramme enregistré. Enfin, un diffractogramme a été mesuré après avoir, de nouveau, rempli l'enceinte d'hélium mais cette fois-ci avec une pression de deux bars. Enfin, un dernier diffractogramme a été mesuré après retour aux conditions atmosphériques de l'échantillon.

Les diffractogrammes obtenus ont ensuite été traités avec des affinements de type Rietveld suivant le protocole employé lors de la résolution structurale du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dans l'état BS. Notons qu'aucune différence structurale notable n'ayant été constatée entre les différentes structures ainsi obtenues, seuls les paramètres de maille et les paramètres

microstructuraux seront discutés ci-après. Les résultats de ces affinements sont regroupés dans le **Tableau IV.5**.

Pression (bar)	1	1	1	2	1
Gaz	Air	He	Air	He	Air
a, b (Å)	19,1528(9)	18,9942(9)	19,083(1)	19,0421(9)	19,1199(9)
c (Å)	7,3069(4)	7,3013(4)	7,3015(4)	7,3019(4)	7,3042(4)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2321,3(2)	2281,2(2)	2302,9(2)	2292,9(2)	2312,5(2)
Rwp (%)	18,4	22,0	18,7	21,3	18,4
Rp (%)	14,3	16,7	14,5	16,2	14,4
B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	3,27(2)	2,94(2)	3,07(2)	3,07(2)	2,94(2)
Tailles de domaines (nm)	56	66	59	64	58
Micro-contraintes (10 <sup>-4</sup> )	10	18	14	16	13

**Tableau IV.5** : Données cristallographiques et indices de résolution structurale du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  en fonction des conditions environnementales (pression, atmosphère gazeuse) à 298 K.

### III.1.2. Résultats

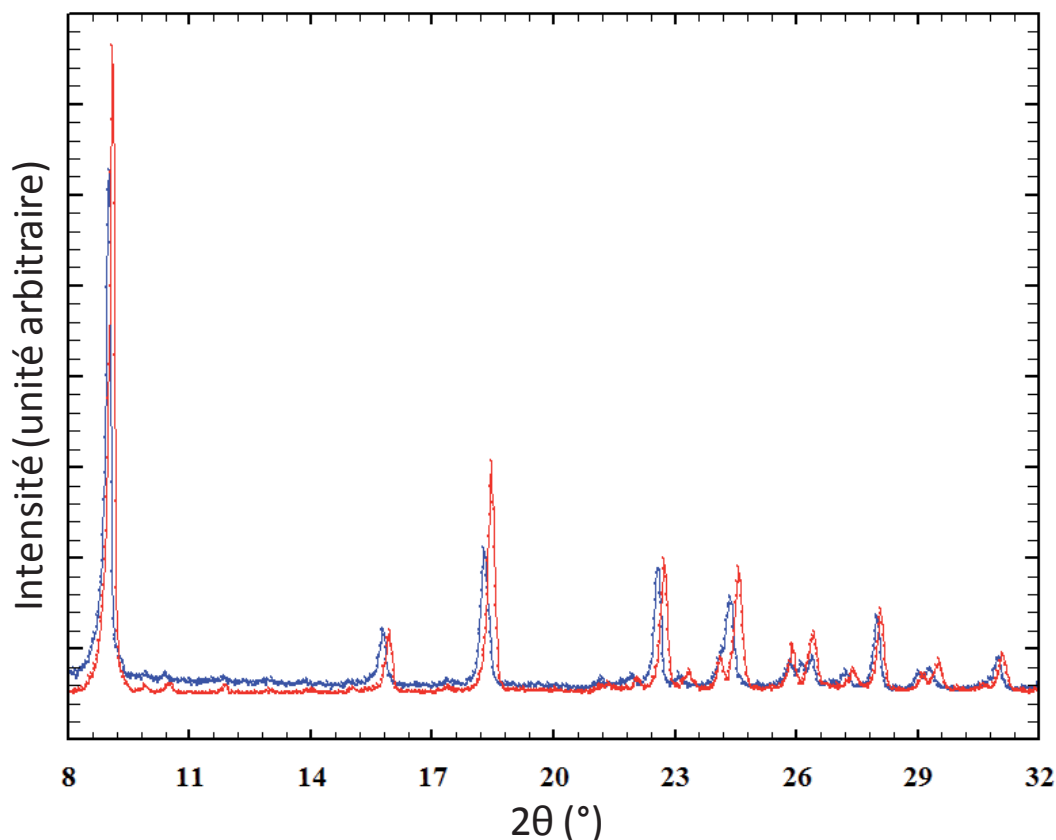
Au regard de ces résultats, la première observation qui peut être faite concerne l'absence de modification du paramètre de maille *c*. En effet, celui-ci n'apparaît nullement affecté par les différents changements environnementaux. Ce paramètre étant directement lié à la distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe (Fe-(N=N)-Fe) *via* la relation  $(\text{Fe-Fe})=c/2$ , cela permet de déduire que la structure interne des chaînes reste inchangée.

En revanche, une modification de la distance inter-chaînes *e*, visible à travers les modifications du paramètre de maille *a* ( $e=a/\sqrt{3}$ ), semble apparaître. Ainsi, **lorsque le composé est mis sous atmosphère inerte, une réduction de la distance inter-chaîne est observée**, passant de 11,058(1) Å à 10,966(1) Å (-9,2(2) pm). Ensuite, lorsque le matériau est remis sous air, cette distance ré-augmente pour atteindre 11,018(1) Å (+5,1(2) pm). La mise sous atmosphère inerte avec une pression de 2 bars engendre, quant à elle, une nouvelle réduction du paramètre *e* (-2,4(2) pm) qui atteint 10,994(1) Å. Enfin, le retour aux conditions ambiantes voit les chaînes s'éloigner de nouveau (+4,5(2) pm) avec  $e=11,039(1)$  Å. Ainsi, bien qu'il soit ici difficile de faire la part entre l'influence d'un changement de pression et celle d'un changement d'atmosphère gazeuse, **ce composé apparaît particulièrement sensible aux conditions environnementales**. Cette forte sensibilité de ce matériau pourrait, d'ailleurs, être à l'origine de la différence constatée entre les paramètres de maille obtenus ici et ceux obtenus précédemment au cours de la détermination structurale du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (Paragraphe II.2). En effet, les conditions atmosphériques (pression, humidité) étaient alors très certainement différentes.

Par ailleurs, il apparaît que le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  voit la taille de ses domaines cohérents augmenter lorsque le composé est mis sous atmosphère inerte et ce, semble-t-il, indépendamment de la pression. Cette augmentation est à mettre en lien avec une nette diminution du bruit de fond présent sur les diffractogrammes entre toutes les mesures

réalisées sous air et toutes celles réalisées sous hélium (**Figure IV.19**). En effet, la diminution du bruit de fond peut aussi traduire une diminution de la diffusion du matériau et donc une mise en ordre de celui-ci. Ainsi, **il apparaît une mise en ordre du matériau, via une augmentation de la taille des domaines cohérents, lorsque celui-ci est mis sous atmosphère inerte**. Ce phénomène est partiellement réversible. Une explication possible à ce phénomène pourrait être que la mise sous atmosphère inerte (sèche) de ce matériau provoque le départ de molécules d'eau se trouvant à l'interface des cristallites provoquant, ainsi, la "fusion" de celles-ci.

Remarquons enfin que les micro-contraintes structurales, qui peuvent traduire une quantité de défauts cristallins, augmentent fortement, lors de la première mise sous atmosphère inerte, puis de façon plus modérée lors des changements atmosphériques suivants. Là encore, il apparaît difficile de bien interpréter ce résultat en raison de l'influence conjointe de la pression et du gaz en présence ainsi que de la faible ampleur des phénomènes observés.



**Figure IV.19** : Diffractogrammes du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (BS) mesurés sous air (bleu) et sous hélium (rouge) à une pression d'un bar.

### III.2. Pression négative

#### III.2.1. Protocole expérimental

Un échantillon de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (ref interne NDCM647) a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Cu-K $\alpha$ , Détecteur : X'Celerator) équipé d'une enceinte fermée prévue pour la mise sous vide poussé (vide secondaire). Notons que le positionnement de l'échantillon est particulièrement délicat dans cette enceinte et nécessite, en particulier, l'aplanissement à l'aide d'une lame de verre. Ceci peut engendrer la présence d'une forte orientation préférentielle des cristallites.

Plusieurs diffractogrammes ont, ensuite, été enregistrés sur un domaine angulaire de 8° à 60° (2 $\theta$ ) avec une vitesse de scan de 0,7° par minute. Un premier diffractogramme a été obtenu pour le composé à pression ambiante. L'enceinte a, alors, été mise sous un vide primaire puis un vide secondaire. Suite à cela, l'enceinte a été remise sous vide primaire puis, de nouveau à pression ambiante. A chaque étape, deux diffractogrammes ont été enregistrés à deux heures d'intervalle.

Les diffractogrammes obtenus ont ensuite été traités avec des affinements de type Rietveld suivant le protocole employé lors de la résolution structurale du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dans l'état BS. Cette étape a mis en évidence la présence d'une forte orientation préférentielle des cristallites. Aussi, afin de s'affranchir des biais engendré au niveau des intensités des pics de Bragg, les diffractogrammes ont été traités suivant un simple affinement de profil. Aucune différence notable n'ayant été constatée entre les deux diffractogrammes correspondant à chaque changement de pression, seul l'un d'entre eux sera présenté ici. De plus, cela permet de conclure que **les résultats présentés ci-après sont indépendants du temps**. Les résultats de ces affinements sont regroupés dans le **Tableau IV.6**.

Pression	Pression ambiante	Vide primaire	Vide secondaire	Vide primaire	Pression ambiante
	1 bar	1.10 <sup>-5</sup> bar	2.10 <sup>-8</sup> bar	0,5.10 <sup>-5</sup> bar	1 bar
a, b (Å)	19,2125(4)	18,9802(3)	18,9802(4)	18,9794(3)	18,9808(3)
c (Å)	7,3159(1)	7,3059(1)	7,3064(1)	7,3062(1)	7,3023(1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2338,64(8)	2279,33(7)	2279,46(7)	2279,23(7)	2278,34(7)
Rwp (%)	8,2	8,3	8,4	8,4	7,5
Rp (%)	6,1	5,9	6,1	6,0	5,6
Tailles de domaines (nm)	85	88	88	89	87
Micro-contraintes (10 <sup>-4</sup> )	15	22	23	23	22

**Tableau IV.6** : Données cristallographiques et indices d'affinement de profil du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  en fonction de la pression (vide).

### III.2.2. Résultats

Les résultats obtenus montrent sans ambiguïté **une forte modification structurale et microstructurale sous vide**. Les modifications, ainsi induites, sont conservées quelque soit le vide appliqué et irréversibles lors du retour à pression ambiante.

Ces modifications se traduisent par une forte réduction de la distance inter-chaînes  $e$  qui passe, ainsi de 11,0923(4) Å à 10,9582(3) Å (-13,41(7) pm) ainsi que par une légère diminution de la distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe qui passe elle de 3,6579(1) Å à 3,6529(1) Å (-0,50(2) pm). Cette dernière apparaît plus surprenante en raison du lien direct existant entre ce paramètre et l'état de spin du matériau. L'amplitude de cette évolution reste, néanmoins, extrêmement faible et pourrait très bien n'avoir pour origine qu'une légère déformation des ligands triazoles ou indiquer des changements très subtils de la géométrie des octaèdres  $\text{FeN}_6$ .

La réduction des paramètres de maille sous vide engendre une diminution du volume de la maille cristalline de 2,5%. Cette évolution, à la baisse, est surprenante. En effet, le comportement attendu, intuitif, serait plutôt une augmentation de ce volume avec la diminution de la pression. Néanmoins, la compréhension de ce comportement nécessiterait l'obtention d'une structure fine et précise, inaccessible dans ce cas.

Si les tailles de domaines cohérents ne semblent pas affectées par ces pressions, il n'en est pas de même pour les micro-contraintes. En effet, elles augmentent significativement. Cela indique, ainsi, une forte augmentation des défauts cristallins à ces pressions.

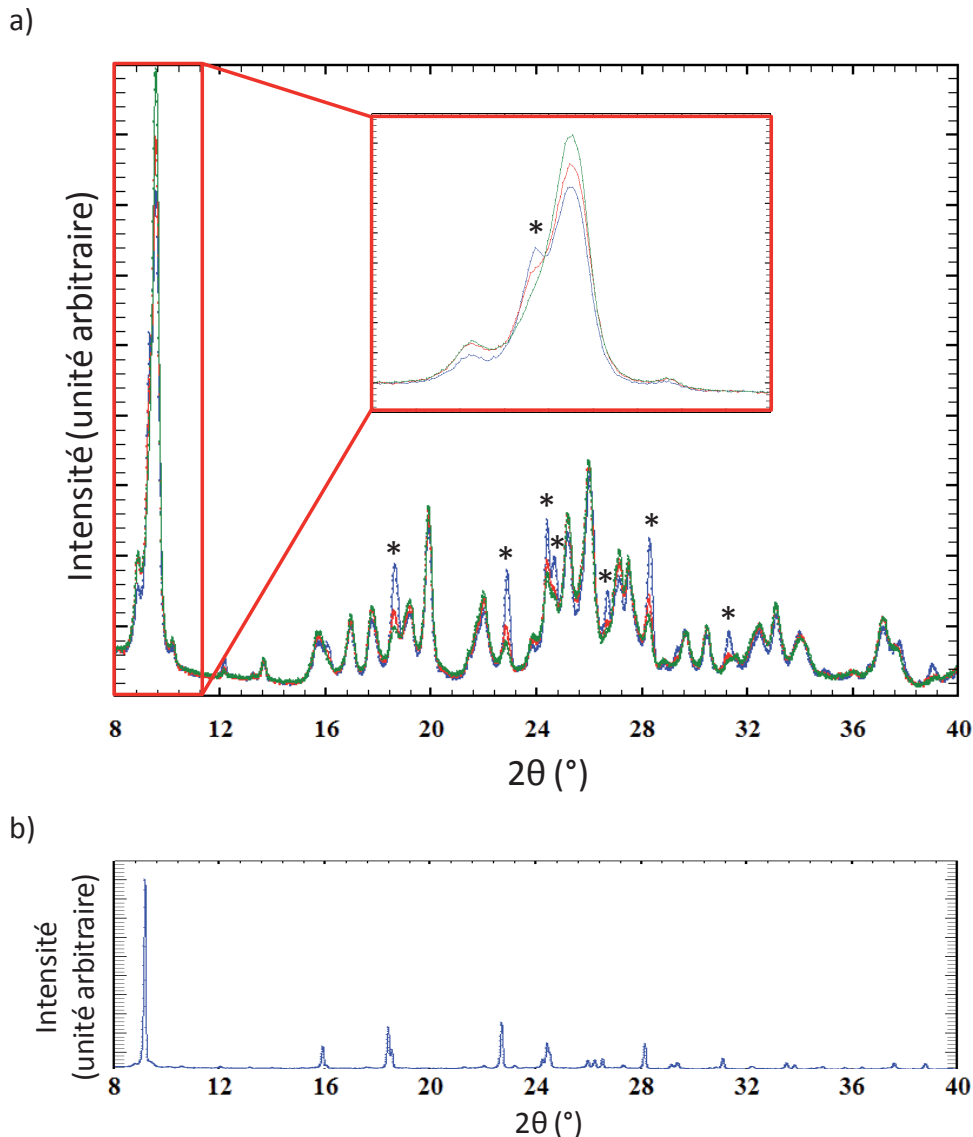
Notons, enfin, que des mesures additionnelles de diffraction des rayons X en température, ont montré que le composé ne présentait plus de transition de spin lorsqu'il était sous vide primaire comme sous vide secondaire. **Les modifications structurales engendrées par un vide, même primaire, sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  correspondent à une annihilation de la transition de spin**. Ce résultat d'importance nécessiterait des investigations structurales plus poussées permettant une description fine des modifications mises en jeu. Ceci nécessiterait par exemple des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal.

### III.3. Pression élevée

Dans ce travail c'est l'influence *ex situ* d'une forte pression appliquée sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  qui a été examinée. Il s'agissait de regarder l'effet éventuel d'un choc, comme celui généré par une mise en forme en pastille, assimilé à une pression, sur ce matériau.

Pour cela, 80 mg du lot de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (ref interne NDCM647) ont été placés dans une pastilleuse et comprimés avec une pression de 1500 bar. Le même procédé a été répété avec des pressions de 4500 bar et 10000 bars. Les pastilles ainsi obtenues ont été placées dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Cu-K $\alpha$ , Détecteur : X'Celerator) et leurs diffractogrammes mesurés. Les trois diffractogrammes obtenus montrent que la structure trigonale de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  ne permet plus l'indexation des pics de Bragg. Ainsi, **l'application d'une pression élevée provoque l'apparition d'une nouvelle phase cristalline, stable à pression ambiante**. Cependant, aucune solution de paramètres de maille, permettant une indexation des pics de cette nouvelle phase, n'a pu être trouvée. Aussi seule une analyse qualitative est accessible ici. La **Figure IV.20** montre les

diffractogrammes obtenus avec la phase cristalline non identifiée. Remarquons également, que plus la pression appliquée est élevée plus la nouvelle phase cristalline est favorisée et, à l'inverse, plus la phase cristalline connue (trigonale) disparaît.



**Figure IV.20 :** Diffractogrammes de pastilles de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (a) ayant été soumises à 1500 bar (bleu), 4500 bar (rouge) et 10000 bar (vert). Avec, marqué d'une étoile, les pics de Bragg correspondant à la structure trigonale (b).

En résumé, il apparaît que le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  à l'état BS se révèle particulièrement sensible aux conditions de pression et/ou d'humidité ambiante. **L'influence d'un vide, même modéré, provoque des modifications structurales significatives associées à une perte de la transition de spin.** De plus, **la mise sous forme de pastille, assimilée à des pressions élevées ( $P > 1000$  bar) modifie radicalement et de façon irréversible la structure cristalline, générant un polymorphisme induit sous pression.** Ces résultats sont d'importance mais restent préliminaires et indiquent qu'une investigation fine et systématique de l'effet de pression apparaît une démarche nécessaire pour le développement de ce type de matériaux.



#### IV. Etude de la fatigabilité structurale sur le $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$

Comme cela a pu être évoqué au cours du **chapitre III**, la question de la fatigabilité d'un matériau soumis à une succession de contraintes ou de déformations, provoquées par exemple par des cycles thermiques, est une question cruciale lorsque des applications sont recherchées. Rappelons que l'un des aspects de la fatigabilité d'un matériau est la fatigabilité structurale, paramètre encore très peu exploré dans le domaine de la conversion de spin. Bien que cette fatigabilité ne soit pas forcément en rapport avec la fatigabilité magnétique, il s'agit de déterminer la tenue de la structure cristalline suite à de nombreux cycles thermiques et cycles de transition de spin. Ceci pouvant se révéler déterminant pour des aspects essentiels comme la tenue mécanique, la texture ou le comportement thermique etc. A notre connaissance, seule une étude de fatigabilité structurale a été menée sur des matériaux à conversion de spin, il s'agissait alors de complexes monomériques avec des températures de transition relativement basse ( $T < 200\text{K}$ )<sup>[18][19]</sup>. L'étude en question était principalement exploratoire et conduite sur des monocristaux. Elle a eu pour principale conclusion de révéler une extrême complexité des comportements possibles. Il paraît ainsi bien aventureux de prédire le comportement d'un matériau du point de vue de la fatigabilité structurale. Celle-ci peut être étudiée via la mesure de mosaïcité lorsque l'échantillon analysé est un monocristal<sup>[18][19][20]</sup>. Dans le cas d'une poudre, cadre de ce travail, la fatigabilité peut être suivie par l'évolution des tailles de domaines cohérents, la réduction de celles-ci indiquant une dégradation de la qualité cristalline et inversement. Le suivi de l'évolution des micro-contraintes peut s'avérer aussi pertinent. De même, un suivi de l'évolution des paramètres de maille en lien avec des paramètres structuraux peut s'avérer aussi utile pour repérer une évolution structurale due à la répétition de la transition de spin un grand nombre de fois. Ces différents critères seront suivis ci-après.

L'étude de l'évolution structurale et microstructurale en fonction d'un grand nombre de cycles thermiques (50) menée sur le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  avait permis de montrer que celui-ci se fatiguait dans ces conditions. Ainsi, il présentait une mise en forme au niveau de sa structure cristalline au cours des 10 premiers cycles thermiques qu'il subissait, la structure étant stable par la suite. Cette mise en forme correspondait à un rapprochement des centres métalliques et un mouvement des chaînes. Cette évolution s'accompagnait d'une diminution des tailles de domaine cohérent qui se poursuivait après chaque cycle sans être apparemment stoppée.

Aussi, nous chercherons ici à conduire la même étude sur le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  afin de déterminer son comportement dans ces conditions et, éventuellement, si son comportement peut être comparé au  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

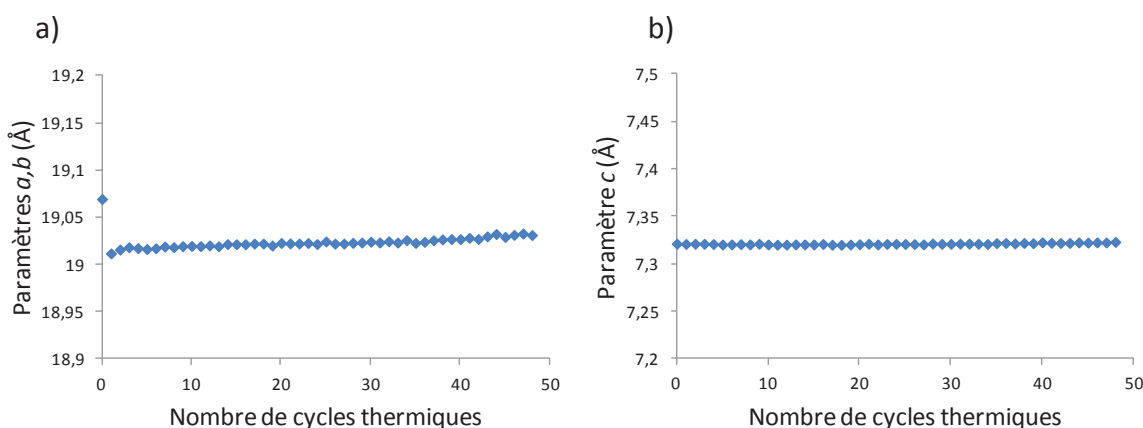
##### IV.1. Protocole expérimental

De nouveau, le même lot de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (ref interne NDCM647), a été utilisé. Un échantillon neuf de ce lot (n'ayant subi aucun traitement thermique) a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Co-K $\alpha$ , filtre  $\beta$  : Fe, Détecteur : X'Celerator) équipé d'un four Anton Paar HTK1200 avec un porte échantillon d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Différentes acquisitions du diffractogramme de ce composé ont alors été réalisées sur un domaine angulaire de  $9^\circ$  à  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $1,2^\circ$  par minute. Le composé a, en premier lieu, été mis sous un flux d'azote et deux premières acquisitions de son diffractogramme, à 298 K et à une heure d'intervalle, ont été réalisées. Ceci afin de

s'assurer de la stabilité structurale du composé après qu'il ait été placé sous flux d'azote. Aucune modification n'ayant été constatée dans cet intervalle de temps, le composé a alors été chauffé à 380 K puis refroidi à 298 K avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 100 Kelvin par heure. Ce cycle thermique a été réalisé 48 fois et les diffractogrammes du composé après chacun de ces cycles ont été mesurés à 298 K dans les mêmes conditions. Tous les diffractogrammes ainsi obtenus ont été traités suivant la procédure Rietveld correspondant à la structure du composé dans l'état BS. Ceci permet de suivre les évolutions structurales et microstructurales dans l'état bas spin à « température ambiante » du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  au cours de ces presque 50 cycles thermiques.

#### IV.2. Evolution des paramètres de maille

Voyons, en premier lieu, l'évolution des paramètres de maille du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  au cours de ces 48 cycles thermiques. Les **Figures IV.21** représentent les évolutions des paramètres de mailles  $a$  ( $a=b$ ) et  $c$ .



**Figures IV.21** : Evolution des paramètres de maille  $a$  et  $b$  (a) et  $c$  (b) du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dans l'état BS en fonction du nombre de cycles thermiques auxquels il est soumis.

L'évolution du paramètre de maille  $a$ , qui permet d'accéder à la distance inter-chaînes  $e$  ( $e=a/\sqrt{3}$ ), montre une nette diminution après seulement un cycle thermique. Ainsi, la distance inter-chaînes passe de 11,0096(8) Å à 10,9763(7) Å (-3,3(2) pm). Une faible augmentation de cette distance intervient ensuite tout au long des cycles suivants. Celle-ci conduit la distance  $e$  de 10,9763(7) Å, après le premier cycle, à 10,988(1) Å, après le quarante-huitième (+1,1(2) pm). L'étude de l'évolution de la structure cristalline pourrait nous en apprendre plus sur le mécanisme associé à cette modification de la distance inter-chaînes. Notamment, si une rotation et/ou une translation des chaînes pouvait être observée. Cependant, la faible qualité des diffractogrammes, obtenus pour cette étude, ne permet pas d'accéder à des structures suffisamment précises pour la compréhension de ce phénomène.

Rappelons que l'évolution du paramètre  $c$  reflète la distance entre les centres métalliques intra-chaînes au sein du matériau ( $(\text{Fe}-\text{Fe})=c/2$ ). Ici, il apparaît clairement que le paramètre  $c$

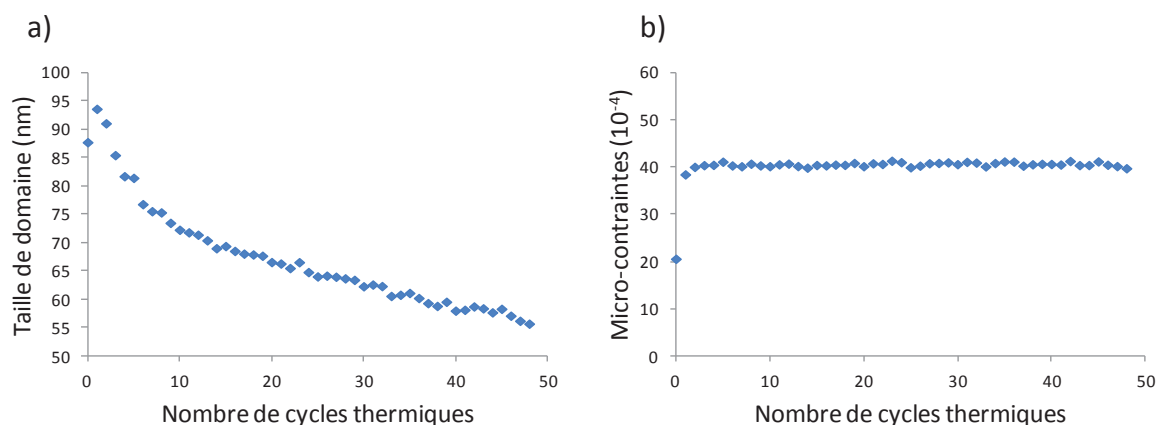
ne subit aucune évolution au cours de ces 48 cycles thermiques. **La structure interne des chaînes apparaît donc parfaitement stable au cours des 48 cycles thermiques.**

L'étude de l'évolution de la structure cristalline au travers des paramètres de maille du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  montre que **le matériau subit une évolution structurale au cours du premier cycle thermique.** Cette mise en forme du matériau au cours du premier cycle correspond à un rapprochement des chaînes dont le mécanisme reste à déterminer. Ce rapprochement des chaînes avait, par ailleurs, déjà pu être observé pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  mais s'étendait alors sur une dizaine de cycles. En revanche, contrairement à ce dernier, aucune évolution de la distance d'interaction intra-chaîne Fe-Fe n'est observée dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ . A ce stade, il est impossible de savoir si l'évolution structurale de la distance inter-chaînes correspond à des effets réels ou de moyenne, impliquant, par exemple, des effets de surfaces ou de joints de grains. N'oublions pas que la structure cristalline correspond à la structure moyenne de tous les grains constitutifs de la poudre. Quoi qu'il en soit, il apparaît clairement que, dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ , **le matériau n'a besoin que d'un seul cycle pour être stabilisé du point de vue structural.**

Intéressons nous maintenant à l'évolution des paramètres microstructuraux en fonction du nombre de cycles.

### IV.3. Evolution des paramètres microstructuraux

Les paramètres microstructuraux du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  en fonction du nombre de cycles thermiques apparaissent sur la **Figure IV.22.**



**Figures IV.22 :** Evolution de la taille des domaines (a) et des micro-contraintes (b) du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  en fonction du nombre de cycles thermiques auxquels il est soumis.

Tout d'abord la courbe de l'évolution de la taille des cristallites (ou taille de domaine cohérent) montre une augmentation de celles-ci à la suite du premier cycle d'hystérèse (**Figures IV.22.a**). Ce comportement est comparable à celui observé pour le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et, de la même façon, probablement dû à une réorganisation d'une composante amorphe de ce matériau.

Par contre, on constate **une forte diminution des tailles de domaine cohérent pour tous les cycles suivants**. Cette diminution est spectaculaire lors des cinq cycles thermiques suivants et devient plus modérée avec une dépendance quasi-linéaire pour le reste de la durée de l'étude. Il ne semble pas y avoir de stabilisation et la taille des domaines diminue d'environ 40 % entre le premier et le 48<sup>ième</sup> cycle. Rappelons que, dans le même temps, la diminution des tailles de domaine du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  n'était que de 8%.

La diminution significative des tailles de domaines cohérents correspond à une dégradation de la qualité cristalline du matériau, c'est-à-dire à une amorphisation progressive. D'ailleurs, en émettant l'hypothèse que cette diminution soit linéaire, **il semble que le matériau tende vers une taille des cristallites nulles, c'est-à-dire à une déstructuration complète du matériau, après environ 200 cycles**.

Ainsi, la destruction complète serait bien plus rapide dans ce matériau que dans le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (500 Cycles). Cette plus grande fragilité pourrait s'expliquer par la brisure de symétrie BS-HS existant dans ce matériau (BS : trigonale P-3, HS : triclinique P-1). Rappelons qu'une telle déstructuration ne peut pas être sans effet sur les propriétés mécaniques de l'échantillon et probablement pas non plus sur ses propriétés magnétiques et optiques qui sont aussi liées aux propriétés structurales. Néanmoins, il est difficile, à ce stade, d'estimer l'influence précise de cette déstructuration sur les propriétés de transition de spin. Cependant, comme les composés amorphes et/ou non organisés (tels que des liquides) présentent le plus souvent des conversions de spin graduelles <sup>[22]</sup> il n'est pas impossible que cette perte de cristallinité s'accompagne d'une diminution du caractère abrupte de la transitions de spin.

**Ainsi, ce matériau présente, à l'instar du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , une fatigabilité structurale lorsqu'il est soumis à un grand nombre de cycles thermiques. Celle-ci est néanmoins beaucoup plus marquée.**

Par ailleurs, l'évolution des micro-contraintes au cours de ces 50 cycles (**Figures IV.22.b**) permet de distinguer une évolution significative des défauts cristallins au sein du matériau lors du premier cycle thermique. Ces micro-contraintes apparaissent, ensuite, stables comme si le matériau était arrivé à saturation de défauts cristallins. Notons, d'ailleurs, que cette saturation des défauts cristallins serait atteinte après le premier cycle thermique. Ceci correspond au début de la réduction des tailles de domaines. **Ainsi, la diminution des tailles de domaines pourrait être la conséquence de l'augmentation des défauts cristallins**. En effet, un trop grand nombre de défauts cristallins pourrait engendrer la création de parois au sein de la structure, et donc une diminution de la taille des domaines cohérents. Il apparaît, ainsi, que, contrairement au  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  la fatigabilité du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  se traduise par une augmentation des défauts cristallins au sein du matériau.

Ainsi, cette étude a permis de démontrer que le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  présente une mise en forme au niveau de sa structure cristalline au cours du **premier cycle thermique**. Cette mise en forme initiale correspond à un rapprochement des chaînes et s'accompagne d'une forte diminution des tailles de domaines cohérents et d'une forte augmentation des micro-contraintes. On constate également que **le matériau se fatigue après chaque cycle thermique et, probablement, jusqu'à destruction complète de l'ordre cristallin, estimée à environ 200 cycles thermiques**.

## V. Conclusion

Au cours des chapitres précédents, la possibilité d'obtenir des monocristaux sur un composé de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$  permettant une première étude structurale complète d'un complexe polymérique à transition de spin ainsi que la possibilité de mener à bien une étude structurale complète d'un composé de cette famille à partir d'échantillons polycristallins avait été démontrée. Dans ce chapitre, une étape supplémentaire a été franchie. Un même matériau, le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,2$ ), a été obtenu dans une phase monocristalline et une phase polycristalline (poudre) présentant des structures différentes dans l'état BS mais qui, *via* la déshydratation du premier se rejoignent en HS. Ce travail nous a tout d'abord permis d'explorer la relation polymorphisme-déshydratation-transition de spin dans ce type de matériau.

D'un point de vue méthodologique, ce travail a, en premier lieu, révélé la possibilité d'obtenir différentes structures cristallines à partir d'échantillons pouvant présenter une exploitation difficile. Ainsi, un échantillon monocristallin de dimension très faible ( $10 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$ ) ainsi qu'un échantillon polycristallin pour lequel aucune hypothèse structurale préalable n'existait, ont pu être utilisés. Ceci a été possible, dans le premier cas grâce à l'emploi d'une source de rayons très intense (anode tournante puis source synchrotron), et dans le deuxième cas, grâce à un travail de résolution structurale sur poudre *ab initio*. Les structures du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bas spin (échantillon monocristallin), du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  bas spin (échantillon polycristallin) ainsi que du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  haut spin (échantillons monocristallin et polycristallin) ont ainsi pu être obtenues.

Les structures obtenues à partir d'un échantillon monocristallin ont alors permis d'aboutir à **la confirmation de toutes les caractéristiques de la structure interne des chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$**  constatées au cours du **chapitre II**. A savoir, le comportement classique des sphères de coordination pour un matériau à transition de spin (évolution des distances  $\langle \text{Fe-N} \rangle$ , évolution du volume de l'octaèdre de coordination) mais aussi la particularité de présenter un **octaèdre de coordination quasi parfait quelque soit l'état de spin, ce qui se confirme comme une caractéristique spécifique de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$** .

Les structures obtenues à partir d'un échantillon polycristallin ont révélé l'existence d'une phase haut spin commune aux deux polymorphes bas spin  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ . Celle-ci étant une phase cristalline anhydre ( $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ). Ainsi **la concomitance entre transition de spin et déshydratation, survenant à la même gamme de température, aboutit à l'existence d'une phase cristalline HS commune quel que soit le taux d'hydratation initial**.

**Le taux d'hydratation apparaît d'ailleurs jouer un rôle important dans les interactions inter-chaînes**. En effet, il a pu être constaté que celui-ci aboutissait à des structures où les chaînes interagissent directement avec quatre chaînes voisines dans le cas d'une structure hydratée alors que des interactions avec six chaînes voisines sont observées dans les cas de structures anhydres.

Par ailleurs, une particularité des interactions inter-chaînes, retrouvée dans les deux polymorphes de ce composé, est **le décalage existant entre les chaînes ainsi que le glissement relatif des chaînes lors de la transition de spin**. Ainsi, après avoir mis en évidence **une rotation des chaînes** à la transition de spin dans les études précédentes, ici, **un cisaillement des chaînes associé à la transition de spin** est révélé par cette étude. Cette particularité, observée pour la première fois dans un composé de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$ , semble pouvoir être attribuée au caractère plan des anions  $\text{NO}_3^-$ . En tout état de cause, cela

conduit ce matériau, non seulement à présenter une anisotropie de la dilatation volumique BS-HS (déjà observée au cours des chapitres précédents), mais également à présenter, de façon complètement nouvelle, **une contraction des distances suivant les directions perpendiculaires à l'axe des chaînes entre états BS et HS.**

Sur la base de ces constatations, **un diagramme de phase du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,2$ ) a pu être établi.** Celui-ci, tenant compte du taux d'hydratation et de l'état de spin du matériau.

Par ailleurs, la phase anhydre présente une grande sensibilité à des changements subtils des conditions environnantes. Notamment, les propriétés structurales de ce composé sont fortement modifiées sous vide, au point de perdre la transition de spin. De surcroît, l'application d'une pression élevée ( $> 1000$  bar) modifie radicalement et de façon irréversible la structure cristalline induisant un polymorphisme puisque l'apparition d'une nouvelle phase cristalline du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  a été observée.

Enfin, les études structurales par diffraction X en variation de température au cours de cycles d'hystérèses successifs ont, ensuite, permis de mettre en évidence le comportement structural et microstructural de ce matériau. En particulier, il a été remarqué une **diminution progressive des tailles de domaines cohérents** qui a permis d'évaluer la déstructuration complète du matériau après 200 cycles. **Ce composé présente une fatigabilité structurale marquée** et se révèle d'ailleurs bien plus fragile que le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

Cette étude, comparée à celles réalisées dans les chapitres précédents, a permis de révéler tant des caractéristiques communes aux composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$  que des différences notables. Cela démontre la nécessité de débiter la construction d'une base de données structurale, permettant une meilleure compréhension du lien structure-propriétés. C'est ce que nous tenterons de faire au cours du chapitre suivant en incluant, notamment, les informations structurales ayant pu être obtenues sur d'autres complexes de cette famille.

VI. Références

- [1] B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, F. Wild, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 751-757
- [2] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, 12, 207
- [3] N. Daro, Polymères de Fe(II) à transition de spin à base de triazole : synthèse, étude des propriétés et nouvelles potentialités, Thèse de doctorat, Université de bordeaux, **2013**
- [4] C. Etrillard, Synthèse de nanoparticules à transition de spin et études des propriétés Application en électronique moléculaire, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, **2011**
- [5] A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 12382–12384
- [6] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 97.
- [7] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2546–2551
- [8] S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6795-6802
- [9] M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard and D. Chasseau, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2005**, 61, 25
- [10] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2550–2559
- [11] C. Boilleau, N. Suaud, and N. Guihéry, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137, 224304
- [12] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4119–4142
- [13] S. B. Erenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova, L. N. Mazalov, *J. Synchrotron Rad.*, **1999**, 6, 576-578
- [14] M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 980-985
- [15] M. M. Dîrtu, C. Neuhausen, A. D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, and Y. Garcia, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5723–5736
- [16] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, 2, 65-71
- [17] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, **2012**, <http://hal.archives-ouvertes.fr/cel-00671294/>
- [18] S. Lakhloufi, Investigation du mécanisme de la conversion de spin par diffraction des rayonnements (X et neutrons):nouvelles approches, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, **2013**
- [19] P. Guionneau, S. Lakhloufi, M.-H. Lemée-Cailleau, G. Chastanet, P. Rosa, C. Mauriac, J.-F. Létard, *Chemical Physics Letters*, **2012**, 542, 52–55
- [20] E.H. Snell, H.D. Bellamy, *Methods Enzymol.*, **2003**, 368, 268
- [21] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, *J. Appl. Cryst.*, **2002**, 35, 734-743
- [22] P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Spin crossover in transition metal compounds*, **2004**

Chapitre V : Constitution d'une base de données structurales sur la  
famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$



## I. Généralités et objectifs

Les études menées au cours des chapitres précédents ont permis l'accès aux propriétés structurales de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ces études ont révélé tant des caractéristiques communes que des différences notables entre les composés ainsi étudiés. Afin d'aboutir à une compréhension plus globale des liens structures-propriétés pouvant exister au sein de cette famille de composés, il devient nécessaire de construire une base de données regroupant les caractéristiques structurales de ce type de matériaux. Pour ce faire, il est, bien sûr, nécessaire de parvenir à obtenir des informations structurales sur un plus grand nombre de composés afin d'élargir (ou non) à l'ensemble de ces matériaux les observations ayant pu être faites jusqu'alors.

L'objectif du travail relaté dans ce chapitre final a donc été double : d'une part parvenir à l'obtention d'informations structurales fiables sur un plus grand nombre de composés de cette famille de polymères de coordination et, d'autre part, d'essayer de dégager les facteurs influant sur la corrélation entre propriétés structurales et propriétés de transition de spin.

## II. Composés additionnels

La première étape vers la construction d'une base de données structurales consiste donc à collecter des informations structurales sur un maximum de composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Grâce au savoir et savoir-faire accumulés dans les trois études précédentes et au formidable réservoir de matériaux de cette famille présent dans le groupe Sciences Moléculaires de l'ICMCB, six composés de type  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ont ainsi pu être étudiés et ont permis d'aboutir à des informations structurales avec, néanmoins, des degrés de précisions divers suivant les composés. Les différentes investigations, plus ou moins abouties, sont décrites et analysées ci-dessous.

### II.1. Composé à conversion de spin graduelle et anion non-identifié: $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$

Au cours du **chapitre II** il avait pu être vu, que les tentatives de synthèse de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  sous la forme d'échantillons monocristallins, avaient abouti à l'obtention de monocristaux de différentes formes et couleurs. Parmi ceux-ci, des cristaux violets ayant la forme d'un prisme droit à base hexagonale avait, alors, pu être identifiés comme étant du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ . Intéressons nous, à présent, aux cristaux blancs ayant la forme d'un prisme **également présents à l'issue de cette même synthèse**. Notons que compte tenu de la faible quantité de cristaux, de leur fragilité et de leur insertion dans le précipité de synthèse aucune étude fiable de leurs propriétés magnétiques n'a pu être obtenue.

#### II.1.1. Structures cristallographiques

##### II.1.1.1. Protocole expérimental et résultats

Un cristal blanc-transparent d'environ  $20 \times 20 \times 20 \mu\text{m}^3$  a été isolé dans de l'huile de paratone. Rappelons que cette dernière est très souvent utilisée pour protéger les

monocristaux lorsqu'il y a une suspicion de fragilité et/ou d'évolution des propriétés hors solution. Par la suite, l'étude des cristaux de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$  montrera qu'ils sont en réalité très stables. D'ailleurs, le même cristal a été utilisé pour toutes les investigations par diffraction X décrites ici. Le cristal a ensuite été monté sur une boucle polymère et positionné dans le diffractomètre Brucker Appex II (Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda=0,71073$  Å). Un enregistrement complet des intensités diffractées a été réalisé tout d'abord à 300 K puis à 100 K. Dans les deux cas le cristal a été amené à température avec une vitesse de 100 Kelvin par heure et a été maintenu à cette température 15 minutes avant de commencer l'enregistrement.

Sur la base de ces enregistrements, et malgré la bonne qualité de ces derniers, seules des ébauches des structures cristallines du composé, à 300 K et 100 K, ont pu être déterminées. En effet, seules les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  ont pu être positionnées et affinées. En effet, malgré de nombreuses tentatives et essais de modélisation, **la nature exacte du ou des anions ainsi que la présence d'un éventuel désordre structural n'ont pas pu être établis.**

Le protocole de synthèse ayant abouti à l'obtention de ces cristaux pourrait être à l'origine de cette difficulté. En effet, il avait été vu lors du **chapitre II** que cette même synthèse avait conduit à l'obtention de cristaux contenant des anions  $\text{SiF}_6^{2-}$ . La présence de ces derniers avait alors été attribuée à la capacité de l'anion  $\text{BF}_4^-$  à se dissocier en acide fluorhydrique (HF), ce dernier réagissant avec le tube en verre ( $\text{SiO}_2$ ) pour former les ions  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Ainsi, la présence d'acide fluorhydrique en solution pouvant réagir avec le verre et ses nombreux composants conduit probablement à la formation d'une grande variété d'anions de natures différentes. **Il se pourrait donc que la structure cristalline des cristaux blancs étudiés ici soit en réalité composée des chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  d'une part et d'autre part de différents anions distribués de façon aléatoire.**

Faute de pouvoir parvenir à une résolution structurale complète l'option "Squeeze" a été employée <sup>[1]</sup> afin de parvenir à une résolution structurale de bonne qualité pour la partie polymérique. Cette option est habituellement utilisée pour s'affranchir des problèmes liés à la présence de solvants désordonnés au sein d'une structure. Seul un site anionique cristallographiquement indépendant est présent et afin de parvenir à l'équilibre des charges celui-ci doit avoir une charge 2-. De plus, l'emploi de l'option "Squeeze" a permis l'obtention du volume de celui-ci au sein des structures, environ  $95 \text{ \AA}^3$  à 300 K et d'environ  $87 \text{ \AA}^3$  à 100 K et également d'estimer le nombre d'électrons contenus dans ces volumes, approximativement 80. Ces informations ne nous ont pas permis d'identifier et de positionner clairement le motif anionique. Au final, compte tenu des limitations signalées ci-dessus, les structures ainsi obtenues s'avèrent de bonnes qualités (**Table V.1**).

Notons que lors de ces résolutions structurales il n'a pas été possible d'affiner les paramètres structuraux lié aux atomes d'hydrogène. Ceux-ci ont donc dû être fixés. Deux types de positions pour les atomes d'hydrogènes peuvent être distingués au sein de cette structure : ceux liés aux atomes de carbone et ceux liés aux atomes d'azote des ligands. Les premiers peuvent être placés de façon relativement juste en s'appuyant sur la géométrie bien connue de ce type d'atomes d'hydrogène. En revanche les atomes hydrogènes liés aux atomes d'azote peuvent adopter différentes conformations et ont donc été placés de manière arbitraire. Par la suite on choisira parfois de ne pas représenter ces atomes d'hydrogène.

Les paramètres expérimentaux des résolutions structurales sont résumés dans le **Tableau V.1**.

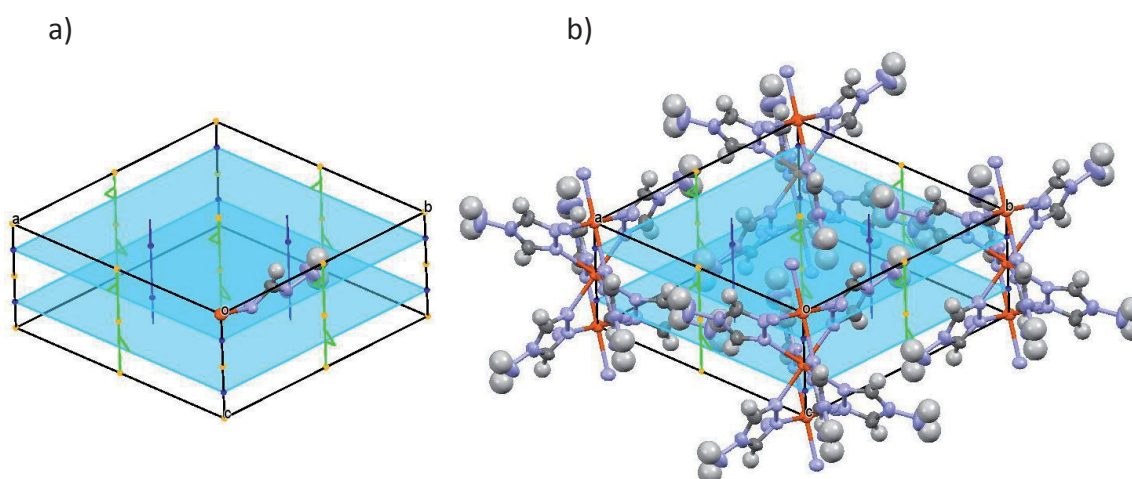
	Haut Spin	Bas Spin / Haut Spin
Température (K)	300 K	100K
Formule chimique	$\text{FeN}_{12}\text{C}_6\text{H}_{12} (\text{A})$	
Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$308,12 + M_{\text{A}}$	
Système cristallin	hexagonal	
Groupe d'espace	$\text{P6}_3/\text{m}$	
$Z_{\text{groupe d'espace}}$	12	
$Z_{\text{formule}}$	2	
a,b (Å)	10,3608(6)	10,2320(6)
c (Å)	7,7698(4)	7,4760(5)
Volume de maille (Å <sup>3</sup> )	722,32(7)	677,83(7)
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	1,05	1,12
$\theta_{\text{max}}$ (°)	25,4	25,2
Réflexions collectées	8778	6399
Complétude	0,998	0,999
Réflexions Uniques	485	443
$R_{\text{int}}$	0,052	0,057
Réflexions observées	399	380
Nombre de paramètres affinés	33	33
$R_{\text{obs}} (R_{\text{all}})$	0,057 (0,070)	0,062 (0,073)
$wR_{2\text{obs}} (wR_{2\text{all}})$	0,159 (0,166)	0,167 (0,172)
S	1,17	1,24
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ )	0,54 / -0,43	0,79 / -0,59

**Tableau V.1** : Données cristallographiques et indices de résolution structurale pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$  à 300 K et 100 K

### II.1.1.2. Description structurale

Le composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$  cristallise dans le groupe d'espace hexagonal  $\text{P6}_3/\text{m}$ . Le groupe d'espace et l'arrangement cristallin sont conservés entre 300 K et 100 K. Cette caractéristique permet une description générale de la structure, quelle que soit la température.

L'unité asymétrique est constituée d'un site de Fe(II) correspondant à un total de  $\frac{1}{6}$  atome de Fe(II) et d'une demi-molécule de triazole. En effet, l'atome de Fer est positionné sur un axe de symétrie  $6_3$  et sur un centre d'inversion (facteur d'occupation correspondant à  $\frac{1}{6}$ ) tandis que la molécule de triazole est, quant à elle, positionnée sur un plan miroir (facteur d'occupation correspondant à  $\frac{1}{2}$ ). L'absence d'une résolution structurale complète limite ici la description structurale et plus particulièrement celle du site anionique. L'application de l'ensemble des symétries permet d'arriver à la structure complète (**Figure V.1**).



**Figure V.1 :** Représentation de la maille cristalline de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$  avec les opérations de symétries : (a) unité asymétrique et (b) l'ensemble des chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$

De nouveau, les chaînes infinies de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  telles que décrites dans le **chapitre II** sont retrouvées. Elles sont ici alignées le long de l'axe  $c$  et une seule chaîne cristallographiquement indépendante est présente au sein des structures.

Ces chaînes étant construites à partir des centres actifs de la transition de spin que sont les centres métalliques de fer(II), examinons ici les grandeurs connues pour être caractéristiques de la conversion de spin (**Tableau V.2**).

Températures (K)	Longueur des liaisons $\langle \text{Fe-N} \rangle$ (Å)	Volume de l'octaèdre $V_p$ (Å <sup>3</sup> )	Distorsion de l'octaèdre $\Sigma$ (°)	Etat de spin
300	2,171(3)	13,7	2(2)	Haut Spin
100	2,012(3)	10,9	7(2)	Haut Spin / Bas Spin

**Tableau V.2 :** Valeurs caractéristiques de la géométrie des octaèdres de coordination  $\text{FeN}_6$  pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$  à 300 K et 100 K

Le comportement général de l'environnement des centres métalliques au sein des matériaux moléculaires à conversion de spin a déjà été évoqué au cours des chapitres précédents. Dans le cas présent, à 300 K, la distance Fe-N indique sans ambiguïté que le composé se situe dans l'état HS. En revanche, il est intéressant de noter ici que, **à 100 K, la valeur de la distance Fe-N ne correspond pas à celle attendue pour un composé 100% BS.** Ainsi, sur la base de la variation de 0,2 Å couramment observé entre états BS et HS, il est possible d'estimer qu'**à cette température le composé n'est qu'à environ 80% dans l'état BS.** A ce jour, la structure cristalline de l'état 100% BS de ce composé n'a pas pu être obtenue.

La distorsion de la sphère de coordination, estimée à travers le paramètre sigma <sup>[2][8]</sup>, permet, quant à elle, de retrouver ce qui semble être une des caractéristiques de cette famille de composés : **une distorsion quasi nulle de la sphère de coordination quel que soit l'état de spin du composé.** De nouveau, l'absence de distorsion de la sphère de coordination apparaît en bon accord avec le comportement de cette famille de complexes polymériques

connue pour ne pas présenter d'effet LIESST. Remarquons qu'en raison de cette absence de distorsion de la sphère de coordination c'est, encore une fois, l'évolution de la distance Fe-N qui prédomine sur l'évolution du volume de celle-ci.

Des contacts entre les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  sont retrouvés dans ce composé. Ainsi, **ces contacts permettent de mettre en évidence des interactions directes entre les chaînes** par des distances courtes entre les atomes d'azote situés à l'extrémité des ligands. Dans ce composé, il n'existe qu'une seule interaction directe cristallographiquement indépendante. Celle-ci est de 3,39(3) Å à 300 K et de 3,34(2) Å à 100 K. La somme des rayons de van der Waals de deux atomes d'azote étant de 3,1 Å, cette distance apparaît plutôt courte et reste compatible avec une possible liaison hydrogène. La résolution structurale n'ayant pas permis de déterminer la position des atomes d'hydrogène, il reste difficile d'apporter une réponse définitive quant à la nature de cette interaction. Néanmoins, il apparaît que celle-ci ne semble pas grandement affectée par l'état de spin de composé. Ainsi, cela semble indiquer que cette interaction soit une particularité intrinsèque de l'empilement cristallin des chaînes, indépendamment de l'état de spin. De ce point de vue, **la coopérativité apparaît forte dans cette structure et semblable quel que soit l'état de spin.**

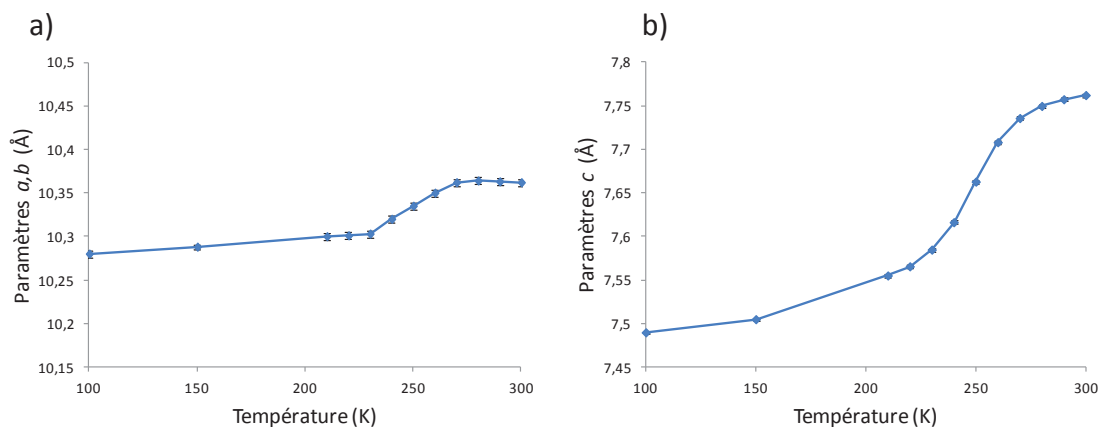
Le positionnement particulier des chaînes au sein de l'agencement cristallin induit une relation entre la distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe (Fe-(N=N)-Fe) et l'un des paramètres de maille, en l'occurrence le paramètre  $c$ . Ceci, via la relation  $(\text{Fe-Fe})=c/2$ . Cette distance est de 3,8849(2) Å à 300 K (HS) et de 3,7380(3) Å à 100 K (HS/BS) ce qui correspond à une dilatation de 4%. Aucun réarrangement structural n'étant possible suivant l'axe des chaînes, cette distance reflète donc directement l'état de spin du composé. Notons que cette relation directe entre état de spin et l'un des paramètres de maille a aussi été trouvée pour les composés étudiés dans les chapitres précédents. D'autre part, le paramètre de maille  $a$  ( $=b$ ) permet de déduire directement la distance inter-chaînes Fe...Fe, avec la relation  $(\text{Fe}\cdots\text{Fe})=a$ . Cette distance est de 10,3608(6) Å à 300 K (HS) et de 10,2320(6) Å à 100 K (HS/BS). Une réduction de la distance inter-chaînes est donc observée entre 300 K et 100 K, et ce, bien qu'aucune évolution significative de la distance d'interaction directe N...N n'ait été observée. Celle-ci reste néanmoins assez faible puisque cela correspond à une dilatation de seulement 1%. **En conséquence, le comportement structural lié à la respiration HS/BS apparaît fortement anisotrope.**

Les études menées au cours des chapitres précédents (**chapitres II et III**) avaient permis d'observer une rotation des chaînes entre états BS et HS. Dans le cas présent, en raison du caractère incomplet des résolutions structurales, il n'a pas été possible de déterminer si une telle rotation des chaînes s'opérait dans ce complexe.

### II.1.2. Evolution thermique de la structure autour de la conversion de spin

Etudions, à présent, le comportement structural autour de la conversion de spin du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Pour ce faire, une étude du suivi des paramètres de maille sera menée puisque ceux-ci donnent directement accès à des informations concernant sa structure cristalline (distances caractéristiques intra et inter-chaînes), comme cela vient d'être vu. Le travail ci-dessous a été réalisé sur le même cristal que celui utilisé pour la détermination des structures à 300 K (HS) et à 100 K (HS/BS). Le cristal a été placé dans un diffractomètre

Brucker Appex II (Mo- $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ). Le cristal a, tout d'abord, été refroidi à 100 K puis chauffé jusqu'à 300 K à une vitesse de 100 Kelvin par heure. Au cours de cette chauffe des collectes ont été réalisées à 100 K, 150 K et de 210 K à 300 K par pas de 10K. Sur la base de ces collectes, les paramètres de maille du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$  ont été obtenues à chacune des températures concernées. L'évolution thermique des paramètres de maille, ainsi obtenue, est présentée **Figure V.2**.



**Figure V.2 :** Evolution des paramètres de maille du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$  en fonction de la température. a) paramètres  $a, b$  traduisant la distance entre chaînes. b) Paramètre  $c$  traduisant la distance entre centres métalliques au sein d'une même chaîne.

L'évolution du paramètre de maille  $c$  (**Figure V.2.b**), permet de visualiser ici très clairement que **ce matériau présente une conversion de spin graduelle**. En effet, ce paramètre montre une évolution très progressive entre 100 K, où le composé est à environ 20% dans l'état HS, et 300 K, où il est complètement dans l'état HS. Ainsi, **la conversion de spin de celui-ci s'étend sur une plage de température d'au moins 200 K**, ce qui distingue ce composé de ceux étudiés jusqu'à présent dans ce travail. En effet, les composés de cette famille étudiés précédemment présentaient des transitions de spin abruptes s'étendant sur une plage de température de 10 K à 15 K. Notons que ce comportement atypique est, par ailleurs, compatible avec l'hypothèse, précédemment émise, d'une répartition aléatoire d'anions de différentes natures au sein de la structure cristallographique de ce composé. En effet, dans ce cas de figure, les différentes chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  se retrouveraient dans un environnement différent et pourrait, alors, transiter à des températures différentes. De plus, cette caractéristique met en évidence que **le caractère polymérique de ce type de composés ainsi que la présence d'interactions inter-chaînes directes ne semblent pas être des conditions suffisantes pour garantir le caractère abrupt de la conversion de spin**.

Par ailleurs, l'évolution du paramètre  $a$  ( $a=b$ ) (**Figure V.2.a**) témoigne d'un léger éloignement des chaînes lorsque le composé passe de 100 K à 230 K passant ainsi de 10,280(4) Å à 10,303(4) Å (+2,3(8) pm). Suite à quoi, l'éloignement se fait plus marqué lors du passage de 230 K à 270 K du composé, passant alors de 10,303(4) Å à 10,362(4) Å (+5,9(8) pm). La distance entre chaînes voisines reste ensuite stable jusqu'à 300 K. Notons que cette évolution, notamment l'éloignement entre les chaînes plus marqué entre 230 K et 270 K, semble en bon accord avec l'évolution de l'état de spin du composé. **La transition de spin correspond donc à l'éloignement des chaînes**.

Enfin, notons que les paramètres de maille obtenus ici, à 300 K et 100 K, montrent des différences notables avec les paramètres de maille obtenus lors des résolutions structurales à ces mêmes températures sur ce même composé. Rappelons qu'au cours des chapitres précédents (**Chapitre II**, **Chapitre IV**) une évolution structurale temporelle, notamment en fonction du temps passé sous atmosphère sèche, avait pu être constatée sur d'autres composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]_{\text{A}_x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ainsi, il n'est pas à exclure qu'une partie de l'évolution des paramètres de maille du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]_{\text{A}}$  d'une expérience à l'autre puisse être imputable à un phénomène similaire.

Néanmoins, à ce jour, la difficulté majeure dans l'interprétation fine de ces résultats réside dans l'échec de la détermination du ou des contre ions présents dans la structure cristalline de ce composé.

## II.2. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$

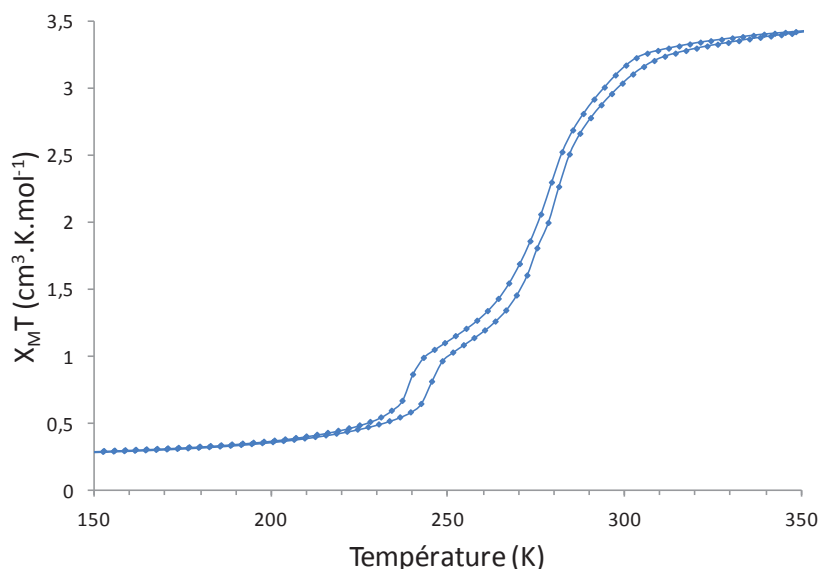
Le **chapitre II**, avait abouti à la première étude structurale d'un composé de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]_{\text{A}_x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  à partir d'un échantillon monocristallin. Les essais de cristallisation menés alors visaient, initialement, à obtenir des monocristaux de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ . Or, ce sont finalement des monocristaux  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  qui avaient été obtenus. C'est-à-dire le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  avec l'anion  $\text{BF}_4^-$  partiellement substitué par des anions  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Cette substitution avait alors été expliquée par la capacité de l'anion  $\text{BF}_4^-$  à se dissocier en acide fluorhydrique, ce dernier réagissant avec le tube en verre ( $\text{SiO}_2$ ) pour former les ions  $\text{SiF}_6^{2-}$ . La présence de ces derniers au sein de la structure cristalline a, sans nul doute, une forte influence sur les propriétés de transition de spin du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ . Aussi l'étude du comportement structural du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  non substitué pourrait permettre de mieux comprendre l'influence d'une substitution anionique pour cette famille de composés.

Rappelons que ce composé, décrit pour la première fois en 1990 par Lavrenova et al.<sup>[9]</sup>, est initialement connu pour avoir une transition de spin à basse température avec hystérèse ( $T_{1/2\downarrow}=250$  K,  $T_{1/2\uparrow}=260$  K)<sup>[10]</sup>. Cette caractéristique rend ce matériau plutôt atypique au sein des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]_{\text{A}_x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  qui présentent pour la plupart des transitions de spin à plus haute température. Par ailleurs,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  est aussi parfois décrit dans la littérature comme ayant une transition à haute température ( $T_{1/2\downarrow}=307$  K,  $T_{1/2\uparrow}=335$  K)<sup>[11]</sup>. De plus, une influence du taux d'hydratation sur les températures de transition de ce composé est également soupçonnée<sup>[12]</sup>.

Bien évidemment, obtenir le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  sous la forme d'échantillons monocristallins aurait été idéal. De tels échantillons n'ont, cependant, pas pu être obtenus. Aussi, il a fallu se tourner vers l'obtention de ce composé sous la forme **d'échantillons polycristallins** (poudre) présentant une qualité cristalline suffisamment bonne pour permettre une étude structurale. La méthode de synthèse par voie micellaire<sup>[13]</sup>, déjà évoquée au cours du **chapitre III**, a de nouveau été utilisée. Celle-ci a permis d'obtenir le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  sous la forme d'un échantillon polycristallin de relativement bonne qualité cristalline (pics de Bragg bien définis). L'étude de cet échantillon (ref. interne: JFLM59) peut alors débiter.

### II.2.1. Mesures magnétiques

En tout premier lieu, les propriétés magnétiques de l'échantillon polycristallin de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  (ref. interne: JFLM59) ont pu être étudiées. Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID en couvrant un domaine de température allant de 150 K jusqu'à 350 K (**Figure V.3**). **L'évolution de la susceptibilité magnétique de cet échantillon montre distinctement la présence de deux transitions de spin avec faible hystérèse.** La première présente des températures de transitions de  $T_{1/2\downarrow}=279$  K et  $T_{1/2\uparrow}=281$  K ( $\Delta T_{1/2}=2$  K) tandis que pour la seconde celles-ci sont de  $T_{1/2\downarrow}=239$  K et  $T_{1/2\uparrow}=245$  K ( $\Delta T_{1/2}=6$  K). **La présence de deux transitions de spin distinctes semble indiquer ici la présence de deux phases cristallines au sein de l'échantillon.** Il sera vu par la suite que la phase transitant à basse température est faiblement cristalline tandis que l'autre est, au contraire, très bien cristallisée. Aussi, les investigations structurales ne pourront être faites que sur cette dernière.



**Figure V.3 :** Mesures magnétiques du cycle d'hystérèse stabilisé du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  (ref. interne JFLM59) en fonction de la température.

### II.2.2. Structure cristallographique

#### II.2.2.1. Protocole expérimental et résultats

Un échantillon polycristallin de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  (ref. interne: JFLM59) a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X :  $\text{Cu-K}\alpha_1$ , monochromateur : Ge (111), Détecteur : X'Celerator). Son diffractogramme a ensuite été mesuré à température ambiante (composé dans l'état HS) sur un domaine angulaire de  $7^\circ$  à  $50^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $0,6^\circ$  par heure. En l'absence de structure cristalline déjà connue pour ce composé, une détermination structurale *ab initio*, à l'instar du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (**Chapitre IV**), a dû être menée. Notons que ce travail n'a été effectué que pour l'échantillon dans l'état HS. En effet, l'état BS de cet échantillon ne peut être atteint qu'à une température inférieure à la température ambiante. Bien qu'un diffractomètre, présent à l'ICMCB, permette des



mesures dans cette gamme de température, celui-ci nécessite la mise sous vide secondaire de l'échantillon. Or, il a été vu, au cours du **chapitre IV**, que ce type de conditions pouvait modifier drastiquement les propriétés de transition de spin.

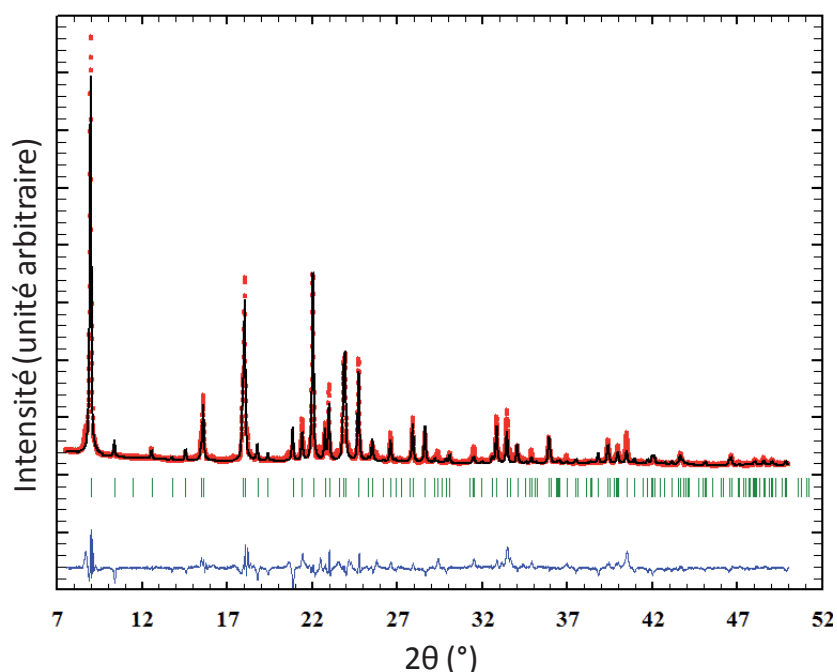
La détermination des positions des pics de Bragg, du diffractogramme de l'échantillon dans l'état HS, a été effectuée manuellement à l'aide du logiciel "WinPLOTR". Suite à quoi des solutions de paramètres de maille et de groupe d'espace permettant une indexation des pics ont été obtenues, à l'aide des logiciels "DICVOL06" et "CheckGroup" respectivement. L'affinement de profil a permis ensuite de dégager la meilleure solution. Ainsi, le groupe d'espace obtenu est le groupe d'espace hexagonal  $P6_3/m$ .

Compte tenu du faible nombre de réflexions observées, inhérent aux données de diffraction sur poudre, il a été nécessaire, lors de l'étape de la résolution structurale, de contraindre de nombreux paramètres, comme il est habituel de le faire pour ce type d'expérimentation. Ainsi, l'ensemble des longueurs et angles intramoléculaires ont été initialement définis en accord avec les valeurs disponibles dans la base de données structurales Cambridge Structural Data, CSD. L'anion  $\text{BF}_4^-$  a été défini comme un tétraèdre parfait avec des valeurs de 1,363 Å et 109,47° pour les distances B-F et les angles F-B-F respectivement. Chacun des ligands  $\text{NH}_2\text{trz}$  ont été définis avec des valeurs de 1,405 Å, 1,310 Å, 1,340 Å et 1,420 Å pour les liaisons N-N (avec les atomes N lié au Fer), N-C (avec l'atome N lié au Fer), C-N et N-N respectivement. Ainsi qu'avec des angles de 106,63°, 109,87°, 107,0° et 126,5° pour les angles de N-N-C (atomes N lié au Fer), N-C-N, C-N-C et C-N-N respectivement.

En l'absence d'hypothèse structurale préalable le logiciel "FOX" a, de nouveau, été employé <sup>[14]</sup>. Rappelons, que celui-ci permet l'obtention d'hypothèses structurales à partir du calcul de solutions aléatoires. Les différents éléments constituant le matériau sont alors définis comme des blocs rigides : les anions de  $\text{BF}_4^-$  d'une part et les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  d'autre part. Ces dernières étant construites à partir des atomes de fer et d'un ensemble de trois ligands défini comme un seul bloc rigide. Et ce, de manière à respecter les caractéristiques de l'environnement du fer déduit des mesures précédentes d'EXAFS <sup>[15][16][17]</sup>, de WAXS <sup>[18]</sup> et de diffraction sur monocristal, précédemment obtenus (**Chapitre II, Chapitre IV**), à savoir un octaèdre quasi parfait avec des distances Fe-N de 2,177 Å (le composé étant dans l'état HS à température ambiante). Les ligands sont donc fixés à une distance les uns des autres qui correspond à ces distances Fe-N et à un angle de 120° les uns des autres pour parvenir à l'octaèdre parfait autour du fer. La première solution ainsi obtenue est alors utilisée pour affiner la structure selon la méthode Rietveld <sup>[19]</sup>. Les paramètres affinés sont donc les deux paramètres de la maille hexagonale, les huit paramètres structuraux (deux translations et une rotation pour les deux anions  $\text{BF}_4^-$  positionnés sur un plan miroir, une rotation pour chacune des deux chaînes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$ ) auxquels viennent s'ajouter le facteur de Debye-Waller global, le facteur d'échelle, le décalage expérimental du zéro, les points définissant le bruit de fond expérimental et les paramètres d'élargissement des pics de Bragg.

La qualité finale de la structure obtenue, illustrée par la correspondance entre les diffractogrammes théorique et expérimental (**Figure V.4**) et les indices de résolution structurale (**Tableau V.3**), se révèlent relativement bonne mais laisse, toutefois, apparaître certains défauts. En effet, quelques pics de Bragg apparaissant sur le diffractogramme expérimental ne se retrouvent pas sur le diffractogramme théorique. De plus, les intensités relatives de certains pics de Bragg apparaissent légèrement différentes entre les

diffractogrammes expérimental et théorique. La présence de deux phases cristallines dans cet échantillon, mise en évidence par les mesures de susceptibilité magnétique, pourrait expliquer ces problèmes. Ainsi, **l'une des phases cristallines présente dans cet échantillon serait très bien cristallisée et correspondrait à la structure cristalline obtenue tandis que l'autre serait mal cristallisée et provoquerait l'apparition de quelques pics de Bragg additionnels.** Une partie de ces pics de Bragg ne serait alors pas pris en compte par le modèle structural obtenu tandis qu'une autre partie de ces pics serait confondue avec les pics Bragg de la phase bien cristallisée provoquant, de ce fait, un biais dans les intensités observées. La présence de cette phase mal cristallisée a donc pour conséquence de limiter la qualité de la structure cristalline obtenue pour la phase bien cristallisée. En particulier, le biais provoqué au niveau des intensités des pics de Bragg peut conduire à des positions partiellement erronées des blocs rigides. Néanmoins, la relative bonne convergence de l'affinement valide *a posteriori* certaines hypothèses structurales réalisées ci-dessus notamment celles concernant l'environnement des centres métalliques de fer. L'hypothèse d'un octaèdre de coordination non distordu est ainsi confirmée. Distances Fe-N et angles N-Fe-N ayant été fixés, la géométrie de l'octaèdre de coordination dans ce composé ne sera pas commentée plus en détails ci-après.



**Figure V.4 :** Diffractogramme expérimental (cercles rouges) et calculé (ligne noire) avec la différence (ligne bleue) et les positions des pics de Bragg (traits verts) pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  à température ambiante (HS)

Température (K)	300
Etat de spin	Haut Spin
Formule chimique	$\text{FeN}_{12}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{B}_2\text{F}_8$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	481,68
Système cristallin	hexagonal
Groupe d'espace	$\text{P6}_3/\text{m}$
$Z_{\text{groupe d'espace}}$	12
$Z_{\text{formule}}$	6
a,b (Å)	19,6439(4)
c (Å)	7,7265(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2582,06(9)
Rwp (%)	12,3
Rp (%)	8,9
$B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )	12,0(2)
Nombre de réflexions	319
Nombre total de paramètres affinés	15

**Tableau V.3** : Données cristallographiques et indices de résolution structurale sur poudre de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$

#### II.2.2.2. Description structurale

La phase bien cristallisée de l'échantillon de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  (HS) adopte le groupe d'espace hexagonal  $\text{P6}_3/\text{m}$ . L'unité asymétrique est constituée de deux sites de Fe(II) correspondant à un total de  $\frac{1}{2}$  atome de Fe(II), trois demi-molécules de triazoles et deux demi anions  $\text{BF}_4^-$ . En effet, l'un des atomes de Fer (Fe1) est positionné sur un axe de symétrie  $6_3$  et sur un centre d'inversion (facteur d'occupation correspondant à  $1/6$ ) tandis que l'autre atome de fer (Fe2) se situe sur un axe de symétrie 3 (facteur d'occupation correspondant à  $1/3$ ). L'ensemble des molécules de triazoles ainsi que les anions sont, quant à eux, positionnés sur un plan miroir. Ainsi, la formule générale finale de ce composé est :  **$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$** . L'application de l'ensemble des symétries permet d'arriver à la structure complète.

La distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe ( $c/2$ ), reflet de l'état de spin du composé, est ici de 3,8633(2) Å ce qui apparaît en bonne adéquation avec les valeurs obtenues pour ce type de composé dans l'état HS (**Chapitre II, Chapitre III, Chapitre IV et Chapitre V**).

L'arrangement cristallin est basé sur deux chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  cristallographiquement indépendantes. L'une des chaînes se situe le long de l'axe  $6_3$  et est construite à partir d'un des atomes de fer (Fe1) et d'un seul ligand indépendant tandis que l'autre chaîne se situe le long de l'axe de 3 et est construite à partir de l'atome Fe2 et de deux ligands indépendants. L'arrangement cristallin est complété par deux sites anioniques de  $\text{BF}_4^-$  cristallographiquement indépendants qui viennent équilibrer les charges. De plus, **la structure cristallographique du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  permet de révéler que celui-ci adopte un arrangement cristallin similaire à celui du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  étudié au cours du chapitre II**. En effet, le positionnement tant des chaînes que des sites anioniques, au sein de ces deux structures, apparaît très proche. Ces deux composés se relèvent donc

isostructuraux. La plus grande différence entre ces deux composés concerne ainsi les deux sites anioniques : deux sites anioniques de  $\text{BF}_4^-$  pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  et deux sites anioniques, l'un de  $\text{BF}_4^-/\text{SiF}_6^{2-}$  et l'autre de  $\text{BF}_4^-/\{ \}$ , pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ .

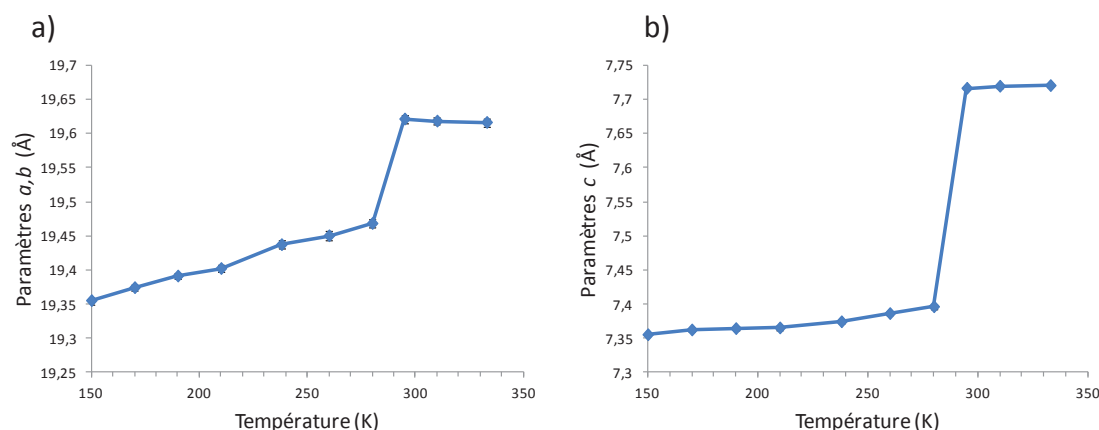
En raison des réserves, précédemment évoquées, concernant la qualité de la structure obtenue pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , il est ici difficile de procéder à une analyse fine des interactions inter-chaînes.

Il apparaît cependant que la distance entre chaînes voisines,  $(a/\sqrt{3})$ , de 11,3414(4) Å, apparaît plus grande que pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  dans l'état HS, 11,2391(10) Å, ce qui pourrait être une conséquence de la différence de nature des sites anioniques.

### II.2.3. Evolution thermique de la structure autour de la conversion de spin

Etudions, comme précédemment, le comportement structural autour de la transition de spin du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  *via* le suivi des paramètres de maille. L'acquisition de diffractogrammes du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  à des températures inférieures à la température ambiante n'a pas pu être réalisée au sein de l'ICMCB. Les mesures ont donc été effectuées avec les équipements du LOMA (Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine) en collaboration avec Philippe Négrier et Denise Mondieig. Équipements, qui permettent l'acquisition de diffractogrammes basse température à pression atmosphérique (i.e. sans mise sous vide de l'échantillon).

Un échantillon de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  (ref interne JFLM59) a été placé dans un diffractomètre à compteur courbe Inel CPS 120 (Source de rayons X : Cu-K $\alpha_1$ , monochromateur : quartz). L'échantillon a, tout d'abord, été refroidi à 150 K. Celui-ci a ensuite été chauffé jusqu'à 333 K. Au cours de cette chauffe, le diffractogramme a été enregistré à 150 K, 170 K, 190 K, 210 K, 238 K, 260 K, 280 K, 295 K, 310 K et 333 K. Aucun signe évident de brisure de symétrie n'ayant été observé sur les diffractogrammes, ceux-ci ont été traités suivant un affinement de profil en prenant pour base la maille (hexagonale) et le groupe d'espace ( $P6_3/m$ ) du composé dans l'état HS. La bonne convergence de ces affinements a permis de mettre en évidence un premier résultat de cette étude en température. Ainsi, **pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , le groupe d'espace et l'arrangement cristallin sont conservés quel que soit l'état de spin.** Ce résultat confirme **la similarité de ce composé avec le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$**  qui présentait cette même caractéristique. L'évolution thermique des paramètres de maille du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , ainsi obtenue, est présentée **Figure V.5.**



**Figure V.5 :** Evolution des paramètres de maille du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  en fonction de la température. a) paramètres  $a, b$  traduisant la distance entre chaînes. b) Paramètre  $c$  traduisant la distance entre centres métalliques au sein d'une même chaîne.

L'évolution du paramètre de maille  $c$  (**Figure V.5.b**) reflète de l'état de spin, permet de visualiser ici très clairement que la transition de spin est abrupte et intervient entre 280 K et 295 K. Ceci permet d'identifier la phase bien cristallisée, au centre de cette étude, comme étant celle présentant les températures de transition de  $T_{1/2\downarrow}=279$  K et  $T_{1/2\uparrow}=281$  K ( $\Delta T_{1/2}=2$  K) préalablement déterminées par les mesures magnétiques. Par déduction, **la phase mal cristallisée est donc celle présentant les températures de transition basses**, de  $T_{1/2\downarrow}=239$  K et  $T_{1/2\uparrow}=245$  K ( $\Delta T_{1/2}=6$  K). L'évolution du paramètre de maille  $c$  laisse également apparaître une faible évolution de ce dernier à l'état BS entre 150 K et 280 K. Il passe ainsi de 7,355(2) Å à 7,396(3) Å (+4,1(5) pm) tandis qu'il apparaît stable à l'état HS entre 295 K et 333 K.

Le paramètre de maille  $a$  ( $a=b$ ), traduisant la distance entre chaînes voisines ( $=a/\sqrt{3}$ ) (**Figure V.5.a**), montre, dans l'état BS, un éloignement progressif des chaînes lorsque le composé passe de 150 K à 280 K. La distance chaînes-chaînes augmente ainsi de 11,163(5) Å à 11,240(6) Å (+7(1) pm). La transition de spin BS  $\rightarrow$  HS provoque ensuite un fort éloignement des chaînes entre 280 K et 295 K. Celles-ci passent ainsi brusquement d'une distance de 11,240(6) Å à une distance de 11,328(6) Å (+9(1) pm). Enfin, la distance entre chaînes voisines, dans l'état HS, apparaît ensuite stable de 295 K à 333 K. **La transition de spin a donc pour effet dans ce composé d'éloigner les chaînes les unes des autres.**

L'évolution des paramètres de maille permet également de mettre, de nouveau, en évidence le **comportement fortement anisotrope** de ce type de matériaux. En effet, entre 150 et 333 K, le paramètre de maille  $c$  montre une évolution d'environ 5% tandis que le paramètre  $a$  n'évolue lui que de 1%.

Par ailleurs, cette étude met en évidence l'influence d'une substitution anionique sur les propriétés de transition de spin de ce matériau. En effet, alors que le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  présente des températures de transitions de spin de  $T_{1/2\downarrow}=279$  K et  $T_{1/2\uparrow}=281$  K ( $\Delta T_{1/2}=2$  K) le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  (**Chapitre II**), de son côté, présente des températures de transitions de spin de  $T_{1/2\downarrow}=305$  K et  $T_{1/2\uparrow}=325$  K ( $\Delta T_{1/2}=20$  K). Ces deux composés présentent des propriétés structurales très voisines et se distinguent par la substitution, ou non, d'un anion par un autre. Ainsi, dans le cas présent, il semble **que la substitution de  $\text{BF}_4^-$  par  $\text{SiF}_6^{2-}$  conduise non seulement à une augmentation des températures de transition de spin mais également à un élargissement de l'hystérèse thermique.**

II.3.  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$ 

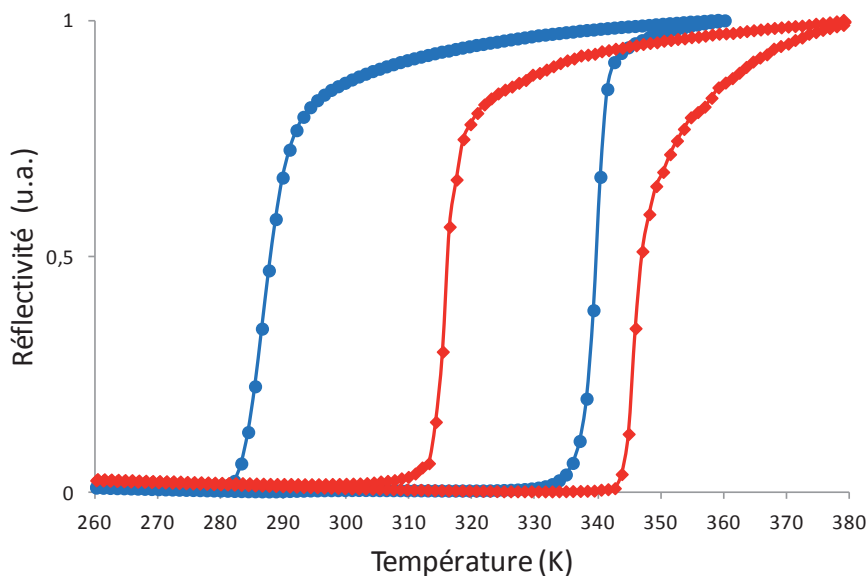
Au cours du **chapitre IV**, le comportement structural du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avait pu être mis en évidence et, plus particulièrement, sous sa forme déshydratée  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ . Rappelons que ce composé, sous sa forme déshydratée, avait été obtenu pour la première fois en 1986 par Lavrenova et al. <sup>[21]</sup>. Il avait alors été décrit comme ayant une transition de spin avec hystérèse avec des températures de transition de  $T_{1/2\uparrow}=342\text{ K}$  et  $T_{1/2\downarrow}=310\text{ K}$  ( $\Delta T=32\text{ K}$ ).

Comme cela vient d'être vu, l'influence d'une substitution anionique d'un composé de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$  peut conduire à une forte modification des propriétés de transition de spin. Or, il a été constaté que le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  pouvait être obtenu sous la forme d'une poudre de bonne qualité cristalline de façon relativement simple (**Chapitre IV**). Ce composé apparaît ainsi comme un bon candidat pour l'étude de l'influence d'une substitution anionique.

Le composé au centre de cette étude, le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$ , a pu être obtenu sous la forme d'un échantillon de poudre présentant une bonne qualité cristalline (ref. interne NDCM204). Notons que la formulation de ce composé a pu être déterminée par des **analyses élémentaires** <sup>[20]</sup>.

## II.3.1. Propriétés de transition de spin

Afin de mettre en évidence les propriétés de transition de spin, des mesures de réflectivité diffuse ont été effectuées sur l'échantillon de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$  (ref. interne NDCM204) ainsi que sur l'échantillon de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (ref. interne NDCM647). Ces mesures permettent de faire apparaître les hystérèses thermiques stabilisées de ces deux composés (**Figure V.6**). Notons que les propriétés de transition de spin de l'échantillon de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  avaient déjà pu être déterminées au cours du **chapitre IV**. Celles-ci sont présentées ici à titre comparatif avec le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$ .



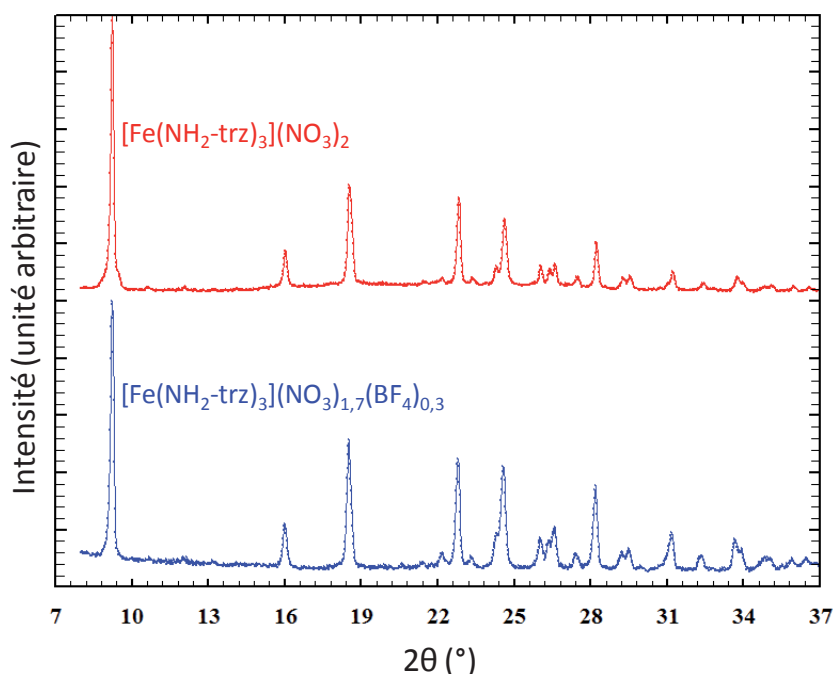
**Figure V.6** : Evolution du signal de réflectivité du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$  (ref. interne NDCM204) (bleu) et du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (ref. interne NDCM647) (rouge)

Ces mesures font apparaître que le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$  présente des températures de transition de spin de  $T_{1/2\downarrow}=287$  K et  $T_{1/2\uparrow}=340$  K ( $\Delta T_{1/2}=53$  K) tandis que celles du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  sont de  $T_{1/2\downarrow}=316$  K et  $T_{1/2\uparrow}=347$  K ( $\Delta T_{1/2}=31$  K). Ainsi, la substitution anionique de  $\text{NO}_3^-$  par  $\text{BF}_4^-$  provoque d'une part une diminution des températures de transition de spin et d'autre part un élargissement de l'hystérèse thermique.

Ce résultat n'est pas facilement interprétable au regard notamment de ce qui a été obtenu sur la substitution de  $\text{BF}_4^-$  par  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Ainsi, afin de mieux comprendre l'origine de ces fortes modifications des propriétés de transition de spin, il apparaît nécessaire d'étudier les modifications des propriétés structurales provoquées par une telle substitution anionique.

### II.3.2. Expérimentation et propriétés structurales

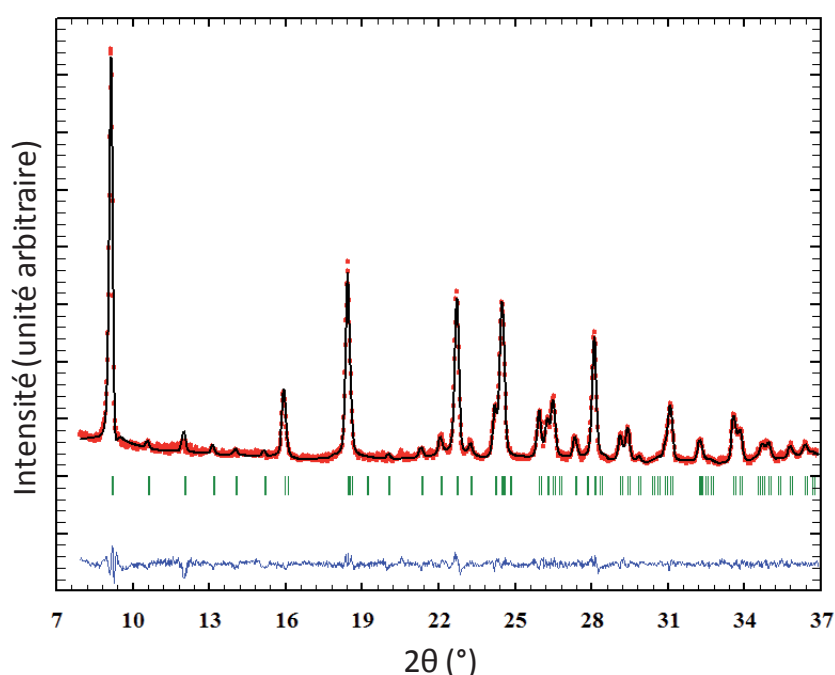
En vue d'obtenir des informations structurales sur l'échantillon polycristallin de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$  celui-ci a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X :  $\text{Cu-K}\alpha$ , Détecteur : X'Celerator). Le diffractogramme a ensuite été mesuré à température ambiante sur un domaine angulaire de  $8^\circ$  à  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $2^\circ$  par minute. Notons qu'à la température à laquelle cette mesure a été faite, le composé pourrait tout autant être dans l'état BS que HS. En effet, cette température se situe à l'intérieur de l'hystérèse thermique de ce composé. Par la suite, il sera montré que, dans ces conditions, le composé se situe en réalité dans l'état BS. Le diffractogramme obtenu pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$  (BS) ainsi que celui du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (BS) mesuré dans les mêmes conditions expérimentales sont présentés **Figure V.7**.



**Figure V.7** : Diffractogrammes du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$  (bleu) et du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (rouge) dans l'état BS.

Ces mesures font apparaître la forte similarité entre les diffractogrammes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$  et de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ . Ainsi, **il semble que ces deux composés soient isostructuraux**. Il est donc probable que les anions de  $\text{BF}_4^-$  s'insèrent sur les sites de  $\text{NO}_3^-$ .

Malgré la bonne qualité cristalline de l'échantillon de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$ , le désordre structural des anions a un impact trop faible pour être décelable sur le diffractogramme. Aussi, un simple affinement de profil a été mené pour déterminer les paramètres de maille de l'échantillon puisqu'un affinement plus poussé (Rietveld) n'aurait fourni aucune information supplémentaire. La qualité finale de l'affinement de profil du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$ , illustrée par la bonne correspondance entre les diffractogrammes théorique et expérimental (**Figure V.8**), et les indices d'affinement de profil (**Tableau V.4**) apparaît de bonne qualité.



**Figure V.8 :** Diffractogramme expérimental (cercles rouges) et calculé (ligne noire) avec la différence (ligne bleue) et les positions des pics de Bragg (traits verts) du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$  à température ambiante (BS).



Température (K)	300
Etat de spin	Bas Spin
Formule chimique	$\text{FeN}_{13,7}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{5,1}\text{B}_{0,3}\text{F}_{1,2}$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	439,54
Système cristallin	Trigonal
Groupe d'espace	P-3
$Z_{\text{groupe d'espace}}$	6
$Z_{\text{formule}}$	6
a,b (Å)	19,237(2)
c (Å)	7,3471(5)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2354,6(3)
Rwp (%)	6,1
Rp (%)	4,6
Nombre de réflexions	96
Nombre total de paramètres affinés	9

**Tableau V.4** : Données cristallographiques et indices d'affinement de profil pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$

Le paramètre de maille  $c$ , reflet de l'état de spin du composé, permet d'établir que, dans les conditions expérimentales employées ici, le  **$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$  se trouve dans l'état BS**. En effet, la distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe (Fe-(N=N)-Fe), obtenue par la relation  $(\text{Fe-Fe})=c/2$ , est de 3,6736(5) Å pour ce composé ce qui est cohérent avec celle obtenue pour du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dans l'état BS qui était de 3,6622(2) Å (**Chapitre IV**). Rappelons que dans l'état HS ce dernier présentait une distance d'interaction intra-chaînes de 3,9217(5) Å.

Le paramètre de maille  $a$  ( $a=b$ ) du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$  permet, quant à lui, de remonter à la distance entre chaînes voisines ( $=a/\sqrt{3}$ ). Celle-ci est ici de 11,106(2) Å et est donc comparable à celle du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  qui était de 11,1113(3) Å.

Ainsi, malgré les modifications radicales des propriétés de transition de spin provoquées par la substitution anionique, il apparaît que les propriétés structurales soient elles peu modifiées par la substitution anionique. Aussi, il est possible que **la forte modification des propriétés de transition de spin ait pour origine l'augmentation des contraintes internes à la structure cristalline par l'insertion d'un anion ( $\text{BF}_4^-$ ) plus volumineux que celui du composé de base ( $\text{NO}_3^-$ )**.

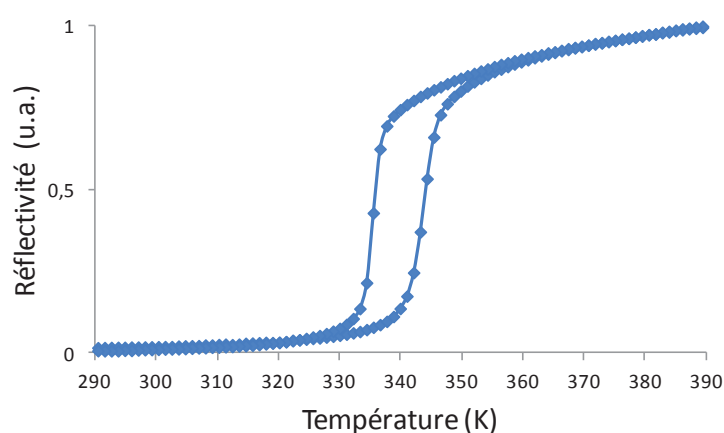
#### II.4. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Un autre composé de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , a été décrit pour la première fois en 2003. Deux formes ont été observées : la forme hydratée, avec deux molécules d'eau, présentant des températures de transition de spin de  $T_{1/2\downarrow}=306$  K et  $T_{1/2\uparrow}=315$  K ( $\Delta T_{1/2}=9$  K), et la forme déshydratée, caractérisée par des températures de transition de spin de  $T_{1/2\downarrow}=340$  K et  $T_{1/2\uparrow}=355$  K ( $\Delta T_{1/2}=15$  K)<sup>[22]</sup>. Ainsi, la transition de spin de la forme déshydratée apparaît à plus haute température et présente une hystérèse plus large.

Afin de pouvoir étudier les propriétés structurales du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  il a de nouveau été fait appel à la méthode de synthèse par voie micellaire<sup>[13]</sup>. En effet, l'efficacité de cette méthode pour améliorer la qualité cristalline d'échantillons de poudre de cette famille de composés a déjà été éprouvée (**Chapitre III**). Un échantillon polycristallin de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ref. interne JFCE213) a ainsi été obtenu.

#### II.4.1. Propriétés de transition de spin

En premier lieu, les propriétés de transition de spin de l'échantillon de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ref. interne JFCE213) ont pu être mises en évidence par des mesures de réflectivité diffuse. L'hystérèse thermique stabilisée de ce composé présente ainsi des températures de transition de spin de  $T_{1/2\downarrow}=335\text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow}=344\text{ K}$  ( $\Delta T_{1/2}=9\text{ K}$ ) (**Figure V.9**).



**Figure V.9 :** Evolution du signal de réflectivité du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ref. interne JFCE 213)

#### II.4.2. Propriétés structurales

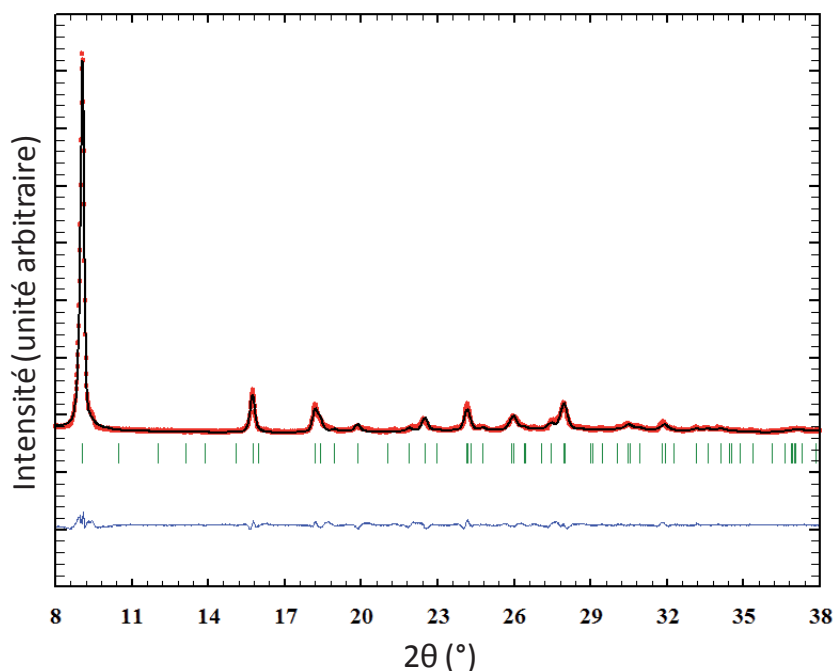
Un échantillon polycristallin de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ref. interne: JFCE213) a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X:  $\text{Cu-K}\alpha_1$ , monochromateur: Ge (111), Détecteur: X'Celerator) et le diffractogramme a ensuite été mesuré à température ambiante (composé dans l'état BS) sur un domaine angulaire de  $8^\circ$  à  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $2,5^\circ$  par heure.

Le diffractogramme ainsi obtenu laisse apparaître que, malgré l'utilisation de la méthode de synthèse par voie micellaire, la cristallinité de cet échantillon est faible. Aussi, il n'a pas été possible de remonter jusqu'à la structure cristallographique complète de ce composé. Néanmoins, il a été possible de dégager une solution de paramètres de maille permettant une indexation des pics de Bragg. Cette solution apparaît fiable comme l'illustre la bonne correspondance entre les diffractogrammes théorique et expérimental (**Figure V.10**), ainsi que la qualité des indices d'affinement de profil (**Tableau V.5**).

$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans un groupe d'espace hexagonal (ou trigonal) sans que celui-ci n'ait pu être identifié. Néanmoins, les dimensions de la maille obtenue se révèlent être proches de celles de composés dont la structure a pu être résolue comme par exemple le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  (**Chapitre II**) ou encore le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (**Chapitre IV**).

En supposant que la correspondance établie entre paramètres de maille et distances intra et inter chaînes soit aussi respectée dans ce composé, la distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe serait ici de 3,6849(6) Å tandis que la distance entre chaînes voisines serait de 11,241(2) Å. L'état BS de ce composé à température ambiante se retrouve ici à travers la distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe qui apparaît ici tout à fait cohérente avec celles retrouvées tout au long de ces travaux pour cette famille de composés dans l'état BS.

La distance entre chaînes voisines apparaît ici plutôt élevée compte tenu de la faible dimension du contre-ion de ce composé ( $\text{Cl}^-$ ). L'origine de cette distance élevée entre les chaînes pourrait avoir pour origine, par exemple, la présence d'eau au sein de la structure.



**Figure V.10** : Diffractogramme expérimental (cercles rouges) et calculé (ligne noire) avec la différence (ligne bleue) et les positions des pics de Bragg (traits verts) du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  à température ambiante (BS).

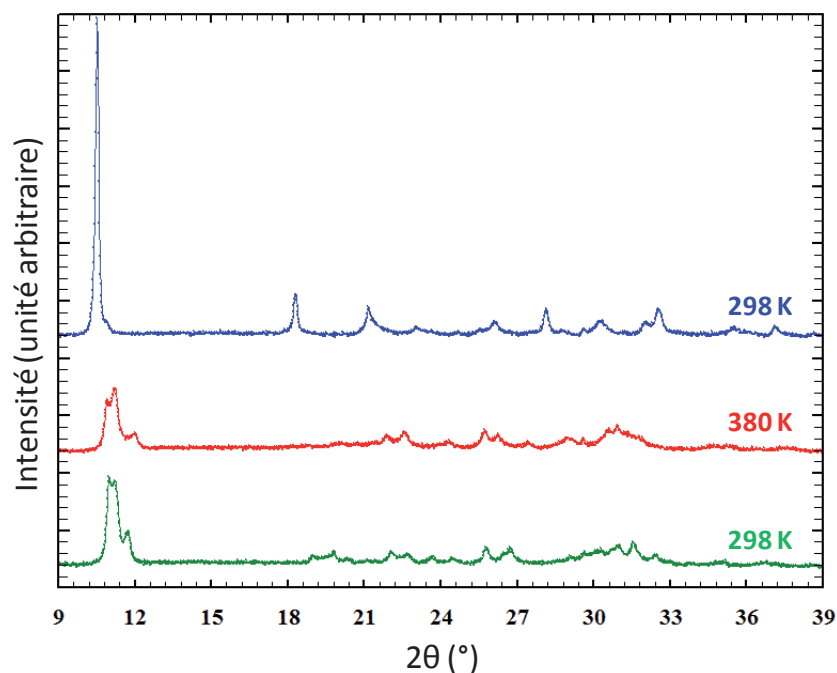
Température (K)	300
Etat de spin	Bas Spin
Formule chimique	$\text{FeN}_{12}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2 + n\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	379
Système cristallin	Hexagonal/Trigonal
Groupe d'espace	-
$Z_{\text{groupe d'espace}}$	-
$Z_{\text{formule}}$	6
a,b (Å)	19,475(2)
c (Å)	7,3697(6)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2420,8(4)
Rwp (%)	8,8
Rp (%)	6,4
Nombre de réflexions	147
Nombre total de paramètres affinés	7

**Tableau V.5** : Données cristallographiques et indices d'affinement de profil pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Afin d'obtenir des informations structurales sur ce composé dans l'état HS ainsi que de déterminer si, dans l'état BS, des modifications structurales surviennent à la suite d'un cycle thermique, des mesures additionnelles ont été faites. Ainsi, le même lot de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ref. interne: JFCE213), a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Co-K $\alpha$ , filtre  $\beta$  : Fe, Détecteur : X'Celerator) équipé d'un four Anton Paar HTK1200 avec un porte échantillon d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Son diffractogramme a, dans un premier temps, été mesuré à 298 K, où le composé est à l'état BS. Le composé a alors été chauffé jusqu'à 380 K, où il se situe à l'état HS, et son diffractogramme de nouveau mesuré. Enfin, un dernier diffractogramme a été mesuré après que le composé ait été refroidi à 298 K (état BS). Ces trois diffractogrammes ont été mesurés sous flux d'azote et sur un domaine angulaire de 8° à 40° (2 $\theta$ ) avec une vitesse de scan de 1,2° par minute. Les diffractogrammes ainsi mesurés sont donnés en **Figure V.11**.

Ces diffractogrammes montrent que la transition BS $\rightarrow$ HS provoque une brisure de symétrie comme l'illustre le triplement du pic Bragg se situant autour de 10,5° (2 $\theta$ ). Ainsi, il semble que la structure cristalline du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  soit fortement modifiée lors de la transition de spin. Un phénomène comparable avait été observé pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (**Chapitre IV**). Néanmoins, pour ce dernier, cette forte modification de la structure cristalline était réversible. Or, il apparaît que pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , cette réversibilité ne soit pas retrouvée. En effet, les diffractogrammes de ce composé dans l'état BS avant et après cycle thermique sont complètement différents.

Il n'a malheureusement pas été possible d'obtenir de solution de paramètres de maille permettant une indexation des pics de Bragg de ce composé dans l'état HS et BS après cycle thermique. Aussi, il n'a pas été possible de poursuivre plus avant les investigations structurales mais cette **transition structurale irréversible associée à la transition de spin** mérite d'être soulignée.



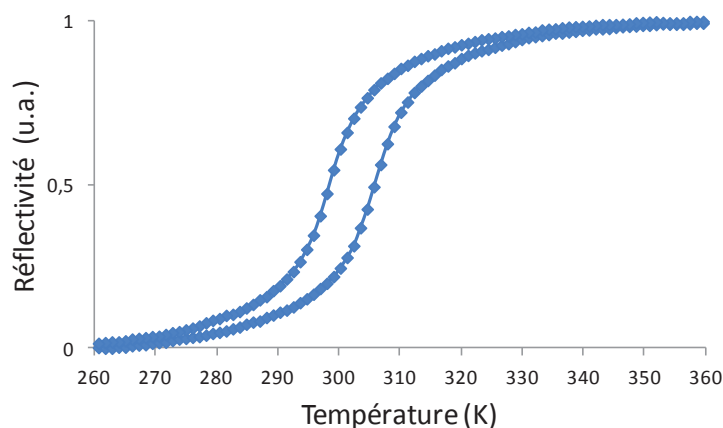
**Figure V.11** : Evolution du diffractogramme du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  : en bleu diffractogramme à 298 K (BS) à l'état initial, en rouge diffractogramme à 380 K (HS), en vert diffractogramme à 298 K (BS) après cycle thermique.

## II.5. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Le composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , rapporté pour la première fois en 1990, avait alors été décrit comme pouvant se présenter sous deux formes : la forme hydratée, avec une seule molécule d'eau, présentant des températures de transition de spin  $T_{1/2\downarrow}=284$  K et  $T_{1/2\uparrow}=302$  K ( $\Delta T_{1/2}=18$  K) et la forme déshydratée, caractérisée par des températures de transition de spin de  $T_{1/2\downarrow}=302$  K et  $T_{1/2\uparrow}=312$  K ( $\Delta T_{1/2}=10$  K) <sup>[23]</sup>. Ainsi, comme c'était le cas du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , la transition de spin de la forme déshydratée apparaît à plus haute température. En revanche, contrairement au  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , la forme déshydratée présente une hystérèse moins large. Un échantillon polycristallin de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ref. interne NDCM473) a été obtenu par voie micellaire.

### II.5.1. Propriétés de transition de spin

Tout d'abord, les propriétés de transition de spin de l'échantillon de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ref. interne NDCM473) ont pu être mises en évidence par des mesures de réflectivité diffuse. L'hystérèse thermique stabilisée de ce composé présente ainsi des températures de transition de spin de  $T_{1/2\downarrow}=298$  K et  $T_{1/2\uparrow}=306$  K ( $\Delta T_{1/2}=8$  K) (**Figure V.12**).



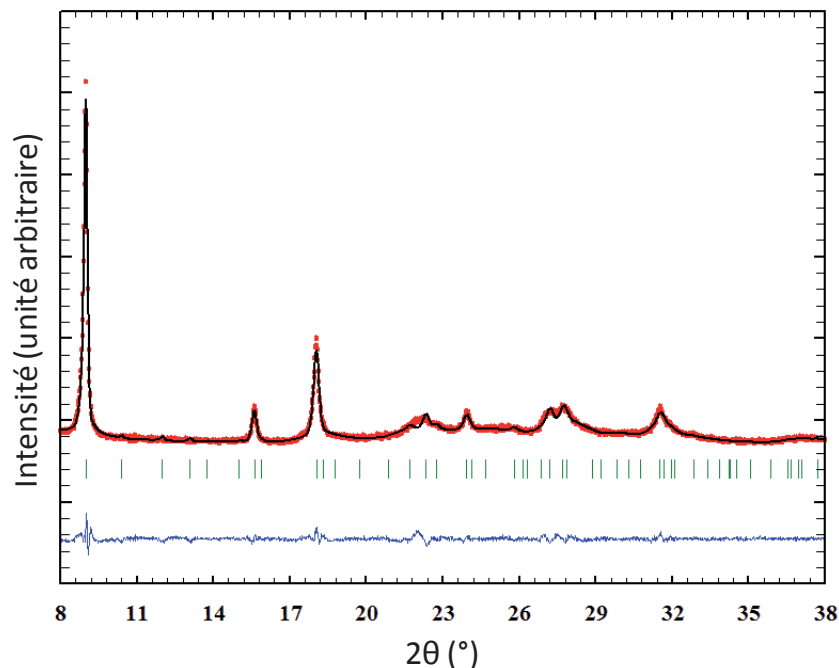
**Figure V.12** : Evolution du signal de réflectivité du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ref. interne NDCM 473).

### II.5.2. Propriétés structurales

Afin de débiter l'étude structurale de l'échantillon polycristallin de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ref. interne NDCM473), celui-ci a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X :  $\text{Cu-K}\alpha_1$ , monochromateur : Ge (111), Détecteur : X'Celerator). Son diffractogramme a ensuite été mesuré à température ambiante sur un domaine angulaire de  $8^\circ$  à  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $2,5^\circ$  par heure.

Le diffractogramme obtenu laisse apparaître que, malgré l'utilisation de la méthode de synthèse par voie micellaire, **la qualité cristalline de cet échantillon n'est pas suffisante** pour pouvoir envisager de remonter jusqu'à la structure cristallographique complète de ce composé. La qualité cristalline de cet échantillon apparaît même moins bonne que pour l'échantillon de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  précédemment étudié. Néanmoins, il a, encore une fois, été possible de dégager une solution de **paramètres de maille** permettant une indexation des pics de Bragg. La bonne correspondance entre les diffractogrammes théorique et expérimental (**Figure V.13**), ainsi que la qualité des indices d'affinement de profil (**Tableau V.6**) montrent, là encore, la fiabilité de cette solution.

Celle-ci laisse apparaître que le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans un groupe d'espace hexagonal (ou trigonal) sans que celui-ci ne puisse être identifié. Selon toute vraisemblance, au regard des paramètres de maille, la distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe est ici de  $3,686(1)$  Å correspondant à un état BS. La distance entre chaînes voisines est de  $11,347(2)$  Å. Cette distance apparaît, de nouveau, plutôt élevée compte tenu de la faible dimension du contre-ion de ce composé ( $\text{Br}^-$ ). Comme pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  L'origine de cette distance élevée entre les chaînes pourrait par exemple avoir pour origine la présence d'eau au sein de la structure.



**Figure V.13** : Diffractogramme expérimental (cercles rouges) et calculé (ligne noire) avec la différence (ligne bleue) et les positions des pics de Bragg (traits verts) du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  à température ambiante (BS).

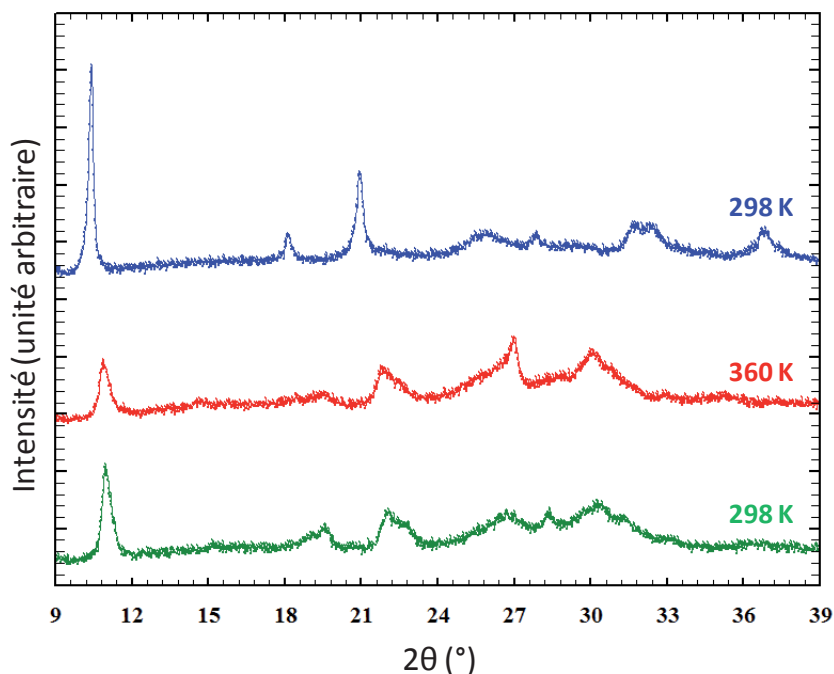
Température (K)	300
Etat de spin	Bas Spin
Formule chimique	$\text{FeN}_{12}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2 + n\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	467,9
Système cristallin	Hexagonal/Trigonal
Groupe d'espace	-
$Z_{\text{groupe d'espace}}$	-
$Z_{\text{formule}}$	6
a, b (Å)	19,653(2)
c (Å)	7,371(1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2465,7(6)
Rwp (%)	5,7
Rp (%)	4,5
Nombre de réflexions	172
Nombre total de paramètres affinés	7

**Tableau V.6** : Données cristallographiques et indices d'affinement de profil pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Afin d'obtenir des informations structurales supplémentaires, le même lot de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ref. interne NDCM473), a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Co-K $\alpha$ , filtre  $\beta$  : Fe, Détecteur : X'Celerator) équipé d'un four Anton Paar HTK1200 avec un porte échantillon d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Le

diffractionnement a, dans un premier temps, été mesuré à 298 K où le composé est dans l'état BS. Le composé a alors été chauffé jusqu'à 360 K, où il se situe à l'état HS, et son diffractionnement de nouveau mesuré. Enfin, un dernier diffractionnement a été mesuré après que le composé ait été refroidi à 298 K. Notons que cette dernière température coïncide avec la température de transition de spin ( $T_{1/2\downarrow}=298$  K). Aussi il n'est pas certain que le diffractionnement ainsi mesuré corresponde effectivement au composé dans l'état BS. Bien qu'il eut été préférable d'effectuer cette mesure à plus basse température, le dispositif expérimental employé ne permettait pas de refroidir l'échantillon à plus basse température. Les trois diffractionnements ont été mesurés sous flux d'azote et sur un domaine angulaire de  $8^\circ$  à  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $1,2^\circ$  par minutes. Ils sont donnés **Figure V.14**.

Ces diffractionnements montrent une très forte perte de cristallinité du composé lors de la transition  $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ . Cette perte de cristallinité n'est que peu (ou pas) réversible lors du retour  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$  et prohibe toute analyse structurale plus approfondie.



**Figure V.14** : Evolution du diffractogramme du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  : en bleu diffractogramme à 298 K (BS) à l'état initial, en rouge diffractogramme à 360 K (HS), en vert diffractogramme à 298 K (BS) après cycle thermique.

## II.6. $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Le dernier composé qui sera étudié au cours de ce paragraphe est le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  décrit pour la première fois en 1990 sous sa forme déshydratée avec des températures de TS de  $T_{1/2\downarrow}=370$  K et  $T_{1/2\uparrow}=397$  K ( $\Delta T_{1/2}=27$  K) <sup>[23]</sup>. Par la suite, celui-ci a été décrit sous sa forme hydratée, avec une seule molécule d'eau <sup>[24]</sup>. Cette description le présentait comme pouvant se retrouver sous deux formes, notées  $\alpha$  et  $\beta$ , l'une ( $\alpha$ ) ayant des températures de TS de  $T_{1/2\downarrow}=323$  K et  $T_{1/2\uparrow}=345$  K ( $\Delta T_{1/2}=22$  K) et l'autre ( $\beta$ ) de  $T_{1/2\downarrow}=276$  K



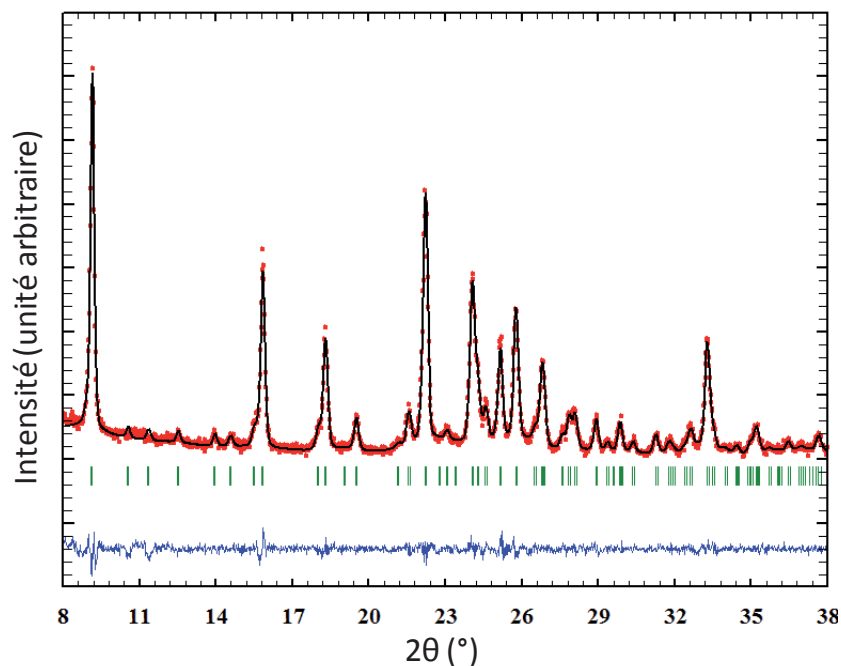
et  $T_{1/2\uparrow}=282\text{ K}$  ( $\Delta T_{1/2}=6\text{ K}$ ). Notons que la forme  $\beta$  est obtenue par traitement thermique de la forme  $\alpha$  et est décrite comme étant métastable.

Le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , a pu être obtenu sous la forme d'un échantillon de poudre présentant une bonne qualité cristalline (ref. interne JFST33) grâce à l'emploi de la méthode de synthèse par addition lente. Notons que la formule chimique de ce composé a pu être établie par des analyses élémentaires <sup>[13]</sup>. Le composé obtenu semble être métastable. En effet, celui-ci est blanc (HS) en sortie de synthèse et devient rose (BS) après quelques jours sous conditions atmosphériques. A ce jour, les propriétés de transition de spin de ce composé n'ont pas pu être mesurées de façon fiable. En revanche, des mesures par diffraction des rayons X ont pu être faites avant que le composé n'évolue. Notons que des mesures de diffraction des rayons X ont également été effectuées après le changement de couleur du composé. Celles-ci montraient que la qualité cristalline du composé avait alors fortement diminué rendant toute analyse impossible.

L'échantillon polycristallin de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ref. interne JFST33) a été placé dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Cu-K $\alpha$ , Détecteur : X'Celerator) et son diffractogramme mesuré à température ambiante de  $8^\circ$  à  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une vitesse de scan de  $2^\circ$  par minute.

Une détermination structurale complète n'a pas pu être obtenue, en revanche une solution de paramètres de maille permettant une indexation des pics de Bragg très fiable a été trouvée comme l'illustre la bonne correspondance entre les diffractogrammes théorique et expérimental (**Figure V.15**), ainsi que la qualité des indices d'affinement de profil (**Tableau V.7**).

La maille obtenue étant de métrique hexagonale (ou trigonale), il sera de nouveau fait appel aux relations établies précédemment (  $(\text{Fe-Fe})=c/2$  et distance entre chaînes voisines= $d_e a/\sqrt{3}$ ). La distance d'interaction intra-chaînes Fe-Fe de  $3,905(1)\text{ \AA}$ , ainsi obtenue, permet de conclure à un état HS de ce composé dans ces conditions expérimentales. Il est ainsi possible que ce composé corresponde à la phase  $\beta$  décrite dans la littérature <sup>[24]</sup>. En effet, celle-ci est la seule phase à être dans l'état HS à température ambiante et a également été décrite comme étant métastable. La distance entre chaînes voisines dans ce composé est de  $11,206(2)\text{ \AA}$ . Cette distance apparaît extrêmement élevée pour ce composé. En effet celle-ci est comparable aux composés possédant des chaînes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{2+}$  alors même que les chaînes de ce composé,  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ , devraient occuper un espace plus restreint. L'origine de cette distance élevée entre les chaînes pourrait avoir pour origine la présence d'eau au sein de la structure. Cette explication serait, en outre, en parfaite adéquation avec le caractère métastable de cet échantillon.



**Figure V.15** : Diffractogramme expérimental (cercles rouges) et calculé (ligne noire) avec la différence (ligne bleue) et les positions des pics de Bragg (traits verts) du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$  à température ambiante (BS).

Température (K)	300
Etat de spin	Haut Spin
Formule chimique	$\text{FeN}_9\text{C}_6\text{H}_9\text{B}_2\text{F}_8$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	436,65
Système cristallin	Hexagonal/Trigonal
Groupe d'espace	-
$Z_{\text{groupe d'espace}}$	-
$Z_{\text{formule}}$	6
a,b (Å)	19,410(2)
c (Å)	7,810(1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2548,0(5)
Rwp (%)	7,3
Rp (%)	5,7
Nombre de réflexions	59
Nombre total de paramètres affinés	9

**Tableau V.7** : Données cristallographiques et indices d'affinement de profil pour  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$

## III. Base de données structurales

A partir des informations structurales obtenues au cours de ce travail de thèse, il devient possible de débiter la construction d'une base de données structurales sur la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . L'objectif final de la construction de cette base de données sera bien évidemment d'établir d'éventuelles relations entre propriétés structurales et propriétés de transition de spin. En effet, les propriétés de transition de spin des composés de cette famille de matériaux apparaissent très variées, offrant la possibilité de détecter les paramètres responsables de cette richesse de comportement. Le **Tableau V.8** résume d'abord les propriétés de transition de spin - température de TS thermique et largeur d'hystérèse- des composés étudiés au cours de ces travaux.

Composés		Méthode de mesure	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$\Delta T_{1/2}$ (K)
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	(chap. III)	Mesures magnétiques	346	375	29
	(chap. III)	Diffraction des rayons X	333	369	36
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(chap. V, [24])	Mesures magnétiques	276	282	6
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$	(chap. II)	Diffraction des rayons X	305	325	20
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	(chap. V)	Mesures magnétiques	279	281	2
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$	(chap. V)	Diffraction des rayons X	$\approx 250$	$\approx 250$	0
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(chap. IV)	Diffraction des rayons X	-*	300-370	-
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$	(chap. IV)	Mesures magnétiques	318	344	26
	(chap. V)	Réflectivité diffuse	316	347	31
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$	(chap. V)	Réflectivité diffuse	287	340	53
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(chap. V)	Réflectivité diffuse	335	344	9
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(chap. V)	Réflectivité diffuse	298	306	8

**Tableau V.8** : Températures de transition de spin ( $T_{1/2\downarrow}$  et  $T_{1/2\uparrow}$ ) et largeur d'hystérèse ( $\Delta T_{1/2}$ ) de composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Les valeurs présentées correspondent aux cycles d'hystérèse stabilisées sauf pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  pour lequel un seul cycle a été mesuré.

(\* : composé déshydraté après chauffe, voir  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ )

Notons que pour certains des composés étudiés au cours de ces travaux il n'a pas été possible d'établir avec précision les propriétés de transition de spin. En effet, pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  la forte sensibilité des cristaux associée aux phénomènes de déshydratation n'a pas permis d'en mesurer précisément la TS. Le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$ , quant à lui, n'a pas pu être caractérisé par mesures magnétiques en raison des difficultés expérimentales précédemment évoquées. De plus, les mesures de diffraction des rayons n'ont pas permis de caractériser complètement sa conversion de spin. Enfin le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  n'a pu être obtenu que sous la forme d'un échantillon métastable.

Remarquons également que les températures de TS présentées ici ont été obtenues au moyen de différentes méthodes (mesures magnétiques, mesures de réflectivité diffuse ou encore mesures par diffraction des rayons X) et dans des conditions expérimentales différentes. Or, il a pu être remarqué que, selon les conditions expérimentales employées, des différences significatives peuvent être observées sur les températures de transition de spin. Malgré tout, les températures présentées ici donnent une bonne indication de la variété de comportements de TS de ces matériaux tout en soulignant la proximité globale des températures de transition avec des températures quotidiennes de vie humaine.

Au cours de ces travaux, un grand nombre d'informations structurales a été obtenu sur neuf composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , allant de la structure cristallographique complète et détaillée (monocristal) à la simple obtention des paramètres de maille (poudre de faible qualité cristalline) en passant par des structures cristallines complètes mais peu détaillées (poudre de bonne qualité cristalline) ou encore des structures incomplètes (monocristal avec désordre non résolu). Notons que ne sont discutées ici que les propriétés liées à la structure cristalline, les propriétés microstructurales, obtenues dans le **chapitre IV**, sont trop particulières et trop peu nombreuses pour être, encore, discutée globalement. Le **Tableau V.9** ainsi que le **Tableau V.10** résume ici l'ensemble des informations structurales obtenues à ce jour.

Composé	Type d'échantillon	Etat de spin	Système cristallin	Groupe d'espace
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	Poudre	BS HS	Orthorhombique	Pnma
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Poudre	HS	Hexagonal	?
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$	Monocristal	BS HS	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> /m
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	Poudre	BS HS	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> /m
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$	Monocristal	BS/HS HS	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> /m
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monocristal	BS	Triclinique	P-1
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$	Poudre	BS	Trigonal	P-3
	Monocristal	HS	Triclinique	P-1
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$	Poudre	BS	Hexagonal	P-3
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Poudre	BS	Hexagonal	?
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Poudre	BS	Hexagonal	?

**Tableau V.9** : Bilan des structures cristallines des composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  étudiées au cours de ces travaux.

Bien évidemment, rappelons que les structures cristallographiques obtenues au cours de ces travaux ont toutes permis de confirmer le **caractère polymérique 1D** de cette famille de composés. Ainsi, ces matériaux sont tous constitués de chaînes infinies de  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]_n$ , tel que cela avait été précédemment suggéré <sup>[15][16][17][18]</sup>.

A partir de ces résultats une première remarque peut être faite : pour un nombre important de ces composés (quatre) **la symétrie est conservée entre états BS et HS (Tableau V.9)**. Plus précisément, c'est l'ensemble de l'arrangement cristallin qui est similaire entre états BS et HS pour ces quatre composés. Néanmoins, il n'existe pas de lien direct entre cette particularité et les propriétés de transition de spin. En effet, les composés concernés présentent des comportements allant de la transition de spin avec large hystérèse, cas du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , jusqu'à la conversion de spin graduelle, cas du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$ , en passant par la transition de spin avec faible hystérèse, cas du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ . Notons aussi la **diversité des symétries cristallines rencontrées** (triclinique, orthorhombique, trigonale et hexagonale) malgré une organisation globale relativement proche, bâtie sur des chaînes parallèles de  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]_n$  séparées par des anions. Cette diversité contraste d'ailleurs avec la **proximité des paramètres de maille** des différents composés (**Tableau V.10**).

En effet, par exemple, toutes les structures présentent **un paramètre de maille commun autour de 7,3-7,9 Å** ( $c$  dans les structures hexagonales et trigonales,  $b$  en orthorhombique et  $a$  en triclinique). Dans toutes les structures, ce paramètre correspond au double de la distance entre deux atomes de fer consécutifs sur l'axe des chaînes. En conséquence, **ce paramètre de maille informe directement sur la direction des chaînes mais aussi indirectement sur l'état de spin. Tableau V.10**. Les deux autres paramètres définissant la maille reflètent les distances inter-chaînes et sont de l'ordre de **9-10 Å ou d'un multiple** ( $\approx 19$  Å dans les structures hexagonales). Ces similarités permettent, dans cette famille, une première description relativement fine, de l'état de spin aux distances inter-chaînes, à partir de la seule connaissance des paramètres de maille. Ce constat peut s'avérer très utile pour décrire un composé lorsque sa structure complète ne peut être obtenue, seuls les paramètres de maille étant disponibles.

Examinons plus en détail les propriétés communes, ou non, aux différents composés.

Composés	Etat de spin	T° (K)	Paramètres de maille			Paramètres de maille			Volume de maille (Å <sup>3</sup> )
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)](BF <sub>4</sub> )	BS	300	17,3100(9)	7,3495(4)	9,2149(5)	90	90	90	1172,3(1)
	HS	420	17,5134(8)	7,8092(4)	9,5732(5)	90	90	90	1309,3(1)
[Fe(Htrz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	HS	300	19,410(2)	19,410(2)	7,810(1)	90	90	120	2548,0(5)
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> )(SiF <sub>6</sub> ) <sub>0,5</sub>	BS	120	19,2382(9)	19,2382(9)	7,3367(4)	90	90	120	2351,6(2)
	HS	340	19,4667(10)	19,4667(10)	7,7115(5)	90	90	120	2530,8(2)
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	BS	150	19,355(5)	19,355(5)	7,355(2)	90	90	120	2386,2(2)
	HS	300	19,6439(4)	19,6439(4)	7,7265(2)	90	90	120	2582,06(9)
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]A	BS/HS	100	10,2320(6)	10,2320(6)	7,4760(5)	90	90	120	677,83(7)
	HS	300	10,3608(6)	10,3608(6)	7,7698(4)	90	90	120	722,32(7)
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	BS	300	7,3358(5)	10,7242(13)	11,3244(11)	103,762(9)	98,035(7)	95,808(8)	848,41(14)
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BS	300	19,2454(5)	19,2454(5)	7,3243(2)	90	90	120	2349,4(1)
	HS	370	7,811(4)	10,639(14)	11,063(15)	108,80(12)	109,73(8)	97,76(7)	787,9(16)
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>1,7</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>0,3</sub>	BS	300	19,237(2)	19,237(2)	7,3471(5)	90	90	120	2354,6(3)
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	BS	300	19,475(2)	19,475(2)	7,3697(6)	90	90	120	2420,8(4)
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	BS	300	19,653(2)	19,653(2)	7,371(1)	90	90	120	2465,7(6)

**Tableau V.10** : Paramètres des mailles obtenus pour les composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  étudiés au cours de ces travaux. Le paramètre de maille correspondant à l'axe des chaînes a été grisé

## III.1.1. Polyèdres de coordination

Les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]_n$  sont construites à partir des centres métalliques de Fe(II), qui sont, bien sûr, les centres actifs de la transition de spin. Aussi, examinons dans un premier temps les grandeurs associées à la géométrie de l'environnement des atomes de Fe(II). En effet, la géométrie de l'environnement des atomes de Fe(II) est connue pour être caractéristique de la conversion de spin <sup>[2][8][26]</sup>. Notons que seule une détermination complète de la structure cristalline obtenue sans contrainte de géométrie permet d'accéder à une description fine du polyèdre de coordination. Ce degré de précision n'a pu être atteint, dans cette étude, que sur les trois composés pour lesquels des monocristaux ont été obtenus (**Tableau V.12**).

	Etat de spin	T° (K)	<Fe-N> (Å)	Vp (Å <sup>3</sup> )	Σ (°)	ζ (Å)
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$	BS	120	1,977(3)	10,3	1(2)	0,006(7)
	HS	340	2,179(4)	13,8	13(2)	0,011(8)
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	BS	300	1,980(4)	10,4	3(2)	0,018(9)
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$	HS	370	2,17(5)	13,5	30(20)	0,11(10)
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]A$	BS/HS	100	2,012(3)	10,9	7(2)	0
	HS	300	2,171(3)	13,7	2(2)	0

**Tableau V.12** : Valeurs caractéristiques de la géométrie des octaèdres de coordination  $\text{FeN}_6$  pour des composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  : longueur de liaison <Fe-N>, Volume des octaèdres Vp, et paramètres de distorsion des octaèdres Σ et ζ.

Comme cela a déjà été évoqué à plusieurs reprises, les distances Fe-N sont caractéristiques de l'état de spin <sup>[2]</sup>. Dans le cas présent, elles caractérisent bien les états BS et HS des composés présentés ici ainsi que l'état de spin mixte du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]A$ . Notons que ces valeurs sont en parfaite adéquation avec les estimations qui avaient pu en être faites au moyen des études de spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS) <sup>[15][16][17]</sup> pratiquées sur cette famille de composés, ce qui *a posteriori* souligne la qualité de ces anciennes études.

Les volumes moyens des sphères de coordination obtenus dans ces composés polymériques 1D sont en total accord avec ceux déterminés pour les matériaux moléculaires [références 2004] et ce tant dans les états HS que BS. La contraction-dilatation du polyèdre est bien de  $\approx 3\text{Å}^3$  ( $\approx 25\%$ ) aussi dans ce type de matériau 1D. **L'amplitude de la respiration du matériau à l'échelle du polyèdre de coordination semble donc indépendante de la dimensionnalité du matériau.**

La distorsion des sphères de coordination de ces composés, estimée à travers le paramètre sigma <sup>[2][8]</sup>, se révèle très faible, et ce, quel que soit l'état de spin. Ainsi, de ce point de vue, **la sphère de coordination des matériaux  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x$  peut être décrite comme un octaèdre quasi-parfait quel que soit l'état de spin.** Là encore, ce résultat apparaît cohérent avec les estimations précédemment obtenues, au moyen d'études de diffusion des rayons X au petit angle (WAXS) <sup>[18]</sup> pratiquées sur cette famille de composés. Il en va de même avec les études structurales faites sur la famille de composés analogues

$[\text{Cu}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  <sup>[25]</sup>. Par ailleurs, la distorsion du polyèdre de coordination étant connue pour être liée à un effet LIESST, plus la distorsion est forte plus T(LIESST) est élevé <sup>[4][5]</sup>, l'absence de distorsion de la sphère de coordination est en bon accord avec le comportement de cette famille de complexes polymériques connue pour ne pas présenter d'effet LIESST.

Par ailleurs, les investigations structurales par diffraction des rayons X sur poudre sur les six autres composés étudiés ont permis de confirmer les caractéristiques de la sphère de coordination dans ce type de matériaux. En effet, la qualité des affinements structuraux réalisés a conduit à valider *a posteriori* certaines hypothèses structurales. En particulier, les valeurs des distances Fe-N et l'absence de distorsion de la sphère de coordination sont ainsi confirmées. Les conclusions émises sur la base d'investigations structurales sur monocristal peuvent donc s'appliquer à l'ensemble de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Ainsi cette famille de matériaux polymérique 1D adopte un comportement classique, i.e. conforme à ce qui est connu dans les matériaux moléculaires, pour ce qui concerne les valeurs et variations des distances Fe-N et les volumes des sphères de coordination. En revanche, cette famille présente une caractéristique particulière : **l'absence de distorsion de la sphère de coordination quelque soit l'état de spin.**

### III.1.2. Distances intra-chaîne et le paramètre $d_{\text{intra}}$ .

Dans l'ensemble des composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  étudiés au cours de ces travaux, le plus petit des paramètres de maille (de l'ordre de 7.3-7.9 Å) correspond toujours au double de la distance intra-chaînes entre deux atomes de fer consécutifs, i.e.  $2 \times d_{(\text{Fe}-(\text{N}=\text{N})-\text{Fe})}$  (**Tableau V.10**). Cette particularité, conséquence probable de la haute symétrie interne des chaînes, permet d'accéder de façon simple à **la distance Fe-Fe la plus courte au sein des chaînes** caractéristique de l'interaction intra-chaîne des composés de cette famille (**Tableau V.12**), on notera  $d_{\text{intra}} = d_{\text{Fe}-(\text{N}=\text{N})-\text{Fe}} = (\text{plus petit paramètre de maille})/2$ . Notons aussi qu'en raison de la distorsion quasi-nulle de la sphère de coordination,  $d_{\text{intra}}$  reflète directement l'état de spin de ces composés.

**Ces résultats montrent que, pour un même état de spin,  $d_{\text{intra}}$  est très similaire d'un composé à l'autre.** En effet, dans l'état BS,  $d_{\text{intra}}$  varie seulement de 3,6622(2) Å ( $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ) à 3,686(1) Å ( $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) et dans l'état HS celle-ci varie de 3,8558(5) Å ( $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ ) à 3,906(4) Å ( $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ). Les différences constatées pour un même état de spin sont assez faibles et peuvent être imputables à des modifications très subtiles des distances Fe-N et/ou à la forme des ligands. De plus, il a déjà été montré que la distance Fe-Fe d'un même composé et dans un même état de spin pouvait être légèrement modifiée par une simple modification de l'environnement expérimental, comme la nature du gaz (**Chapitre II**), ou encore par des cycles thermiques (**Chapitre III**).

La variation de cette distance due à la TS,  $\Delta d_{\text{intra}}$ , permet de constater, de nouveau, la forte amplitude d'élongation/contraction des chaînes au passage de la transition de spin (**Tableau V.12**). D'ailleurs,  $\Delta d_{\text{intra}}$  apparaît très similaire d'un composé à l'autre, de l'ordre de 5%, et ce, malgré les différences de ligand et/ou d'anions.

Au final, **cette distance d'interaction intra-chaîne étant très similaire d'un composé à l'autre, elle constitue une propriété caractéristique de l'architecture de ces matériaux polymériques 1D.** En revanche, justement du fait de cette proximité de valeur d'un composé



à l'autre, elle ne peut être liée aux différences de caractéristiques des propriétés de transition de spin. A titre d'exemple, bien que  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  présentent un comportement de transition de spin très différent. Leurs distances  $d_{\text{intra}}$  dans l'état BS et HS apparaissent très proches.

Composés	Etat de spin	Température (K)	$d_{\text{intra}}$ (Å)	$\Delta d_{\text{intra}}$ (%)
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	BS	300	3,6748(4)	6
	HS	420	3,9046(4)	
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	HS	300	3,905(1)	-
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$	BS	120	3,6684(4)	5
	HS	340	3,8558(5)	
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	BS	150	3,678(2)	5
	HS	300	3,8633(2)	
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]A$	BS/HS	100	3,7380(5)	4
	HS	300	3,8849(4)	
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$	BS	300	3,6679(5)	6
	BS	300	3,6622(2)	
	HS	370	3,906(4)	
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$	BS	300	3,6736(5)	-
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	BS	300	3,6849(6)	-
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	BS	300	3,686(1)	-

**Tableau V.12** : Distance intra-chaîne Fe-Fe la plus courte,  $d_{\text{intra}} = d_{(\text{Fe}-(\text{N}=\text{N})-\text{Fe})}$ , et sa variation entre états BS et HS,  $\Delta d_{\text{intra}}$  exprimée en %, de composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$

### III.1.3. Distances inter-chaînes et le paramètre $d_{\text{inter}}$

Des interactions plus ou moins fortes entre les chaînes de  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]_n$  ont pu être mises en évidence dans tous les composés étudiés. Ces interactions assurent la cohésion cristalline de ces matériaux. Il a ainsi été constaté l'existence d'**interactions directes** entre les chaînes mais aussi d'**interactions indirectes** *via* le ou les site(s) anionique(s) ainsi qu'éventuellement *via* les solvants. L'ensemble de ces interactions inter-chaînes joue, très probablement, un rôle clef dans les propriétés de transition de spin de ces composés, comme les interactions inter-moléculaires contrôlent en partie la coopérativité dans les matériaux moléculaires <sup>[2][8]</sup>. Il serait donc très intéressant de pouvoir confronter les interactions inter-chaînes existant dans les différents composés de cette famille aux propriétés de TS. Néanmoins, les fortes disparités tant dans les empilements cristallins que dans la nature des anions ou encore dans celle des ligands prohibent une comparaison simple et directe. Aussi, dans un but comparatif, nous utiliserons ci-après la simple distance entre les axes des chaînes. La distance entre axes des chaînes voisines présente l'avantage, à l'instar de la distance d'interaction intra-chaîne, de pouvoir être déduite directement des paramètres de maille. Cependant, pour certains composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , la distance entre

chaînes voisines peut être différente selon les directions de l'espace. Aussi, dans le but de faciliter la comparaison entre ces différents composés, il sera ici fait appel à **la moyenne des distances d'une chaîne avec ses six premières voisines, notée  $d_{\text{inter}}$** . Ce choix découle de la symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale des arrangements cristallins des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Les valeurs de  $d_{\text{inter}}$  et de sa variation,  $\Delta d_{\text{inter}}$ , ainsi obtenues, sont présentées en **Tableau V.13**.

Composés et type d'échantillon	Etat de spin	Température (K)	$d_{\text{inter}}$ (Å)	$\Delta d_{\text{inter}}$ (%)
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)](BF <sub>4</sub> )	BS	300	9,6083(5)	+2,4
	HS	420	9,8441(4)	
[Fe(Htrz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	HS	300	11,206(2)	-
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> )(SiF <sub>6</sub> ) <sub>0,5</sub>	BS	120	11,1072(9)	+1,2
	HS	340	11,2391(10)	
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	BS	150	11,175(5)	+1,4
	HS	300	11,3414(4)	
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]A	BS/HS	100	10,2320(6)	+1,2
	HS	300	10,3608(6)	
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	BS	300	11,746(2)	-
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BS	300	11,1113(5)	-2,6
	HS	370	10,83(2)	
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>1,7</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>0,3</sub>	BS	300	11,106(2)	-
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	BS	300	11,244(2)	-
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	BS	300	11,347(2)	-

**Tableau V.13** : Distances moyennes entre les axes des chaînes voisines,  $d_{\text{inter}}$ , et leurs évolutions de BS à HS,  $\Delta d_{\text{inter}}$ , exprimée en % pour les composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  étudiés dans ce travail.

Une confrontation des valeurs de  $d_{\text{inter}}$  permet rapidement, de constater qu'*a priori*, **il n'existe aucun lien entre températures de transition de spin et distances entre chaînes voisines**. Ceci peut, par exemple, être illustré par les deux composés présentant les  $d_{\text{inter}}$  les plus courtes, ([Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>) et [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]A). En effet, malgré cette proximité de  $d_{\text{inter}}$ , le premier présente une TS avec large hystérèse tandis que le second présente une conversion de spin graduelle.

Néanmoins, malgré l'absence de corrélation directe entre  $d_{\text{inter}}$  et les températures de TS, l'analyse des distances entre chaînes voisines de ces différents composés permet l'obtention d'informations intéressantes. Tout d'abord et en première approche, les valeurs de  $d_{\text{inter}}$  **apparaissent du même ordre de grandeur** pour tous les composés, dans le domaine [9,6 – 11,7 Å]. Ce domaine de distances doit donc **correspondre aux distances permettant une cohésion cristalline** et donc l'obtention de matériaux cristallins pour ces composés polymériques 1D. Une analyse plus fine, au cas par cas, permet de comprendre les différences observées au sein de ce domaine de distances d'un composé à l'autre.

Tout d'abord, il apparaît que le [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>) soit le composé présentant, dans les états BS et HS, les distances entre chaînes voisines les plus courtes. Ce résultat apparaît

logique en raison non seulement de la nature des ligands (Htrz et trz<sup>-</sup>) plus petit que des NH<sub>2</sub>trz, par exemple, mais également des interactions fortes existant entre eux (liaisons hydrogène). Le deuxième composé au classement des distances entre chaînes voisines les plus courtes est le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$ . Ce résultat apparaît également très logique. En effet le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$  comme le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  ne présente qu'un seul site anionique par complexe de fer. De ce fait, l'encombrement étant minimisé entre les chaînes, celles-ci se positionnent de façon plus proche les unes des autres au sein de l'arrangement cristallin. **La distance inter-chaînes dépend donc de la nature du ligand et de la stœchiométrie anion/cation.**

L'influence d'une **substitution anionique** sur les distances entre chaînes voisines peut être abordée *via*  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$ . Pour ces deux composés,  **$d_{\text{inter}}$  est quasi-identique**, et ce, malgré l'insertion d'un anion plus volumineux en proportion significative (15%). Ces deux composés présentent des températures et largeur d'hystérèse différentes. Elles ne sont donc pas liées aux distances inter-chaînes mais probablement plutôt à l'augmentation des contraintes internes à la structure cristalline dues à un anion plus volumineux. L'obtention d'un composé cristallisé avec un plus fort taux de substitution serait intéressant pour aller plus loin dans cette étude. Un autre exemple de substitution anionique est celui de  $\text{BF}_4$  par  $\text{SiF}_6$  dans  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ . Dans ce cas ci, il peut être constaté une faible diminution des distances entre chaînes voisines lors de la substitution d'anions peu volumineux ( $\text{BF}_4^-$ ) par des anions plus volumineux ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) ( $\approx -0,1 \text{ \AA}$ ). Ce résultat, qui pourrait sembler contradictoire, trouve sa logique dans la charge des anions  $\text{SiF}_6^{2-}$ . En effet, celle-ci, plus importante que les anions  $\text{BF}_4^-$ , a pour conséquence de diminuer le nombre de sites anioniques occupés et ainsi de permettre aux chaînes de se situer plus proches les unes des autres.

Par ailleurs, le taux d'hydratation doit influencer la distance inter-chaînes,  **$d_{\text{inter}}$** . Pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  celle-ci est d'environ 5% plus longue dans le composé hydraté (**Tableau V.13**). Notons que l'amplitude de cette différence est comparable à la variation HS-BS le long de l'axe des chaînes ce qui souligne que **le taux d'hydratation a une incidence très importante sur la distance entre chaînes voisines.**

Pour certains des composés présentés dans cette étude le taux d'hydratation n'a pas pu être déterminé. C'est le cas pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Pour les deux premiers de ces composés, les distances entre chaînes voisines apparaissent supérieures à celles du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  et du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  bien que ces composés possèdent des anions de plus gros volumes. Aussi, l'hypothèse d'un taux d'hydratation assez élevé pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , apparaît fort probable. Le même type de constat peut être fait pour le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , non plus en raison du volume anionique mais en raison de la plus petite dimension du ligand (Htrz).

Enfin, intéressons-nous aux variations des distances entre chaînes voisines entre états BS et HS,  **$\Delta d_{\text{inter}}$** . Notons tout d'abord que pour tous les composés  **$d_{\text{inter}}$**  varie ce qui montre que même dans ces composés polymériques 1D toutes les directions sont affectées par la contraction-dilatation due à la TS. Notons aussi que, pour tous les composés, l'amplitude de  **$\Delta d_{\text{inter}}$**  est très inférieure à celle de  **$\Delta d_{\text{intra}}$** , d'environ un facteur  $\approx 3$  (**Tableau V.12 et V.13**). Cette différence souligne le **caractère fortement anisotrope de la « respiration » de l'arrangement cristallin** dans ces matériaux polymériques. Pour les composés étudiés, trois comportements peuvent être décrits. Le premier affecte le plus grand nombre et correspond

à une faible augmentation (environ 1%) de  $d_{\text{inter}}$  lors du passage de l'état BS à HS. Le second, qui affecte  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  correspond à une amplitude d'élongation de la distance entre chaînes voisines particulièrement élevée (2,4%). Cette particularité peut être attribuée à un ensemble d'interactions fixant solidement les chaînes entre elles (**Chapitre III**). Le troisième comportement, montré par  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ , correspond, au contraire, à une diminution de  $d_{\text{inter}}$  entre les états BS et HS. Cette particularité peut être associée à une réorganisation structurale correspondant à un glissement des chaînes lors du passage de l'état BS à HS (**Chapitre IV**). L'universalité ou le caractère atypique de ces trois comportements ne pourra être apprécié que lorsqu'un plus grand nombre de matériaux de cette famille aura été étudié.

### III.1.4. Volume de maille et densité

Une autre façon de rendre compte des interactions entre centres métalliques dans cette famille de composés est le volume occupé par un motif de répétition du polymère  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]_n$  (Volume de maille)/Z). Ce volume résulte, en effet, de la combinaison des paramètres  $d_{\text{intra}}$  et  $d_{\text{inter}}$ . De plus, il permet d'obtenir la densité des composés dont la formule générale a pu être établie. Le **Tableau V.14** résume ici le volume, précédemment défini, et la variation de volume autour de la transition de spin ainsi que les densités des différents composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  étudiés.

Composés	Etat de spin	T° (K)	Volume / Z (Å <sup>3</sup> )	ΔV (%)	Densité
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)](BF <sub>4</sub> )	BS	300	293,1(1)	10	1,977
	HS	420	327,3(1)		1,770
[Fe(Htrz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	HS	300	424,7(5)	-	1,703*
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> )(SiF <sub>6</sub> ) <sub>0,5</sub>	BS	120	391,9(2)	7	1,974
	HS	340	421,8(2)		1,834
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	BS	150	397,7(2)	7	2,012
	HS	300	430,34(9)		1,859
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]A	BS/HS	100	338,91(7)	6	?
	HS	300	361,16(7)		?
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	BS	300	424,21(14)		1,833
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BS	300	391,6(1)	<1	1,833
	HS	370	393,9(16)		1,822
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>1,7</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>0,3</sub>	BS	300	392,4(3)	-	1,860
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	BS	300	403,5(4)	-	1,560*
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	BS	300	410,9(6)	-	1,891*

**Tableau V.14** : Volume par motif de répétition, variation volumique et densité de composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
(\* : Densités pour n=0)

Ces résultats permettent d'apprécier la forte variation volumique entre états BS et HS qui peut aller jusqu'à 10% alors que, en règle générale, pour les matériaux moléculaires, la variation volumique autour de la TS n'excède pas 5% [2]. Ensuite, cela met en évidence une nouvelle particularité de ces composés. En effet ceux-ci présentent des densités particulièrement élevées, allant de 1,7 à 2,0 selon les composés et l'état de spin. Rappelons que dans le même temps la plupart des complexes moléculaires connus présentent des densités de l'ordre de 1,2-1,4. Cependant, il apparaît encore une fois difficile d'établir un lien entre ces caractéristiques et les propriétés de transition de spin.

#### IV. Conclusion sur cette base de données structurales

Au cours de ce chapitre, il a été possible d'obtenir des informations structurales sur six nouveaux composés de la famille  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  –  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]A$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – et ce avec divers degrés de précision et de profondeurs d'analyse en raison de la diversité des qualités cristallines.

Ces six composés viennent s'ajouter à ceux étudiés, de façon beaucoup plus fine, dans les **chapitres II-IV** pour former une première base de données structurales. Celle-ci a permis de mettre en évidence certaines des **caractéristiques structurales communes** des composés à TS de type  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ceux-ci:

- cristallisent sous forme de **polymères 1D constitués de chaînes de  $\text{Fe}(\text{Rtrz})_3$  parallèles** les unes aux autres et séparées par des réseaux d'anions et éventuellement d'eau.
- cristallisent dans une **large gamme de symétrie** avec une prédominance pour des réseaux hexagonaux ou pseudo-hexagonaux.
- présentent une grande **proximité de paramètres de maille**. Notamment l'un des paramètres – autour de 7- 8 Å – indique et caractérise toujours **l'axe des chaînes** et donne indirectement **l'état de spin**. Les deux autres paramètres de maille reflètent les distances **inter-chaînes**. Deux nouveaux outils de description permettant de caractériser le lien entre paramètres de maille et propriétés de l'arrangement cristallin ont été ainsi définis et nommés  $d_{\text{intra}}$  et  $d_{\text{inter}}$  respectivement.
- sont bâtis sur des **polyèdres de coordination  $\text{FeN}_6$  peu ou pas distordus**, indépendamment de l'état de spin. Cette caractéristique les distingue de la majorité des complexes moléculaires à TS.
- offrent une cohésion cristalline assurée par des **interactions inter-chaînes** directes et véhiculées par les anions et solvants.
- ont des **densités cristallines élevées** et significativement supérieures à celles des matériaux à base de complexes moléculaires à TS – de l'ordre de 1,7-2,0  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour les polymères de coordination contre 1,2-1,4  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour les complexes moléculaires connus. Notons que les densités sont plus élevées en BS qu'en HS dans tous les matériaux.

- présentent **une amplitude de respiration des polyèdres de coordination  $\text{FeN}_6$  identique à celle obtenue dans les complexes moléculaires ( $\approx 25\%$ )**.
- présentent un **mouvement relatif des chaînes lors de la TS**, de nature et d'ampleur cependant variables (rotation et/ou translation).
- présentent une **amplitude de respiration de l'arrangement cristallin très supérieure à celle rencontrée dans les complexes moléculaires (jusqu'à 10%)**. Cette respiration du réseau apparaît aussi très **anisotrope** et majoritairement commandée par la contraction de l'axe des chaînes, toujours de l'ordre de 6%.

En parallèle quelques disparités peuvent aussi être mises en évidence. En effet, sont **très variables d'un composé à l'autre** :

- les distances inter-chaînes.
- la respiration de l'espace inter-chaînes à la TS, allant d'une dilatation de 2,4% jusqu'à une contraction de 2,6% lors du passage de l'état BS à HS.
- les qualités cristallines initiales.
- l'influence des cycles thermiques sur la cristallinité (amélioration ou dégradation).

Cette base de données structurales, encore modeste, n'a cependant pas permis de dégager les facteurs structuraux influant sur les caractéristiques de transition de spin au sein de cette famille. Néanmoins, il s'agit là d'une première pierre posée pour la compréhension des relations structure-propriétés dans les composés polymériques 1D à TS formés à partir de  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]_x$ .

## V. Références

- [1] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, 46, C34
- [2] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 97.
- [3] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2546–2551
- [4] S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6795-6802
- [5] M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard and D. Chasseau, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2005**, 61, 25
- [6] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2550–2559
- [7] C. Boilleau, N. Suaud, and N. Guihéry, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137, 224304
- [8] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4119–4142
- [9] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1990**, 16, 654
- [10] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Advanced Materials*, **1992**, 4, 718
- [11] V. A. Varnek, L. G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.*, **1995**, 36, 104
- [12] O. Kahn, *Science*, **1998**, 279, 44
- [13] C. Etrillard, Synthèse de nanoparticules à transition de spin et études des propriétés Application en électronique moléculaire, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, **2011**
- [14] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, *J. Appl. Cryst.*, **2002**, 35, 734-743
- [15] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, and O. Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1833-1842
- [16] A. Michalowicz, J. Moscovici, J. Charton, F. Sandid, F. Benamrane and Y. Garcia, *J. Synchrotron Rad.*, **2001**, 8, 701-703
- [17] S. B. Erenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova, L. N. Mazalov, *J. Synchrotron Rad.*, **1999**, 6, 576-578
- [18] M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 980-985
- [19] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, 2, 65-71
- [20] N. Daro, Polymères de Fe(II) à transition de spin à base de triazole : synthèse, étude des propriétés et nouvelles potentialités, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, **2013**
- [21] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, 12, 207
- [22] 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
- [23] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1990**, 16, 654.
- [24] J. Kröber, J.-P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mat.*, **1994**, 6, 1404.
- [25] M. M. Dîrtu, C. Neuhausen, A. D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, and Y. Garcia, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5723–5736
- [26] M. Buron-Le Cointe, J. Hébert, C. Baldé, N. Moisan, L. Toupet, P. Guionneau, J.-F. Létard, E. Freysz, H. Cailleau, E. Collet, *Phys. Rev. B*, **2012**, 85, 064114.

---

## Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été consacré à l'étude des propriétés structurales des matériaux polymériques 1D à transition de spin de type  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , et ce, à différentes échelles.

Le premier chapitre a ainsi été consacré à la présentation du phénomène de transition de spin et des mécanismes qui y sont associés. Le second chapitre a, quant à lui, été consacré à la première étude structurale complète et fiable d'un composé de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$ , à partir d'un échantillon monocristallin. Ce travail a permis non seulement une description des structures cristallines de ces matériaux polymériques à TS mais aussi un suivi de l'évolution des propriétés structurales tout au long de la TS. Le troisième chapitre a pu être consacré à une seconde étude structurale complète et fiable mais, cette fois-ci, à partir d'échantillons polycristallins (poudre). Cette étude, menée sur le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , a permis de démontrer la pertinence des investigations structurales sur poudre pour les composés de cette famille, notamment pour l'étude de ces matériaux à toutes les échelles (structurales et microstructurales). En effet, au-delà des structures cristallines, les morphologies des domaines cohérents et leurs évolutions en fonction des conditions extérieures ont pu être déterminées. Le quatrième chapitre a, pour sa part, été consacré à l'étude du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  à partir d'échantillons tant monocristallin que polycristallin. Ce travail a pu mettre en relation le polymorphisme de ce composé et ses propriétés de transition de spin. Enfin, le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit a été consacré à la construction d'une base de données structurales sur les composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Celle-ci a fait ressortir tant des caractéristiques communes que des différences notables entre les différents composés étudiés. Nous référons le lecteur aux conclusions des chapitres II à V pour les bilans particuliers de ces études.

De façon générale, il ressort de ce travail que les structures cristallines de ce type de composés sont désormais accessibles que ce soit par des études sur échantillons monocristallins ou polycristallins (poudre). En effet, l'expérience accumulée au fil des ans a permis d'aboutir à la synthèse de composés sous la forme d'échantillons soit monocristallins, soit polycristallins avec une qualité suffisante pour permettre une résolution structurale. Mettons ici l'accent sur les investigations structurales par diffraction des rayons X sur poudre. En effet, cette méthode d'investigation est relativement nouvelle dans le monde des matériaux moléculaires à transition de spin où les investigations structurales par diffraction des rayons X sur monocristaux sont largement prédominantes. Notre travail souligne la pertinence de la diffraction des rayons X sur poudre pour les investigations structurales de matériaux moléculaires à TS. En outre, cette méthode présente un certain nombre d'avantages comme la plus grande facilité de préparation des échantillons, la vitesse de mesure, l'accès aux données micro-structurales (taille de domaine cohérent et micro-contraintes) ou encore l'étude de l'ordre local d'une structure à travers les analyses PDF. Ainsi, au-delà d'offrir pour la première fois une description structurale des matériaux polymériques à TS de type  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ce travail de thèse représente une avancée dans le domaine des matériaux à transition de spin par l'utilisation des potentialités de la diffraction sur échantillons polycristallins. Cette dernière nous a permis, notamment,



d'aborder des problématiques plus proches des préoccupations de mise en forme des matériaux pour les applications ; citons par exemple la fatigabilité (chap. III et IV), les évolutions temporelles (chap. III) ou les conditions extérieures (chap. III et IV).

Dans le cadre global de la compréhension des matériaux polymériques à transition de spin, la poursuite des investigations structurales menées au cours de ces travaux pourraient permettre de mieux comprendre les mécanismes de transition de spin inhérents à cette famille de matériaux. Notamment, en y incluant les structures cristallines d'un plus grand nombre de composés mais aussi en généralisant la collecte d'informations micro-structurales (taille de domaine cohérent et micro-contraintes) à l'ensemble de ces composés. Enfin, des investigations concernant le comportement structural des matériaux soumis à différentes contraintes (pression, humidité, traitement thermique, fatigabilité) devront être explorées de façon plus systématique. Bien évidemment, le présent travail ayant permis de faire sauter le verrou que constituait le manque d'informations structurales sur ces matériaux, de nombreuses portes se sont ainsi ouvertes, telles que les mesures des propriétés optiques ou les modélisations des propriétés sous contraintes par exemple, mais il est fort probable aussi que de nombreux résultats présents dans la littérature devraient être réexaminés à la lueur des résultats obtenus dans ce travail de thèse.

## Annexes

## Annexe 1 : Analyses par diffraction des rayons X

## Diffraction des Rayons X sur monocristaux :

Les structures cristallines ont été déterminées par la méthode directe et les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELX-97<sup>[1]</sup> dans l'environnement WINGX<sup>[2]</sup>.

## Diffraction des Rayons X sur poudres :

L'exploitation des diffractogrammes de poudres a été réalisée dans l'environnement Fullprof<sup>[3]</sup>. Les positions des pics de Bragg ont été déterminées manuellement à l'aide du logiciel WinPLOTR<sup>[4]</sup>. Les solutions de paramètres de maille et de groupe d'espace permettant une indexation des pics de Bragg ont été obtenues, à l'aide des logiciels DICVOL06<sup>[5]</sup> et CheckGroup<sup>[4]</sup> respectivement.

Afin de pouvoir parvenir à la détermination des structures cristallines, il a fallu avoir recours à la description des molécules en blocs rigides. Ce type de description permet de définir une molécule par une série de coordonnées internes et par six paramètres additionnels (trois paramètres de position et trois paramètres d'orientation). Les coordonnées internes des blocs rigides ont été définies par des Z-matrices. Une molécule peut ainsi être définie par les longueurs et angles de ses liaisons chimiques.

Dans le cas où aucune hypothèse structurale préalable n'existait, le logiciel FOX a été employé<sup>[6]</sup>. L'obtention d'hypothèses structurales à partir du calcul de solutions aléatoires a été effectuée à l'aide de l'algorithme : "Parallel Tempering".

Sur la base d'hypothèses structurales, des affinements structuraux selon la méthode Rietveld<sup>[7]</sup> ont été menés pour parvenir aux structures cristallines finales.

Dans le cas où la qualité des diffractogrammes de poudre ne permettaient pas d'affinements structuraux, de simples affinements de profil selon la méthode Le Bail<sup>[8]</sup> ont été menés.

La méthode Rietveld permet une analyse quantitative d'un échantillon de poudre. La fraction massique d'une phase cristalline "i" peut ainsi être reliée au facteur d'échelle de cette phase :

$$W_i = \frac{S_i Z_i M_i V_i}{\tau_i N K_m}$$

Avec pour une phase "i" :  $W_i$  la fraction massique,  $S_i$  le facteur d'échelle,  $Z_i$  la multiplicité,  $M_i$  la masse molaire  $\tau_i$  : facteur de contraste de Brindley et  $V_i$  : volume de la maille ; et où  $N$  est le nombre d'Avogadro et  $K_m$  une constante caractéristique du diffractogramme.

Dans le cas où toutes les phases présentes dans un échantillon sont bien cristallisées, que leurs structures respectives sont connues et leurs absorptions linéaires égales on a :

$$W_i = \frac{S_i Z_i M_i V_i}{\sum_{j=1}^n S_j Z_j M_j V_j}$$

Il est alors possible de déterminer la fraction massique de toutes les phases en présence.

Sur la base d'un affinement Rietveld ou Le Bail, il est possible de procéder à une analyse microstructurale (analyse des tailles de domaines cohérents et micro-contraintes), et ce, sur la base de l'élargissement des pics de Bragg.

La forme des pics de diffraction est modélisée à l'aide de la fonction pseudo-voigt (combinaison de fonctions Gaussienne et Lorentzienne) de Thompson-Cox-Hastings<sup>[9]</sup> (fonction n°7 de fullprof). Celle-ci est, en effet, adaptée à l'analyse des tailles de cristallites et micro-contraintes.

Afin de distinguer l'élargissement des pics de Bragg dû à l'échantillon et l'élargissement venant des conditions expérimentales, un fichier de résolution instrumentale, préalablement préparé à l'aide du diffractogramme d'un composé supposé très bien cristallisé, est utilisé dans le logiciel Fullprof.

L'hypothèse, couramment admise, d'un élargissement Gaussien ayant uniquement pour origine les micro-contraintes et d'un élargissement Lorentzien ayant uniquement pour origine la taille de domaines cohérents, est alors utilisée<sup>[10]</sup>.

La taille apparente moyenne des cristallites  $\langle L \rangle$  est alors donnée par la loi de Scherrer :

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta_l \cos \theta}$$

Où  $\beta_l$  est la composante lorentzienne de la largeur intégrale.

La valeur moyenne des micro-contraintes  $\langle \varepsilon \rangle$  est, elle, donnée par :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_g}{4 \tan \theta}$$

Où  $\beta_g$  est la composante gaussienne de la largeur intégrale.

Dans les cas où les paramètres microstructuraux sont anisotropes l'emploi d'un modèle utilisant les harmoniques sphériques a été fait en affinant les paramètres correspondant au groupe d'espace du matériau. La morphologie des domaines et des micro-contraintes a alors été visualisée à l'aide du logiciel GFourier<sup>[4]</sup>.

- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112-122
- [2] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837-838.
- [3] J. Rodriguez-Carvajal, Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction, XVth congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, **1990**
- [4] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Proceedings of EPDIC 7*, **2000**, 118-123
- [5] D. Louër, A. Boulton, *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*, **2007**, 1(26), 191-196
- [6] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, *J. Appl. Cryst.*, **2002**, 35, 734-743
- [7] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **1969**, 2, 65-71
- [8] A. Le Bail, *Powder Diffr.*, **2005**, 20, 316-326
- [9] P. Thompson, D. E. Cox, J.B. Hastings, *J. Appl. Cryst.*, **1987**, 20, 79-83
- [10] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, **2012**, <http://hal.archives-ouvertes.fr/cel-00671294/>

## Annexe 2 : Paramètres structuraux

Pour chaque structure résolue dans ce manuscrit est donné un tableau contenant les coordonnées atomiques, exprimées en fraction de paramètre de maille ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ), le paramètre de déplacement atomique équivalent  $U_{eq}$ , et le taux d'occupation du site. Le cas échéant, un deuxième tableau contenant les paramètres de déplacement atomiques anisotropes  $U_{ij}$  de chaque atome, est donné.

1- Le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  dans l'état bas Spin à 120 K

Atome	x	y	z	$U_{eq}$	Occ
N9	0,9510(4)	0,3803(7)	0,75	0,111(4)	1
H9A	0,9746	0,3816	0,6462	0,133	0,5
H9B	0,9759	0,385	0,8538	0,133	0,5
F4	0,1519(6)	0,4177(5)	0,25	0,039(2)	0,5
F11	0,0546(8)	0,5349(10)	0,75	0,127(5)	0,5
F12	0,0625(11)	0,6385(7)	0,75	0,202(11)	0,5
B2	0,0066(12)	0,5661(14)	0,75	0,062(6)	0,5
F13	-0,0406(8)	0,5344(8)	0,613(2)	0,208(7)	0,5
F4B	0,1885(5)	0,4007(5)	0,25	0,0352(18)	0,5
B1	0,136(2)	0,320(3)	0,25	0,045(11)	0,5
Fe1	0	0	0,5	0,0136(3)	1
N1	0,06790(17)	0,09350(17)	0,6547(4)	0,0156(6)	1
N2	0,1547(3)	0,2135(3)	0,75	0,0199(10)	1
C1	0,1210(2)	0,1669(2)	0,6024(5)	0,0200(8)	1
H1	0,1336	0,1842	0,4795	0,024	1
N3	0,2145(3)	0,2948(3)	0,75	0,0331(13)	1
H3A	0,2335	0,3202	0,6461	0,04	0,5
H3B	0,2329	0,3204	0,8539	0,04	0,5
Fe2	0,6667	0,3333	0,49994(12)	0,0177(3)	1
N7	0,75804(18)	0,35085(19)	0,6559(4)	0,0203(7)	1
N4	0,68415(19)	0,25930(19)	0,3437(4)	0,0220(7)	1
N6	0,7203(3)	0,0997(3)	0,25	0,0277(12)	1
H6A	0,7218	0,0775	0,1463	0,033	0,5
H6B	0,7262	0,0803	0,3537	0,033	0,5
N5	0,7083(3)	0,1668(3)	0,25	0,0212(10)	1
N8	0,8732(3)	0,3706(4)	0,75	0,0446(15)	1
C2	0,6985(2)	0,2021(2)	0,3968(5)	0,0233(8)	1
H2	0,7015	0,1882	0,5197	0,028	1
C3	0,8283(3)	0,3628(3)	0,6033(6)	0,0353(11)	1
H3	0,8448	0,3655	0,4802	0,042	1
Si	0,1621(6)	0,3350(7)	0,25	0,0291(17)	0,5
F3	0,09105(15)	0,29423(15)	0,4092(3)	0,0371(7)	1
F2	0,1801(3)	0,2682(3)	0,25	0,0529(12)	1
F1	0,2321(3)	0,3781(3)	0,4139(6)	0,0361(12)	0,5

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
N9	0,038(4)	0,225(12)	0,087(6)	0	0	0,079(7)
F4	0,064(6)	0,035(5)	0,022(4)	0	0	0,027(5)
F11	0,071(8)	0,137(13)	0,181(15)	0	0	0,056(9)
F12	0,166(17)	0,031(7)	0,39(3)	0	0	0,033(9)
B2	0,033(10)	0,073(15)	0,076(14)	0	0	0,025(11)
F13	0,149(11)	0,163(11)	0,226(14)	0,032(11)	-0,129(11)	0,014(8)
F4B	0,038(5)	0,014(4)	0,049(5)	0	0	0,009(4)
B1	0,05(2)	0,06(2)	0,044(14)	0	0	0,036(19)
Fe1	0,0154(4)	0,0154(4)	0,0098(6)	0	0	0,0077(2)
N1	0,0190(16)	0,0180(15)	0,0107(13)	0,0010(12)	-0,0002(12)	0,0099(13)
N2	0,022(2)	0,013(2)	0,019(2)	0	0	0,0044(19)
C1	0,024(2)	0,0198(19)	0,0167(18)	-0,0006(16)	-0,0008(16)	0,0109(16)
N3	0,042(3)	0,014(2)	0,024(3)	0	0	0,000(2)
Fe2	0,0190(3)	0,0190(3)	0,0152(5)	0	0	0,00950(17)
N7	0,0194(16)	0,0237(17)	0,0185(15)	-0,0014(13)	0,0002(13)	0,0114(14)
N4	0,0232(17)	0,0229(16)	0,0192(15)	0,0004(14)	-0,0012(14)	0,0110(14)
N6	0,036(3)	0,024(3)	0,028(3)	0	0	0,019(2)
N5	0,022(2)	0,020(2)	0,021(2)	0	0	0,010(2)
N8	0,032(3)	0,080(5)	0,030(3)	0	0	0,034(3)
C2	0,030(2)	0,026(2)	0,0164(18)	0,0000(16)	-0,0030(16)	0,0159(18)
C3	0,027(2)	0,051(3)	0,028(2)	0,000(2)	0,0042(19)	0,020(2)
Si	0,044(5)	0,026(3)	0,016(2)	0	0	0,017(4)
F3	0,0407(15)	0,0323(14)	0,0268(13)	0,0011(12)	0,0054(12)	0,0097(12)
F2	0,060(3)	0,076(3)	0,026(2)	0	0	0,037(3)
F1	0,052(3)	0,032(3)	0,017(3)	0,000(2)	-0,002(2)	0,016(3)

2- Le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$  dans l'état haut Spin à 340 K

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Occ
N9	0,9579(5)	0,3848(10)	0,75	0,193(6)	1
H9A	0,9815	0,3882	0,6534	0,232	0,5
H9B	0,9815	0,3884	0,8466	0,232	0,5
F4	0,1735(14)	0,4234(13)	0,25	0,104(6)	0,5
F11	0,0481(12)	0,5269(12)	0,75	0,254(12)	0,5
F12	0,0658(12)	0,6309(9)	0,75	0,228(10)	0,5
B2	0,007(2)	0,560(2)	0,75	0,122(9)	0,5
F13	-0,0336(9)	0,5451(13)	0,622(2)	0,311(11)	0,5
F4B	0,1919(12)	0,4027(12)	0,25	0,131(8)	0,5
B1	0,137(2)	0,318(2)	0,25	0,08	0,5
F2B	0,157(2)	0,2460(17)	0,25	0,144(13)	0,5
Fe1	0	0	0,5	0,0374(4)	1
N1	0,0751(2)	0,1034(2)	0,6602(4)	0,0440(8)	1
N2	0,1618(3)	0,2199(3)	0,75	0,0492(13)	1
C1	0,1283(3)	0,1749(3)	0,6110(6)	0,0507(11)	1
H1	0,1408	0,1916	0,4966	0,061	1
N3	0,2227(4)	0,2995(3)	0,75	0,077(2)	1
H3A	0,2419	0,3236	0,6534	0,093	0,5
H3B	0,2408	0,3241	0,8466	0,093	0,5
Fe2	0,6667	0,3333	0,49985(13)	0,0507(4)	1
N7	0,7675(2)	0,3552(2)	0,6598(5)	0,0590(10)	1
N4	0,6873(2)	0,2532(2)	0,3394(5)	0,0582(10)	1
N6	0,7275(4)	0,0986(4)	0,25	0,076(2)	1
H6A	0,7302	0,0779	0,3465	0,091	0,5
H6B	0,7335	0,0801	0,1535	0,091	0,5
N5	0,7132(3)	0,1627(3)	0,25	0,0566(15)	1
N8	0,8798(4)	0,3731(6)	0,75	0,101(3)	1
C2	0,7027(3)	0,1974(3)	0,3868(7)	0,0661(13)	1
H2	0,7057	0,1841	0,5013	0,079	1
C3	0,8358(3)	0,3664(4)	0,6132(8)	0,0834(18)	1
H3	0,8521	0,3694	0,4987	0,1	1
Si	0,1677(4)	0,3354(4)	0,25	0,0694(17)	0,5
F3	0,0955(2)	0,3016(2)	0,4009(5)	0,1160(15)	1
F2	0,1823(15)	0,2772(16)	0,25	0,109(8)	0,5
F1	0,2363(5)	0,3669(4)	0,4050(8)	0,094(2)	0,5

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
N9	0,088(7)	0,372(19)	0,158(10)	0	0	0,143(10)
F4	0,159(17)	0,100(11)	0,065(8)	0	0	0,074(10)
F11	0,164(16)	0,167(17)	0,45(4)	0	0	0,093(15)
F12	0,230(19)	0,089(10)	0,33(3)	0	0	0,055(12)
F13	0,236(15)	0,45(3)	0,251(15)	-0,031(18)	-0,148(13)	0,175(17)
F4B	0,081(10)	0,088(15)	0,198(18)	0	0	0,023(10)
F2B	0,29(4)	0,098(17)	0,041(8)	0	0	0,091(19)
Fe1	0,0440(6)	0,0440(6)	0,0241(7)	0	0	0,0220(3)
N1	0,055(2)	0,050(2)	0,0265(16)	-0,0005(15)	0,0010(16)	0,0252(17)
N2	0,061(3)	0,044(3)	0,036(3)	0	0	0,021(3)
C1	0,065(3)	0,048(3)	0,035(2)	0,005(2)	0,004(2)	0,026(2)
N3	0,092(5)	0,042(3)	0,049(4)	0	0	-0,003(3)
Fe2	0,0538(5)	0,0538(5)	0,0443(7)	0	0	0,0269(2)
N7	0,056(2)	0,072(3)	0,050(2)	-0,0020(19)	0,0040(19)	0,033(2)
N4	0,075(3)	0,061(2)	0,047(2)	-0,004(2)	-0,002(2)	0,040(2)
N6	0,090(5)	0,060(4)	0,091(5)	0	0	0,047(4)
N5	0,058(3)	0,057(4)	0,059(4)	0	0	0,032(3)
N8	0,052(4)	0,160(8)	0,099(6)	0	0	0,059(5)
C2	0,091(4)	0,074(3)	0,045(3)	0,002(3)	-0,004(3)	0,050(3)
C3	0,058(3)	0,129(5)	0,068(4)	-0,002(4)	0,011(3)	0,050(4)
Si	0,096(4)	0,053(4)	0,042(2)	0	0	0,025(3)
F3	0,115(3)	0,118(3)	0,082(3)	0,006(2)	0,020(2)	0,034(2)
F2	0,122(12)	0,12(2)	0,091(12)	0	0	0,067(15)
F1	0,121(6)	0,090(5)	0,049(4)	-0,006(3)	-0,018(4)	0,036(4)



3- Le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  dans l'état bas Spin à 300 K

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Occ
Fe1	0,5	0	0	0,17073	1
N2	0,71464	0,25	0,06269	0,17073	1
N3	0,42158	0,25	-0,38052	0,17073	1
N4	0,36378	0,25	0,31783	0,17073	1
C5	0,66515	0,39080	0,04824	0,17073	1
C6	0,43966	0,39080	-0,29278	0,17073	1
C7	0,39519	0,39080	0,24454	0,17073	1
N8	0,59212	0,34382	0,02691	0,17073	1
N9	0,46634	0,34382	-0,16332	0,17073	1
N10	0,44153	0,34382	0,13641	0,17073	1
H11	0,68147	0,53448	0,05301	0,17073	1
H12	0,4337	0,53448	-0,32173	0,17073	1
H13	0,38483	0,53448	0,26872	0,17073	1
H14	0,77161	0,25	0,07933	0,17073	1
H15	0,40077	0,25	-0,48152	0,17073	1
B16	0,67819	0,25	0,48207	0,17073	1
F17	0,60001	0,25	0,49967	0,17073	1
F18	0,71308	0,25	0,61467	0,17073	1
F19	0,69983	0,40142	0,40697	0,17073	1

4- Le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  dans l'état haut Spin à 420 K

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Occ
Fe1	0,5	0	0	0,28826	1
N2	0,72452	0,25	0,02598	0,28826	1
N3	0,40004	0,25	-0,36871	0,28826	1
N4	0,37544	0,25	0,34273	0,28826	1
C5	0,67512	0,38252	0,02026	0,28826	1
C6	0,42203	0,38252	-0,28758	0,28826	1
C7	0,40285	0,38252	0,26731	0,28826	1
N8	0,60222	0,33830	0,01183	0,28826	1
N9	0,45449	0,33830	-0,16787	0,28826	1
N10	0,44329	0,33830	0,15604	0,28826	1
H11	0,69142	0,51774	0,02215	0,28826	1
H12	0,41478	0,51774	-0,31434	0,28826	1
H13	0,39381	0,51774	0,29219	0,28826	1
H14	0,78139	0,25	0,03256	0,28826	1
H15	0,37472	0,25	-0,46210	0,28826	1
B16	0,67266	0,25	0,45614	0,28826	1
F17	0,59619	0,25	0,48261	0,28826	1
F18	0,71179	0,25	0,57921	0,28826	1
F19	0,69133	0,39251	0,38137	0,28826	1

5- Le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans l'état bas spin à 293 K

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Occ
N2	0,1270(6)	0,3432(4)	0,9747(4)	0,0252(11)	1
N3	0,1424(7)	0,5666(4)	0,8858(4)	0,0247(12)	1
N6	0,1989(6)	0,5912(4)	1,1402(4)	0,0227(11)	1
N5	0,3869(6)	0,5943(4)	1,1381(4)	0,0217(11)	1
N4	0,3291(6)	0,5627(4)	0,8837(4)	0,0233(11)	1
C8	0,0805(8)	0,6206(5)	0,7993(5)	0,0290(14)	1
H8	-0,0412	0,6369	0,7817	0,035	1
C7	0,3706(9)	0,6119(5)	0,7926(5)	0,0293(14)	1
H7	0,4871	0,6192	0,7694	0,035	1
N7	0,1882(7)	0,1454(4)	0,9427(5)	0,0309(12)	1
C11	0,0549(8)	0,2218(5)	0,9523(5)	0,0296(14)	1
H11	-0,0711	0,1926	0,9443	0,036	1
N10	0,2017(8)	0,7075(6)	0,6386(5)	0,0406(14)	1
N8	0,1585(8)	0,0087(5)	0,9187(6)	0,0530(16)	1
C15	0,4733(9)	0,6688(5)	1,2427(5)	0,0309(14)	1
H15	0,6018	0,6876	1,2656	0,037	1
C14	0,1816(8)	0,6644(5)	1,2475(5)	0,0270(13)	1
H14	0,0696	0,6793	1,2742	0,032	1
N9	0,2185(7)	0,6494(5)	0,7391(4)	0,0302(12)	1
N11	0,3508(7)	0,7145(4)	1,3127(4)	0,0276(11)	1
N12	0,3842(8)	0,7978(5)	1,4330(5)	0,0468(15)	1
O1	0,5174(10)	0,8991(6)	0,8383(6)	0,087(2)	1
O2	0,6644(8)	1,0823(5)	0,8476(6)	0,0773(18)	1
N20	0,5658(8)	0,9814(5)	0,7856(6)	0,0500(15)	1
O3	0,5048(15)	0,9650(7)	0,6775(7)	0,125(3)	1
O6	0,2857(12)	0,3896(8)	0,5454(6)	0,104(2)	1
O4	0,3201(12)	0,3115(7)	0,3613(8)	0,100(3)	1
O5	0,2422(11)	0,4983(6)	0,4174(6)	0,101(3)	1
N21	0,2848(9)	0,4011(6)	0,4442(6)	0,0538(16)	1
O7	0,8733(9)	0,8402(6)	0,3444(6)	0,0839(19)	1
O8	0,9505(13)	0,9076(9)	0,6224(10)	0,140(4)	1
Fe2	0,5	0,5	1	0,0211(4)	1
N1	0,3171(7)	0,3447(4)	0,9780(4)	0,0258(11)	1
C9	0,3482(8)	0,2226(5)	0,9586(6)	0,0295(14)	1
H9	0,4641	0,195	0,9565	0,035	1
Fe1	0	0,5	1	0,0212(4)	1
H3	0,4216	0,8746	1,4254	0,08	1
H2	0,2164	0,641	0,5723	0,08	1
H1	0,1187	-0,022	0,8422	0,08	1
H5	0,4423	0,7633	1,4859	0,08	1

H6	0,0919	0,7282	0,6265	0,08	1
H4	0,2415	-0,0137	0,9671	0,08	1
H23	0,9438	0,9029	0,3995	0,15	1
H21	0,9395	0,8318	0,5637	0,15	1
H24	0,8801	0,7693	0,3714	0,15	1
H22	0,9969	0,8874	0,6885	0,15	1

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
N2	0,015(3)	0,031(2)	0,025(2)	0,0003(19)	0,002(2)	0,0017(18)
N3	0,014(3)	0,035(2)	0,024(2)	0,006(2)	0,006(2)	0,0014(18)
N6	0,013(3)	0,035(2)	0,020(2)	0,0043(19)	0,0057(19)	0,0040(18)
N5	0,010(3)	0,030(2)	0,023(2)	0,0046(18)	0,0038(18)	-0,0014(17)
N4	0,012(4)	0,033(2)	0,022(2)	0,0033(19)	0,003(2)	-0,0003(18)
C8	0,015(4)	0,041(3)	0,034(3)	0,012(3)	0,007(3)	0,008(2)
C7	0,022(4)	0,037(3)	0,030(3)	0,008(2)	0,011(3)	0,005(2)
N7	0,022(3)	0,028(2)	0,041(3)	0,006(2)	0,009(2)	0,002(2)
C11	0,015(4)	0,036(3)	0,036(3)	0,009(2)	0,004(3)	-0,001(2)
N10	0,036(4)	0,060(3)	0,032(3)	0,024(3)	0,006(3)	0,010(3)
N8	0,051(4)	0,026(3)	0,079(4)	0,010(3)	0,009(3)	0,002(2)
C15	0,021(4)	0,039(3)	0,033(3)	0,009(3)	0,006(3)	0,003(2)
C14	0,016(4)	0,040(3)	0,026(3)	0,007(2)	0,009(2)	0,003(2)
N9	0,027(3)	0,040(3)	0,028(3)	0,013(2)	0,009(2)	0,006(2)
N11	0,024(3)	0,035(2)	0,020(2)	-0,0010(19)	0,008(2)	0,000(2)
N12	0,055(4)	0,048(3)	0,025(3)	-0,008(2)	0,004(3)	-0,005(3)
O1	0,109(6)	0,072(4)	0,079(5)	0,022(4)	0,022(4)	-0,005(4)
O2	0,057(4)	0,056(3)	0,094(5)	-0,006(3)	-0,014(3)	-0,009(3)
N20	0,048(4)	0,041(3)	0,057(4)	0,006(3)	0,008(3)	0,003(3)
O3	0,208(10)	0,074(5)	0,071(5)	0,017(4)	-0,019(6)	-0,018(5)
O6	0,143(7)	0,108(6)	0,063(4)	0,034(4)	-0,001(4)	0,027(5)
O4	0,093(6)	0,085(5)	0,107(6)	-0,018(4)	0,057(5)	-0,008(4)
O5	0,160(7)	0,059(4)	0,067(4)	0,025(3)	-0,036(4)	-0,007(4)
N21	0,059(4)	0,056(4)	0,041(4)	0,010(3)	0,001(3)	-0,001(3)
O7	0,078(5)	0,084(4)	0,070(4)	-0,005(3)	-0,002(4)	0,002(3)
O8	0,129(7)	0,111(7)	0,173(10)	0,019(7)	0,032(7)	0,019(6)
Fe2	0,0147(8)	0,0275(6)	0,0205(7)	0,0043(4)	0,0041(5)	0,0022(4)
N1	0,022(4)	0,030(2)	0,024(2)	0,0043(19)	0,004(2)	0,0037(18)
C9	0,015(4)	0,036(3)	0,039(3)	0,009(3)	0,009(3)	0,007(2)
Fe1	0,0131(9)	0,0292(6)	0,0213(7)	0,0059(5)	0,0042(5)	0,0017(4)

6- Le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dans l'état haut spin à 393 K

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Occ
N2	0,117(7)	0,325(6)	0,966(4)	0,099(15)	1
N3	0,089(5)	0,567(4)	0,865(3)	0,061(11)	1
N6	0,263(5)	0,619(4)	1,176(4)	0,065(11)	1
N5	0,458(6)	0,622(5)	1,186(4)	0,067(11)	1
N4	0,288(6)	0,566(5)	0,864(4)	0,080(13)	1
C8	0,016(6)	0,602(5)	0,763(4)	0,057(13)	1
C7	0,289(7)	0,616(6)	0,773(5)	0,079(16)	1
N7	0,106(10)	0,101(9)	0,913(6)	0,16(3)	1
C11	-0,013(8)	0,189(8)	0,916(5)	0,096(18)	1
N10	0,102(6)	0,684(5)	0,591(4)	0,085(13)	1
N8	0,088(8)	-0,014(7)	0,850(5)	0,13(2)	1
C15	0,579(7)	0,711(6)	1,296(5)	0,073(15)	1
C14	0,294(9)	0,700(8)	1,292(6)	0,11(2)	1
N9	0,142(7)	0,640(6)	0,700(5)	0,106(16)	1
N11	0,471(7)	0,770(6)	1,379(5)	0,101(15)	1
N12	0,578(8)	0,873(7)	1,523(5)	0,132(18)	1
Fe2	0,5	0,5	1	0,082(4)	1
N1	0,298(6)	0,318(6)	0,964(4)	0,099(15)	1
C9	0,283(7)	0,188(7)	0,908(5)	0,074(16)	1
Fe1	0	0,5	1	0,078(4)	1

7- Le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dans l'état bas spin à 300 K

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Occ
Fe1	0	0	0	0,05884	1
Fe2	0	0	0,5	0,05884	1
N3	0,21525	0,06502	0,25	0,05884	1
C1	0,16863	0,05094	0,39707	0,05884	1
C2	0,16863	0,05096	0,10293	0,05884	1
N1	0,09521	0,02878	0,34588	0,05884	1
N2	0,09521	0,02875	0,15412	0,05884	1
H1	0,18578	0,05613	0,51757	0,05884	1
H2	0,18578	0,05614	-0,01757	0,05884	1
N4	0,29830	0,09011	0,25	0,05884	1
H3	0,32345	0,09771	0,35169	0,05884	1
H4	0,32346	0,09772	0,14831	0,05884	1
Fe3	0,33333	0,66666	0,87891	0,05884	1
Fe4	0,33333	0,66666	0,37892	0,05884	1
N7	0,37145	0,49738	0,12893	0,05884	1
C3	0,36320	0,53404	0,27600	0,05884	1
C4	0,36322	0,53406	-0,01814	0,05884	1
N5	0,35021	0,59180	0,22481	0,05884	1
N6	0,35019	0,59178	0,03305	0,05884	1
H5	0,36625	0,52056	0,39649	0,05884	1
H6	0,36626	0,52057	-0,13864	0,05884	1
N8	0,38617	0,43206	0,12893	0,05884	1
H7	0,39062	0,41228	0,23062	0,05884	1
H8	0,39063	0,41229	0,02724	0,05884	1
N11	0,16404	0,45926	0,62891	0,05884	1
C5	0,20071	0,50418	0,77598	0,05884	1
C6	0,20072	0,50418	0,48184	0,05884	1
N9	0,25846	0,57492	0,72479	0,05884	1
N10	0,25845	0,57493	0,53303	0,05884	1
H9	0,18723	0,48765	0,89647	0,05884	1
H10	0,18723	0,48765	0,36134	0,05884	1
N12	0,09872	0,37923	0,62891	0,05884	1
H11	0,07893	0,35500	0,73060	0,05884	1
H12	0,07894	0,35499	0,52722	0,05884	1
N13	0,67828	0,85294	0,23146	0,05884	1
O1	0,69005	0,92094	0,25127	0,05884	1
O2	0,72487	0,83422	0,29715	0,05884	1
O3	0,61990	0,80366	0,14594	0,05884	1
N14	0,01633	0,57983	0,67388	0,05884	1
O4	0,07123	0,56744	0,63950	0,05884	1
O5	-0,04112	0,53106	0,76267	0,05884	1
O6	0,01887	0,64097	0,61947	0,05884	1

8- Le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$  dans l'état haut spin à 300 K

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Occ
Fe1	0	0	0	0,0325(5)	1
N1	0,0449(4)	0,1894(4)	0,1608(4)	0,0373(9)	1
N2	0,0904(7)	0,4065(7)	0,25	0,0500(16)	1
C1	0,0728(6)	0,3223(6)	0,1123(7)	0,0487(13)	1
H1	0,0794	0,3532	-0,0014	0,058	1
N3	0,1153(11)	0,5519(8)	0,25	0,093(3)	1
H3A	0,1207	0,5959	0,1542	0,111	0,5
H3B	0,1253	0,5975	0,3458	0,111	0,5

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe1	0,0406(7)	0,0406(7)	0,0162(8)	0	0	0,0203(3)
N1	0,049(2)	0,038(2)	0,0260(18)	0,0024(17)	0,0053(18)	0,0225(17)
N2	0,048(3)	0,034(3)	0,068(4)	0	0	0,021(3)
C1	0,059(3)	0,042(3)	0,045(3)	0,014(2)	0,011(3)	0,025(3)
N3	0,140(9)	0,042(4)	0,095(6)	0	0	0,044(5)

9- Le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}$  à 100 K

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Occ
Fe1	0	0	0	0,0229(6)	1
N1	0,0397(4)	0,1758(4)	0,1570(5)	0,0285(10)	1
N2	0,0880(8)	0,3954(7)	0,25	0,0413(17)	1
C1	0,0691(6)	0,3107(6)	0,1040(8)	0,0373(13)	1
H1	0,0758	0,3427	-0,0166	0,045	1
N3	0,1164(10)	0,5456(8)	0,25	0,066(2)	1
H3A	0,1231	0,5916	0,1481	0,079	0,5
H3B	0,1274	0,5931	0,3519	0,079	0,5

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe1	0,0259(7)	0,0259(7)	0,0169(8)	0	0	0,0130(4)
N1	0,026(2)	0,028(2)	0,031(2)	0,0059(18)	0,0042(19)	0,0127(17)
N2	0,037(4)	0,027(3)	0,057(4)	0	0	0,013(3)
C1	0,038(3)	0,030(3)	0,043(3)	0,010(2)	0,011(3)	0,016(2)
N3	0,087(6)	0,028(4)	0,080(6)	0	0	0,027(4)

10- Le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  dans l'état haut spin à 300 K

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	Occ
Fe1	0	0	0	0,152	1
N1	-0,15405	-0,2206	0,25	0,152	1
C1	-0,12215	-0,17493	0,38941	0,152	1
N2	-0,07192	-0,10301	0,34089	0,152	1
H1	-0,13388	-0,19174	0,50364	0,152	1
N3	-0,21086	-0,30196	0,25	0,152	1
H2	-0,22807	-0,3266	0,34639	0,152	1
Fe2	0,33333	0,66666	0	0,152	1
N4	0,37574	0,49535	0,25	0,152	1
C2	0,36696	0,53081	0,38941	0,152	1
N5	0,35315	0,58668	0,34089	0,152	1
H3	0,37021	0,51778	-0,00364	0,152	1
N6	0,39138	0,43216	0,25	0,152	1
H4	0,39613	0,41304	0,15361	0,152	1
N7	0,16199	0,45295	0,75	0,152	1
C3	0,19748	0,49719	0,61059	0,152	1
N8	0,25332	0,56687	0,65911	0,152	1
H5	0,18443	0,48091	0,49636	0,152	1
N9	0,0988	0,37413	0,75	0,152	1
H6	0,07967	0,35025	0,65361	0,152	1
B1	0,66588	0,82505	0,25	0,152	1
F1	0,69286	0,90387	0,25	0,152	1
F2	0,58576	0,78523	0,25	0,152	1
F3	0,69246	0,80554	0,10596	0,152	1
B2	0,00475	0,58245	0,75	0,152	1
F4	-0,07515	0,5374	0,75	0,152	1
F5	0,03694	0,535	0,75	0,152	1
F6	0,02861	0,6287	0,60596	0,152	1





### Résumé :

La famille de matériaux polymériques 1D de type  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x$  présente un phénomène de transition de spin, i.e. une modification réversible de la configuration électronique de l'ion métallique pilotée par un *stimulus* (P, T, hv). Pour ces matériaux les caractéristiques de transition sont proches des pré-requis pour des applications technologiques. Ce travail, basé sur des investigations par diffraction X aux frontières des possibilités, présente pour la première fois une description fiable des propriétés structurales de ces matériaux polymériques aux différentes échelles (atomique à microscopique). D'une part l'originalité des comportements structuraux observés est mise en relation avec les propriétés de transition de spin et d'autre part des aspects nouveaux tels que la fatigabilité, l'influence de la pression ou les morphologies des domaines cohérents sont explorés. Ces résultats apportent des éléments essentiels à la compréhension et à la poursuite du développement de ces matériaux.

### Mots clés :

- Transition de spin
  - Diffraction des rayons X
  - Matériaux polymériques
  - Structure/Microstructure
  - Complexes de Fe(II)
  - Relation structure-propriétés
- 

Title : 1D Polymeric spin transition materials: multi ladder structural investigations

### Abstract :

The 1D polymeric materials family of type  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_x$  exhibit a spin transition phenomenon, i.e. a reversible modification of the electronic configuration of a metallic ion driven by a *stimulus* (P, T, hv). For these materials the transition characteristics are close to the pre-requisite for technological applications. This work, based on X-ray diffraction investigations close to the limit of possibilities, presents for the first time a reliable description of the structural properties of these polymeric materials with different scales (atomic to microscopic). On one hand the original structural behavior observed is related with the properties of the spin transition and on the other hand new aspects such as fatigue, the influence of pressure or morphologies of domain size are explored. These results provide essential elements for the understanding and the further development of these materials.

### Keywords :

- Spin transition
- X ray diffraction
- Polymeric materials
- Structure/Microstructure
- Fe(II) complexes
- Structure-properties relationship