



HAL
open science

Designs rationnel et exploratoire de nanoparticules à transition de spin

Lucie Moulet

► **To cite this version:**

Lucie Moulet. Designs rationnel et exploratoire de nanoparticules à transition de spin. Matériaux. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0160 . tel-01665482

HAL Id: tel-01665482

<https://theses.hal.science/tel-01665482>

Submitted on 16 Dec 2017

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Lucie MOULET

**DESIGNS RATIONNEL ET EXPLORATOIRE DE
NANOPARTICULES À TRANSITION DE SPIN**

Sous la direction de : Philippe GUIONNEAU
Co-directeur : Nathalie DARO

Soutenue le 13 Novembre 2015

Membres du jury :

M. MAGLIONE, Mario
Mme. CATALA, Laure,
M. GARCIA, Yann,
M. AROMÍ, Guillem,
M. GUIONNEAU, Philippe,
Mme. DARO, Nathalie,

Directeur de recherche, ICMCB-CNRS
Maitre de conférences, Université Paris-Sud
Professeur, Université catholique de Louvain
Professeur associé, Université de Barcelone
Professeur, Université de Bordeaux
Ingénieur d'étude, ICMCB-CNRS

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

Remerciements

Au travers ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont apporté leur soutien, moral et scientifique, et leur contribution à ce présent travail.

Tout d'abord, j'adresse mes premiers remerciements à Mario Maglione, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Je souhaite remercier sincèrement tous les membres de mon jury de thèse : professeur Yann Garcia et Laure Catala, rapporteurs, et Guillem Aromí, examinateur, pour avoir jugé ce présent travail de thèse. Des échanges constructifs et plus qu'intéressants ont eu lieu lors de la soutenance et ont permis d'ouvrir de nouveaux horizons de recherches.

Un immense merci à mes deux directeurs de thèse, Philippe Guionneau et Nathalie Daro, sans qui ce travail n'aurait jamais pu aboutir. Philippe, Nathalie, vous étiez là dans les moments difficiles, vous m'avez soutenue et aidée afin de terminer cette thèse (houleuse)! Nos discussions scientifiques et humaines m'ont permis d'avancer et de concrétiser ce travail... Merci du fond du cœur.

Grâce aux collaborations réalisées au cours de cette thèse, nous avons pu avancer et explorer de nouvelles voies. Un grand merci à Nicolas Penin pour son aide précieuse pour la partie spray-drying et à Stéphane Mornet pour les échanges scientifiques concernant les essais de greffage. Et parce que trois ans de thèse ne peuvent être entièrement résumés en un manuscrit, je remercie Bernard Doudin, Céline Etrillard et Vina Faramarzi de l'IPCMS de Strasbourg pour leur accueil et leur aide pour des expériences non présentées, pour le moment, mais enrichissantes !

Au cours de ces trois ans de thèse, j'ai pu interagir et travailler avec de nombreuses personnes, que je tiens donc à remercier : Eric Lebraud pour le grand nombre d'échantillons analysés par DRX sur poudre, Laetitia Etienne pour les analyses chimiques, Sonia Buffière pour les clichés MEB-HR, les nombreux services collectifs du laboratoire mais également Sabrina Lacomme du Bordeaux Imaging Center pour les conseils avisés et les nombreuses heures passées au MET.

Je souhaite également remercier tous les membres du groupe Molécules et Matériaux Commutables (groupe 6 !) : Guillaume Chastanet, Cédric Desplanches, Mathieu Marchivie, Corine Mathonière, Patrick Rosa, Samir Matar, Mathieu Gonidec, Olivier Nguyen et Cindy Mauriac (parce que

tu fais encore partie du groupe 6). Ainsi que les nombreux doctorants et stagiaires : Arnaud, Nicolas, Malory, Elen, Sébastien, Sabine, Ahmad, Charles, Mame Seyni, Abdelhak, Olaf, Sylvain.

La thèse est une expérience de vie, qui nous enrichit et nous construit, tant sur le plan professionnel que personnel. Cette expérience n'en reste pas moins difficile. Ma famille et mes amis ont su comment m'épauler au cours de ces dernières années et pour cela... MERCI !! Enfin, un grand MERCI à mon amoureux pour m'avoir aidée, soutenue et motivée dans les moments de doute.

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
BS	Bas spin
C	Concentration
CMC	Concentration micellaire critique
DRX	Diffraction de rayons X
HS	Haut spin
Htrz	1H-1,2,4-triazole
ICMCB	Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
ICP	Induced coupled plasma
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique en transmission
NH₂trz	4-amino-1,2,4-triazole
RHe	Réflectivité hélium
RN₂	Réflectivité azote
SD	Spray-drying
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
STEM	Microscope électronique à balayage en transmission
τ	Taux de tensioactif
T_{Amb}	Température ambiante
t_R	Temps de réaction
T_R	Température de réaction
trz	Anion 1,2,4-triazolate
TS	Transition de spin
T_{1/2}	Température à mi-transition

Crédits des expériences

Nom	Manipulation/Caractérisation
Lucie Moulet <i>Doctorante ICMCB</i>	Synthèses des particules par voie micellaire inverse (Partie III) Synthèses des particules par spray-drying (Partie IV) Synthèses des particules TS@SiO ₂ et TS@Au (Partie V) Microscopie électronique en transmission et préparation des échantillons SQUID Réflectivité azote et hélium Spectroscopie UV-Visible
Nicolas Penin <i>ICMCB</i>	Synthèses des particules par spray-drying (Partie IV)
Charles-Frédéric Orliac <i>Stagiaire ICMCB</i>	Synthèses des particules par spray-drying (Partie IV)
Stéphane Mornet Noélia Vilar-Vidal <i>ICMCB</i>	Synthèses des nanoparticules d'or de 4, 10 et 45 nm (Partie V)
Sonia Buffière <i>ICMCB</i>	Microscopie électronique à balayage et préparation des échantillons Microscopie électronique à balayage en transmission
Olivier Nguyen <i>ICMCB</i>	Réflectivité azote
Cindy Mauriac <i>OLIKROM</i>	Réflectivité azote
Eric Lebraud <i>ICMCB</i>	Diffraction de rayons X sur poudre
Laetitia Etienne <i>ICMCB</i>	Analyses centésimales CHNS Spectroscopie à torche plasma
Guillaume Chastanet <i>ICMCB</i>	SQUID (partie V)

Table des matières

<u>PARTIE I. Généralités sur la transition de spin : focus sur les polymères 1D de Fe(II) à base de triazole</u>	11
Chapitre I.1. Généralités sur la transition de spin	13
I.1.1. L'ion métallique Fe(II) et le champ de ligand.....	13
I.1.2. Thermodynamique de la transition de spin et coopérativité.....	17
I.1.2.1. Approche thermodynamique.....	17
I.1.2.2. Origine de la coopérativité.....	19
I.1.3. Les différentes voies de commutation.....	20
I.1.4. Conclusion partielle.....	21
Chapitre I.2. Généralités sur les polymères 1D à base de Fe(II) et de 4R-1,2,4-triazole	22
I.2.1. Intérêt du ligand 4R-1,2,4-triazole.....	22
I.2.2. Diversité des matériaux polymériques à base de Fe(II) et de ligand 4R-1,2,4-triazole.....	23
I.2.3. Propriétés structurales des polymères de coordination à base de Fe(II) et de ligand triazole.....	26
I.2.4. Applications potentielles des composés polymériques linéaires à base de Fe(II) et de ligand triazole.....	27
I.2.4.1. Propriétés X-chromiques des composés polymériques à base de Fe(II) et de triazole (X = thermo-, piézo- photo-).....	27
I.2.4.2. Applications dans l'électronique moléculaire.....	29
I.2.4.3. Autres exemples d'applications potentielles.....	30
Chapitre I.3. Design des particules polymériques 1D à base de Fe(II) et de ligand triazole	31
I.3.1. Réduction de la taille des particules à transition de spin : taille limite et approche théorique.....	31
I.3.2. Mise en forme des matériaux : intérêt des systèmes micellaires et des microémulsions....	32
I.3.3. Design de particules hybrides à base de Fe(II) et de ligand 1,2,4-triazole.....	35
Chapitre I.4. Composés étudiés	38
I.4.1. [Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄) : TS abrupte au-dessus de la température ambiante.....	38
I.4.2. [Fe(NH ₂ trz) ₃](BF ₄) ₂ : TS graduelle en-dessous de la température ambiante.....	42
I.4.3. [Fe(NH ₂ trz) ₃]Br ₂ .nH ₂ O : TS graduelle à la température ambiante.....	44
Chapitre I.5. Objectifs de thèse	46
Bibliographie	48

<u>PARTIE II. Méthodes et instruments : microscopie électronique et caractérisations complémentaires</u>	57
Chapitre II.1. Introduction	59
Chapitre II.2. Microscopie électronique	60
II.2.1. Principe de la microscopie électronique.....	60
II.2.2. Microscopie électronique en transmission.....	62
II.2.2.1. Principe et description de l'appareil.....	62
II.2.2.2. Observation des matériaux à transition de spin au MET.....	70
II.2.3. Microscopie électronique à balayage.....	76
II.2.3.1. Description de l'appareil et préparation des échantillons.....	76
II.2.3.2. MEB et matériaux à transition de spin.....	79
Chapitre II.3. Caractérisations complémentaires	82
II.3.1. Mesures des propriétés de commutation par analyses magnétiques et optiques.....	82
II.3.1.1. Mesures des propriétés magnétiques par magnétomètre à SQUID.....	82
II.3.1.2. Mesures des propriétés optiques par réflectivité.....	86
II.3.1.2.a. Réflectivité azote.....	87
II.3.1.2.b. Réflectivité hélium.....	88
II.3.2. Mesures des propriétés structurales par diffraction de rayons X sur poudre.....	91
II.3.3. Analyses chimiques.....	95
II.3.3.1. Analyses centésimales.....	95
II.3.3.2. Spectroscopie à torche plasma.....	97
Chapitre II.4. Récapitulatif des techniques de caractérisation	99
Bibliographie	100
<u>PARTIE III. Rationalisation des synthèses micellaires de [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ et de [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)</u>	103
Chapitre III.1. Généralités sur la synthèse de particules et les milieux micellaires	105
III.1.1. Synthèse de particules en solution – Modèles de LaMer et stabilité thermodynamique.....	105
III.1.2. Généralités sur les systèmes micellaires : tensioactifs, propriétés de micellisation et micelles inverses.....	107
III.1.2.1. Les tensioactifs : définition.....	107
III.1.2.2. Concentration Micellaire Critique et morphologies des micelles.....	108
III.1.2.3. Les micelles inverses : nanoréacteurs, échange micellaire et « templates ».....	109
III.1.2.4. Contrôle de la morphologie des particules par voie micellaire inverse.....	110
Chapitre III.2. Contexte et objectifs de travail	111

III.2.1. Choix du système micellaire.....	116
III.2.2. Protocole expérimental.....	117
III.2.3. Paramètres expérimentaux influençant la synthèse des particules.....	118
Chapitre III.3. Paramètres de synthèse vs taille et morphologie des particules.....	119
III.3.1. Particules à base de 4-amino-1,2,4-triazole : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	119
III.3.1.1. Optimisation des paramètres initiaux : C, τ , méthode d'agitation.....	119
III.3.1.1.a. Etude de la concentration en sel de fer C.....	119
III.3.1.1.b. Influence du taux de tensioactif τ	121
III.3.1.1.c. Méthode d'agitation : vortex vs agitation magnétique.....	123
III.3.1.2. Variation du temps de réaction, t_R , à température ambiante.....	126
III.3.1.2.a. Impact de la variation de t_R sur les morphologies et les tailles des particules.....	126
III.3.1.2.b. Impact de la variation de t_R sur la structure cristalline et les propriétés magnétiques des particules.....	127
III.3.1.3. Etude de l'influence de la température de réaction T_R sur les particules pour $t_R = 5$ minutes.....	129
III.3.1.3.a. Impact de la variation de T_R sur les morphologies et les tailles des particules.....	129
III.3.1.3.b. Influence de la température de réaction sur les propriétés structurales des particules.....	130
III.3.1.3.c. Lien entre morphologies et propriétés magnétiques.....	131
III.3.1.4. Etude globalisée de l'influence du temps et de la température de réaction.....	132
III.3.1.4.a. Impacts de t_R et T_R sur la morphologie et la taille des particules.....	134
III.3.1.4.b. Impacts de t_R et T_R sur les propriétés structurales des particules.....	134
III.3.1.4.c. Impacts de t_R et T_R sur les propriétés de transition de spin.....	135
III.3.1.5. Conclusion partielle sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	135
III.3.1.5.a. Morphologies, tailles et propriétés des particules.....	135
III.3.1.5.b. Origine des transitions de spin en une et deux étapes.....	136
III.3.1.5.c. Dégradation des particules dans le temps.....	138
III.3.1.5.d. Etude de reproductibilité des synthèses à température ambiante : variation des tailles et des formes des particules.....	139
III.3.2. Particules à base de 4H-1,2,4-triazole : $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	141
III.3.2.1. Etude de l'influence du temps de réaction t_R à température ambiante sur les particules.....	141
III.3.2.1.a. Impact de la variation de t_R sur les morphologies et les tailles des particules.....	141

III.3.2.1.b. Impact de t_R sur la structure cristalline des particules.....	143
III.3.2.1.c. Impact de t_R sur les propriétés de commutation des particules.....	143
III.3.2.2. Variation de T_R pour un temps fixe : contrôle de la taille des particules.....	144
III.3.2.2.a. Impact de la variation de T_R sur les morphologies et les tailles des particules.....	144
III.3.2.2.b Impact de T_R sur les propriétés structurales et magnétiques.....	145
III.3.2.3. Impacts de la synergie t_R/T_R sur les particules et leurs propriétés.....	147
III.3.2.4. Etude sur la taille des particules, la taille des domaines cohérents et la couleur des poudres.....	151
III.3.2.5. Conclusion partielle sur le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	152
Chapitre III.4. Discussion et conclusions sur la synthèse micellaire des matériaux [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ et [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄).....	153
III.4.1. Bilan de l'influence du temps et de la température de réaction sur la morphologie des particules.....	153
III.4.2. Hypothèses de croissance des particules.....	155
III.4.3. Corrélation entre les tailles des particules et leurs propriétés magnétiques.....	158
III.4.4. Conclusions.....	160
Bibliographie.....	161
<u>PARTIE IV. Synthèse et mise en forme exploratoires par spray-drying</u>.....	163
Chapitre IV.1. Etat de l'art.....	165
IV.1.1. Généralités sur le spray-drying.....	165
IV.1.2. Description de l'appareil – buses binaire et ternaire.....	166
IV.1.3. Avantages et inconvénients.....	167
IV.1.4. Paramètres expérimentaux influençant la synthèse et/ou la mise en forme des particules.....	169
IV.1.5. Diversité des morphologies « accessibles » par spray-drying.....	170
IV.1.5.1. Mécanismes de formation des particules.....	170
IV.1.5.2. Morphologies des particules obtenues après séchage.....	170
IV.1.5.3. L'encapsulation.....	173
IV.1.5.4. Variante de l'appareillage : mise en forme vs synthèse.....	175
Chapitre IV.2. Objectifs de travail et protocole de synthèse.....	177
IV.2.1. Objectifs de travail.....	177
IV.2.2. Mise en œuvre d'un protocole expérimental.....	177
Chapitre IV.3. Elaboration de particules [Fe(NH₂trz)₃]Br₂.nH₂O.....	179
IV.3.1. Synthèse et caractérisation de particules [Fe(NH ₂ trz) ₃]Br ₂ .nH ₂ O.....	179

IV.3.2. Conclusion sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	187
Chapitre IV.4. Elaboration de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	188
IV.4.1. Synthèse et caractérisation des particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	188
IV.4.2. Conclusion sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	191
Chapitre IV.5. Elaboration de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	193
IV.5.1. Synthèse et caractérisation de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	193
IV.5.2. Conclusion sur le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	197
Chapitre IV.6. Encapsulation	198
IV.6.1. Essais préliminaires de mise en forme de PVP et de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	198
IV.6.2. Synthèse de particules cœur@écorce $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@PVP$	200
IV.6.3. Synthèse de particules cœur@écorce $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2@PVP$	204
IV.6.4. Conclusion sur l'encapsulation.....	205
Chapitre IV.7. Discussions et conclusion sur le spray-drying	207
IV.7.1. Influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie des particules.....	207
IV.7.2. Impacts sur les propriétés structurales et de commutation.....	209
IV.7.3. Conclusions.....	211
Bibliographie	212
<u>PARTIE V. Greffage direct de nanoparticules d'or : $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@Au$</u>	215
Chapitre V.1. Objectifs de travail	217
Chapitre V.2. Synthèse de particules hybrides $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@SiO_2@Au$ par voie indirecte	219
V.2.1. Etat de l'art sur les particules hybrides et la silice.....	219
V.2.1.1. Particules hybrides.....	219
V.2.1.2. Synthèse de silice et voie sol-gel.....	221
V.2.2. Synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@SiO_2$ par voie micellaire et procédé sol-gel en milieu acide.....	222
V.2.3. Synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@SiO_2$ par voie micellaire et procédé sol-gel en milieu basique.....	226
V.2.4. Conclusions et perspectives sur l'encapsulation par la silice.....	229
Chapitre V.3. Synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@Au$ par greffage direct de nanoparticules d'or	232
V.3.1. Etat de l'art sur les nanoparticules d'or.....	232
V.3.1.1. Intérêts des nanoparticules d'or : plasmons de surface et propriétés optiques.....	232
V.3.1.2. Synthèse de nanoparticules d'or.....	235

V.3.2. Synthèses préliminaires des particules et mise en place d'un protocole expérimental pour le greffage.....	237
V.3.2.1. Synthèses préliminaires des particules à TS et des nanoparticules d'or.....	238
V.3.2.2. Elaboration d'un protocole expérimental pour la synthèse de particules [Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄)@Au.....	241
V.3.3. Synthèse de particules [Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄)@Au au rapport 1:1 avec des nanoparticules d'or de 10 nm.....	246
V.3.4. Synthèse de particules [Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄)@Au : modulation de la concentration en nanoparticules d'or de 10 nm.....	247
V.3.5. Synthèse de particules [Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄)@Au : modulation de la taille des nanoparticules d'or.....	249
V.3.6. Validation du greffage des nanoparticules d'or.....	251
Chapitre V.4. Conclusion et perspectives.....	253
V.4.1. Origine du greffage des nanoparticules d'or sur les particules [Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄) et influence du PVP.....	254
V.4.2. Mesures des propriétés magnétiques.....	255
V.4.3. Perspectives.....	257
Bibliographie.....	259
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	263
ANNEXE.....	267

Partie I. Généralités sur la transition de spin : focus sur les polymères 1D de Fe(II) à base de triazole

Chapitre I.1. Généralités sur la transition de spin	13
I.1.1. L'ion métallique Fe(II) et le champ cristallin.....	13
I.1.2. Thermodynamique de la transition de spin et coopérativité.....	17
I.1.3. Les différentes voies de commutation.....	20
I.1.4. Conclusion partielle.....	21
Chapitre I.2. Généralités sur les polymères 1D à base de Fe(II) et de 4R-1,2,4-triazole	22
I.2.1. Intérêt du ligand 4R-1,2,4-triazole.....	22
I.2.2. Diversité des matériaux polymériques à base de Fe(II) et de ligand triazole.....	23
I.2.3. Propriétés structurales des composés polymériques à base de Fe(II) et de ligand triazole.....	26
I.2.4. Applications potentielles des composés polymériques linéaires à base de Fe(II) et de ligand triazole.....	27
Chapitre I.3. Design des particules polymériques 1D à base de Fe(II) et de ligand triazole	31
I.3.1. Réduction de la taille des particules à transition de spin : taille limite et approche théorique.....	31
I.3.2. Mise en forme des matériaux : intérêt des systèmes micellaires et des microémulsions.....	32
I.3.3. Design de particules hybrides à base de Fe(II) et de ligand triazole.....	35
Chapitre I.4. Composés étudiés	38
I.4.1. [Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄) : TS abrupte au-dessus de la température ambiante.....	38
I.4.2. [Fe(NH ₂ trz) ₃](BF ₄) ₂ : TS graduelle en-dessous de la température ambiante.....	42
I.4.3. [Fe(NH ₂ trz) ₃]Br ₂ : TS graduelle à la température ambiante.....	44
Chapitre I.5. Objectifs de thèse	46
Bibliographie.....	48



Chapitre I.1. Généralités sur la transition de spin

Sous l'effet d'une perturbation extérieure, certains éléments de transition ont la capacité de changer d'état de spin : c'est le **phénomène de transition de spin**. En 1931, Cambi et Szegö étudièrent le composé Fe(III)tris(dithiocarbamate) qui montra une évolution originale du moment magnétique en fonction de la température [1]. Ce n'est que bien plus tard, avec l'apparition de la théorie du champ de ligand et de la chimie de coordination, que ce phénomène fut enfin expliqué [2, 3]. Les recherches sur les matériaux à base d'ion Fe(II) ont été accentuées suite au développement de la spectroscopie Mössbauer ainsi que des premières observations d'une commutation par voie optique [4, 5]. Depuis, le nombre d'études sur la transition de spin ne cesse d'augmenter, celles-ci se sont étendues à des composés à base de fer, de cobalt, de nickel ou encore de manganèse [1, 6-8]. L'intérêt de ces matériaux à transition de spin réside dans la possibilité **d'accéder à différents états électroniques sous la contrainte de perturbations extérieures telles que la température, la pression, le champ magnétique ou encore une irradiation lumineuse**. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur des matériaux à base de **Fe(II) où une transition est observée entre un état bas spin (BS) diamagnétique et un état haut spin (HS) paramagnétique** (Figure 1).

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

Dans son état libre, l'ion Fe(II) possède une configuration électronique $[Ar]3d^6$. Une fois complexé par six ligands, l'ion se positionne dans un environnement octaédrique provoquant une levée de dégénérescence des cinq orbitales d en deux niveaux distincts : un premier niveau t_{2g} non liant (niveau de plus basse énergie), formé par trois orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} et le deuxième niveau, e_g antiliant (niveau de plus haute énergie), constitué de deux orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$. La différence d'énergie Δ entre ces deux niveaux est liée au champ cristallin $\Delta = 10 Dq$ et dépend de la symétrie (ici octaédrique) et de la nature des ligands impliqués dans le complexe. La présence de ces deux niveaux d'énergie différents peut donc aboutir à deux répartitions des électrons possibles, gérées par les forces relatives au champ cristallin Δ et l'énergie d'appariement Π de deux électrons sur une même orbitale. Plusieurs cas sont envisageables (Figure 1) :

- Lorsque $\Delta \gg \Pi$, les six électrons s'apparient sur les orbitales t_{2g} . Le spin électronique résultant est nul et l'ion Fe(II) se trouve dans un état dit bas spin diamagnétique (BS, 1A_1).
- Lorsque $\Delta \ll \Pi$, les électrons se répartissent sur l'ensemble des deux niveaux t_{2g} et e_g suivant la règle de Hund. Dans ce cas, le spin électronique est d'un total de 2 et l'ion Fe(II) est dans un état dit haut spin paramagnétique (HS, 5T_2).
- Lorsque $\Delta \approx \Pi$, le système peut exister dans les deux états haut spin et bas spin et cette transition s'effectue sous l'effet d'une perturbation extérieure telle que la température, le champ magnétique la pression ou une irradiation lumineuse.

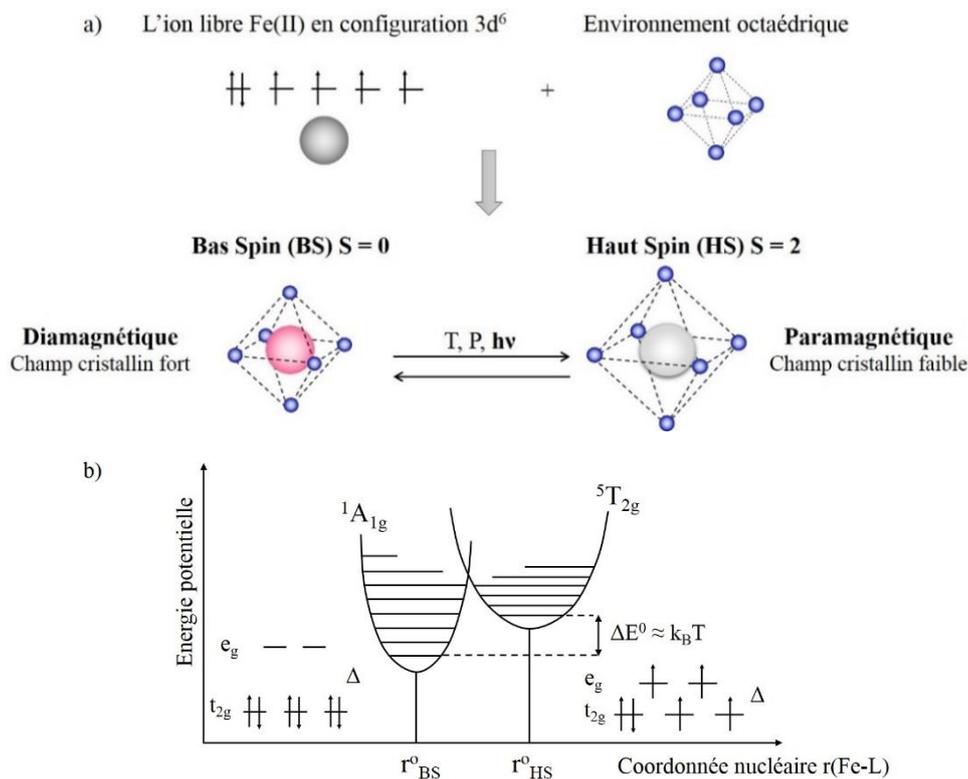


Figure 1 : (a) Schéma représentant le phénomène de transition de spin pour l'ion Fe(II). Lorsque l'ion Fe(II) est libre, tous les niveaux électroniques sont au même niveau d'énergie. Lorsqu'il est placé dans un environnement octaédrique, il va se produire une levée de dégénérescence des orbitales ; (b) Diagramme d'énergie associé au phénomène [4]

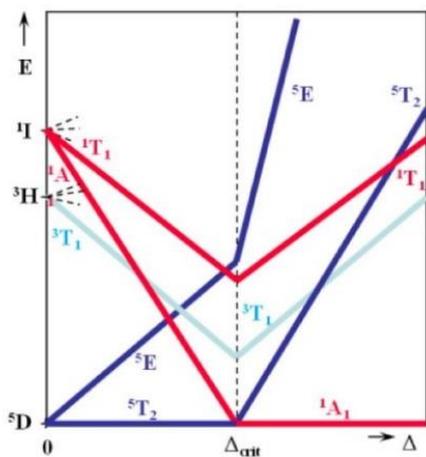


Figure 2 : Diagramme modifié de Tanabe-Sugano simplifié pour l'ion Fe(II) en symétrie octaédrique [9]

Pour les composés à base de Fe(II), l'énergie d'appariement des électrons Π varie peu. C'est donc la valeur de l'énergie du champ cristallin Δ qui va déterminer si un composé peut présenter ou non une transition de spin. La détermination des différentes valeurs susceptibles de provoquer ce phénomène de conversion se fait à l'aide du diagramme de Tanabe-Sugano (Figure 2) [9]. Ce diagramme relie le terme ^{2S+1}L de l'ion libre d^6 en fonction du paramètre de champ de ligand $10Dq$. Il représente la différence d'énergie entre les états de spin accessibles de l'ion Fe(II).

La transition de spin, notée TS, de l'ion Fe(II) peut être suivie par diverses techniques de caractérisations : la **spectroscopie Mössbauer** qui est la seule technique permettant de visualiser directement l'état de spin, la **diffraction de rayons X** qui permet, grâce au changement volumique, d'observer la transition, les **mesures des propriétés magnétiques** où il est possible de suivre la TS *via*

le magnétisme et enfin les **spectroscopies optiques**, qui, grâce au changement de couleur, nous permettent d'obtenir des informations sur la transition.

Dans certains cas, lorsque la transition s'accompagne d'une modification de la couleur, il est possible de mesurer les propriétés optiques grâce à la spectroscopie UV-Visible. A titre d'exemple, citons le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, sous forme de monocristaux, étudié initialement dans les années 90 par Hauser [10] et largement repris depuis [11-13]. Ce matériau transite de façon très abrupte autour de 130 K avec une hystérèse de 7 K. Sa transition s'accompagne d'une modification de la phase cristallographique ainsi qu'un changement de couleur entre le rose et le blanc. Les spectres d'absorption dans l'état HS (à 293 K) et dans l'état BS (à 20 K) sont illustrés sur la Figure 3. Le spectre UV-Visible du complexe présente, à 293 K, une seule bande d'absorption proche de l'infrarouge qui correspond à la transition de spin interdite de symétrie ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$ des espèces HS. Notons que l'absorption est maximale à 11760 cm^{-1} ($\lambda = 850 \text{ nm}$, $\epsilon^{\text{HS},850} = 4,8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ avec ϵ , le coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde donnée). A 20 K, la bande d'infrarouge a disparu laissant place à deux nouvelles bandes dans le visible : la première située à 18210 cm^{-1} ($\lambda = 549 \text{ nm}$, $\epsilon^{\text{HS},549} = 27,5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et la seconde à 26400 cm^{-1} ($\lambda = 379 \text{ nm}$, $\epsilon^{\text{HS},379} = 42,5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Ces deux bandes correspondent respectivement aux transitions ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$ et ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_2$ de l'état BS. Le changement de couleur s'explique donc par cette modification des bandes d'absorption dans le visible : la couleur rose correspond à l'état BS et la couleur blanche à l'état HS.

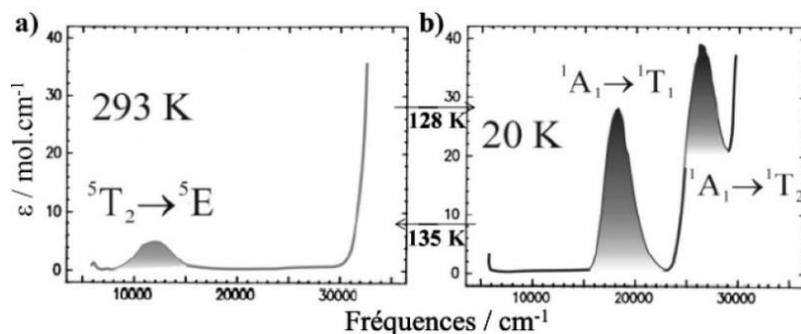


Figure 3 : Spectres d'absorption de monocristaux $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (a) à 293 K et (b) à 20 K [10]

A titre de comparaison, les spectres d'absorption des configurations HS et BS pour les ions Fe(II) coordonnés à des molécules d'eau ou des ions cyanure sont représentées sur la Figure 4.

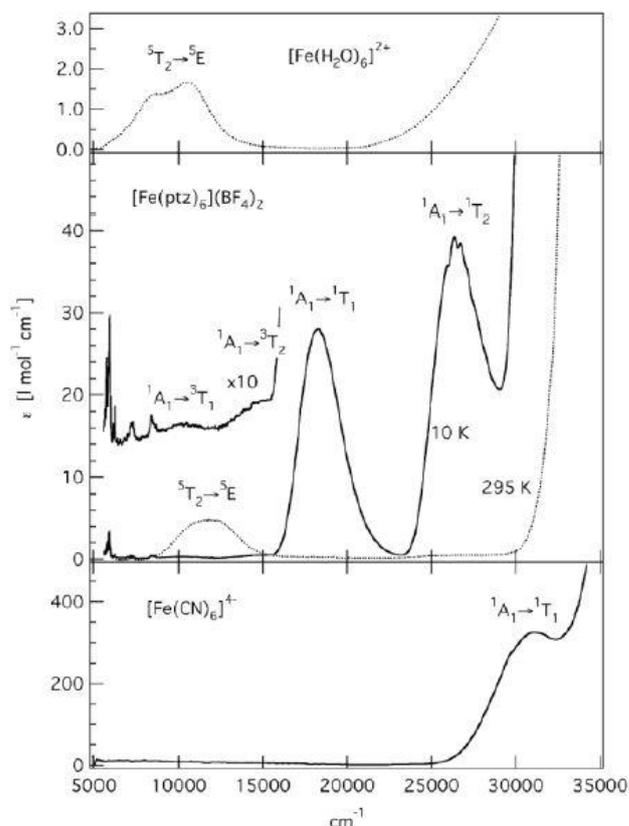


Figure 4 : Bandes d'absorption des complexes $[Fe(H_2O)_6]$ et $[Fe(CN)_6]$ en solution aqueuse à 295 K et spectre d'absorption d'un monocristal $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ à 295 K et 10 K [10]

Cet exemple prouve l'importance du champ de ligand sur l'état de spin. Lors de l'étude sur le composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, les auteurs ont attribué deux bandes larges de très faibles intensités aux transitions $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ et $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$. Ces bandes intrinsèques à l'ion Fe(II) et à la transition de spin ont été confirmées par l'absence de bandes d'absorption dans le composé isomorphe $[Zn(ptz)_6](BF_4)_2$. Il est à noter que les transitions observées *via* les spectres d'absorption correspondent à celles prévues par le diagramme de Tanabe-Sugano (Figure 2).

La force de champ de ligand pour les espèces HS peut être calculée à l'aide des spectres d'absorption grâce à la formule $10Dq^{HS} = E(^5E) - E(^5T_2) = 11760 \text{ cm}^{-1}$. L'expression $10Dq^{BS} = E(^1T_1) - E(^1A_1) + [E(^1T_2) - E(^1T_1)]/4$ donne l'accès à la force de champ de ligand de l'état BS qui a pour valeur de 20200 cm^{-1} environ. Le Tableau 1 indique les gammes de $10Dq$ et les différences d'énergie associées $\Delta E^0 = E_{HS}^0 - E_{BS}^0$ pour un complexe dans l'état HS, dans l'état BS, ou présentant un comportement de transition de spin [4]. Un écart énergétique ΔE^0 compris entre 0 et 2000 cm^{-1} correspond donc à l'intervalle de champ de ligand où le phénomène de transition de spin thermo-induite peut avoir lieu. Le domaine énergétique relatif à une transition potentielle est très étroit, 10 % comparé au $10Dq^{HS}$. La moindre perturbation, que ce soit la nature du ligand ou le solvant utilisé, peut impacter alors les propriétés de transition du matériau en modifiant les températures de TS ou en faisant disparaître la transition.

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

Tableau 1 : Champ cristallin associé aux états BS et HS

Cette introduction générale illustre le **phénomène de transition de spin et l'impact important de certains paramètres. Les propriétés de transition de spin sont ainsi gouvernées par le champ cristallin. Celui peut alors être modifié en jouant sur la nature du ligand ou encore sur le solvant utilisé.** Une approche thermodynamique sera abordée dans le paragraphe suivant, permettant ainsi de d'introduire les diverses transitions possibles (graduelle, abrupte, avec ou sans hystérèse).

I.1.2. Thermodynamique de la transition de spin et coopérativité

I.1.2.1. Approche thermodynamique

L'approche thermodynamique de la transition de spin permet de mieux comprendre ce phénomène. A l'origine, l'approche de Gibbs-Boltzmann considérait les matériaux à TS comme des systèmes isolés sans interaction. La transition était alors définie comme un équilibre physique entre l'espèce BS et l'espèce HS gouverné par une variation de l'enthalpie libre ΔG :

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

avec $\Delta H (= H_{HS} - H_{BS})$ et $\Delta S (= S_{HS} - S_{BS})$ les variations respectives des enthalpies et entropies des états HS et BS. Ces deux valeurs, positives, sont constantes. La transition de spin portée par la température est un processus moléculaire géré par l'entropie où $T\Delta S$ module la différence d'énergie entre G_{HS} et G_{BS} . Le modèle de Gibbs-Boltzmann est cependant limité car il ne suffit pas à décrire correctement les différents comportements observés à l'état solide.

La transition de spin n'est pas seulement un phénomène moléculaire, de nombreuses interactions intermoléculaires, existantes au sein d'un solide, sont à prendre en compte comme par exemple les interactions issues de l'arrangement cristallin ou de la structure polymérique que certains composés peuvent adopter. Ce type d'interactions (plus ou moins fortes) est à l'origine de la notion de la **coopérativité** entraînant un écart au simple peuplement thermique. Slichter et Drickamer ont introduit un terme de coopérativité Γ qui prend en compte les interactions intermoléculaires [14]. Suivant les valeurs du coefficient d'interaction intermoléculaire Γ et donc de la nature des interactions au sein d'un système, plusieurs types de transition peuvent être observés (Figure 5). Par définition, prenons R , la constante des gaz parfaits et $T_{1/2}$, la température d'équilibre. A $T_{1/2}$, l'enthalpie libre ΔG est nulle et la moitié des sites qui peuvent le faire ont commuté : dans un système dans lequel tous les sites peuvent commuter, $T_{1/2}$ est donc la température pour laquelle 50 % des sites sont dans un état HS et 50 % dans un état BS.

- Pour des valeurs de $\Gamma < 2RT_{1/2}$, la transition est graduelle, caractéristique d'interactions moléculaires faibles.
- Pour un $\Gamma = 2RT_{1/2}$, la transition obtenue est abrupte, signe que les interactions sont fortes.
- Pour $\Gamma > 2RT_{1/2}$, la transition est abrupte avec apparition d'une hystérèse, ce qui correspond à des interactions moléculaires très fortes.

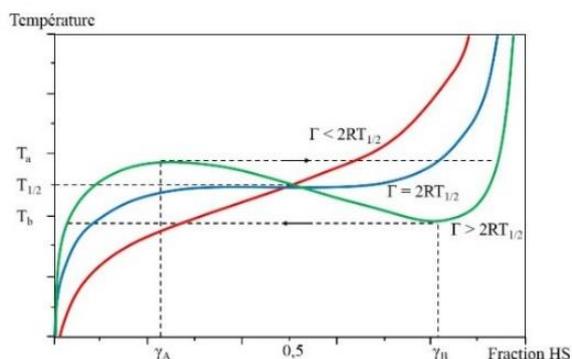


Figure 5 : Variation de la température en fonction de la fraction HS pour différentes valeurs de Γ .

$\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1}$ ($\Gamma < 2RT_{1/2}$),
 $\Gamma = 208,5 \text{ cm}^{-1}$ ($\Gamma = 2RT_{1/2}$)
 $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($\Gamma > 2RT_{1/2}$) [15]

Les différentes courbes de transition de spin $\gamma_{\text{HS}} = f(T)$ sont regroupées sur la Figure 6. La courbe (a) présente une transition graduelle généralement obtenue pour des systèmes possédant des interactions faibles entre les centres métalliques Fe(II) ou bien pour des systèmes dilués. Les transitions abruptes représentées par les courbes (b) et (c) concernent les systèmes plus coopératifs.

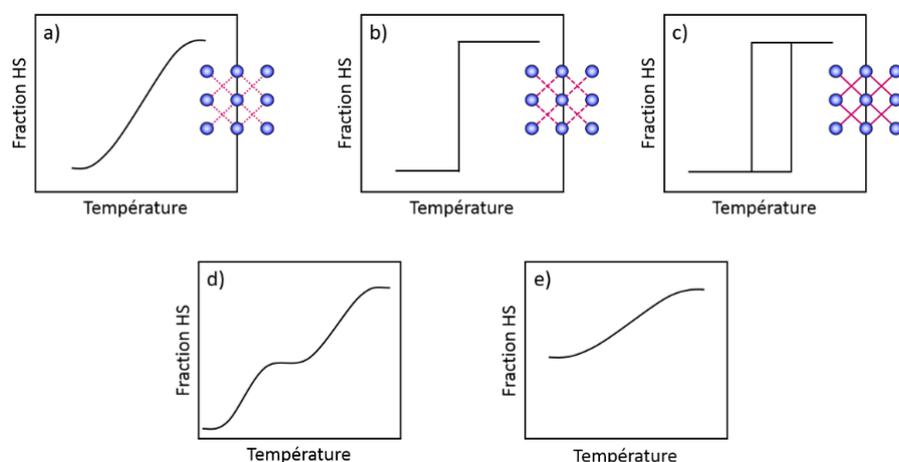


Figure 6 : Variation de la fraction HS en fonction de la température pour une transition a) graduelle, b) abrupte, c) abrupte avec hystérèse, d) en deux étapes et e) incomplète.

Les composés présentant des transitions abruptes possèdent des interactions fortes et chaque centre métallique subit l'influence de la modification de spin des voisins. Cette interaction est élastique et est directement liée au changement volumique des molécules lors de la transition [4]. Une hystérèse thermique peut parfois apparaître dans certaines conditions. Ce phénomène se produit lorsque la réponse du système lors de l'augmentation de température ne coïncide pas avec la réponse lors du refroidissement. **L'observation d'une hystérèse est souvent liée à des matériaux très coopératifs ou à une transition de phase cristallographique.** L'hystérèse thermique confère aux matériaux des propriétés intéressantes et applicables dans de nombreux domaines comme le stockage de données. Enfin, les courbes (d) et (e) représentent deux cas particuliers qui sont respectivement une transition en deux étapes et une transition incomplète généralement associée à la présence au sein du matériau de sites métalliques transitant dans des conditions différentes [16].

I.1.2.2. Origine de la coopérativité

L'origine de la coopérativité dans les composés à transition de spin à base de Fe(II) a fait l'objet de nombreux travaux et divers modèles ont été proposés [4, 13-15, 17-22].

Des modèles basés sur des effets électroniques et élastiques ont été proposés afin de représenter les interactions intermoléculaires. Concernant les effets électroniques [23-25], l'interaction se transmettrait entre les différentes molécules par l'intermédiaire d'un couplage entre électrons et phonons. Au cours de ce couplage, des modes de vibration intra et inter molécules sont impliqués et des domaines de même état de spin se forment [17]. Le caractère abrupt de la transition dépend, dans ce cas, de la taille des domaines du composé : plus ils sont grands, plus la transition est abrupte et accompagnée de l'élargissement d'un cycle d'hystérèse.

Des interactions électrostatiques peuvent également influencer la coopérativité [26]. Entre une molécule BS et une molécule HS, l'interaction sera plus répulsive que la moyenne des interactions entre deux molécules d'un même état de spin. Récemment, il a été mis en évidence qu'un transfert de charge équivalent à $\frac{1}{2}$ électron se produit entre le métal et le ligand lors de la TS et conduit à explorer l'influence du changement de la polarité induite par ce transfert sur la transition [27, 28].

Un autre modèle, basé sur les interactions élastiques, prend en compte les effets stériques et le changement volumique lors de la transition [29, 30]. Il décrit les interactions longue distance entre les molécules. Les centres métalliques de transition de spin, non isolés, sont assimilés à des sphères liées entre elles par des ressorts qui représentent le réseau moléculaire (Figure 7). Lors du processus de transition de spin, le volume de la sphère de coordination fluctue provoquant une pression interne au sein du système qui se propage dans l'ensemble du réseau cristallin. La propagation de ce changement de volume est désormais expérimentalement décrite pour de nombreux composés et ceci aux différentes échelles physiques (subnano à macroscopique) [16, 31] et aux différentes échelles de temps [32]. Ceci rend compte de la coopérativité du réseau moléculaire.

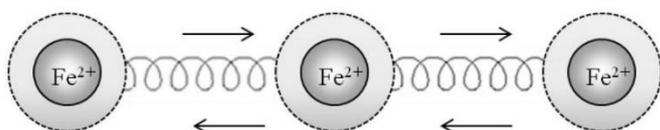


Figure 7 : Représentation schématique des effets stériques [33]

Au vu de ces divers modèles, il en ressort que la coopérativité dépend de nombreux facteurs et l'élasticité entre les sites métalliques apparaît comme prédominante. **La coopérativité semble donc étroitement liée aux interactions entre les centres métalliques et de ce fait au nombre et à la nature des molécules en interaction.** Il est également important de souligner que **l'arrangement cristallin est un facteur important dans ce phénomène de coopérativité.** La nature des interactions intermoléculaires, comme par exemple les interactions de type liaison hydrogène ou encore π - π , va être déterminante pour la rigidité du réseau et sa facilité à se réorganiser ou non lors de la transition. Cette

réorganisation structurale va alors impacter les effets électroniques ou électrostatiques. La notion de structure cristalline est donc un outil important dans la compréhension des matériaux à TS et sera systématiquement contrôlée au cours de ce travail de thèse.

I.1.3. Les différentes voies de commutation

La commutation entre un état BS et un état HS peut être induite par différentes perturbations extérieures. Dans la partie précédente, nous avons mis en avant la transition thermo-induite. La transition entre les deux états BS et HS ne peut se produire qu'avec un **apport d'énergie** : les électrons peuvent alors se répartir de manière différente et peupler les orbitales de haute énergie. L'apport d'énergie le plus simple est induit par la température et représente donc un élément essentiel pour visualiser le phénomène de transition de spin. A basse température, l'état le plus stable est l'état BS. Chauffer implique un réarrangement des électrons qui vont venir peupler les orbitales e_g modifiant ainsi la valeur du spin. Cependant, il existe d'autres éléments déclencheurs comme le **champ magnétique**, **l'application d'une pression ou encore une irradiation lumineuse** [34-37].

Pour l'ion Fe(II), la transition de spin étant caractérisée par le passage d'un état non magnétique à un état magnétique, l'application d'un champ magnétique va donc favoriser la population de l'état le plus magnétique *i.e.* l'état HS. A titre d'exemple, l'étude du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ au début des années 2000 par Bousseksou et *coll.* [34], a permis de montrer que l'application d'un pulse magnétique, positionné au tout début de la TS, permettait d'augmenter la proportion d'état HS. Ce phénomène a d'ailleurs été observé tout au long de la branche ascendante BS \rightarrow HS.

La pression permet également de déclencher la transition de spin. En effet, l'application d'une pression sur un composé à transition de spin favorise l'état de moindre volume. L'état HS possède un volume supérieur à celui de l'état BS [38], la pression va donc avantager la transition HS \rightarrow BS et stabiliser l'état BS en augmentant la température de transition [4]. La stabilisation de l'état BS ne peut cependant pas être appliquée à tous les composés. Certaines expériences ont montré que la pression pouvait provoquer une transition BS \rightarrow HS dépendante de l'intensité des interactions π - π sous la pression [14], ou d'une modification de la phase cristallographique [37]. Ces résultats restent toutefois peu nombreux mais les effets de pression sur les composés à TS se révèlent particulièrement complexes avec une relation structure-propriétés riche [16, 39].

Enfin, un dernier moyen de provoquer la transition est l'application d'une irradiation lumineuse. Ce phénomène, appelé LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) a été observé pour la première fois dans les années 80 [40, 41]. Par la suite, il a également été montré que l'application continue d'une irradiation lumineuse pouvait modifier la position de la boucle d'hystérèse thermique [42]. Ce phénomène est appelé effet LiPTH (Light Perturbed Thermal Hysteresis). L'effet LIESST a

fait l'objet de très nombreuses et diverses études et continue de mobiliser un grand nombre d'efforts au sein de la communauté internationale [43, 44]. Au cours de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur des composés à base de triazole. Les seuls composés de cette famille présentant un effet LIESST sont les matériaux $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{-chloro-3-nitrophenylsulfonate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [45]. En revanche, à ce jour, aucun effet LIESST n'a été observé pour les composés étudiés ci-après dans cette thèse. Cependant, un phénomène de photocommutation peut être observé au centre de l'hystérèse thermique [46-50]. Ce phénomène a été décrit par Freysz et *coll.* sur les complexes Fe(II) et de ligand triazole [48-52] au sein de la boucle d'hystérèse à température ambiante. Les auteurs ont mis en évidence le fait que ces résultats provenaient vraisemblablement d'un effet de chauffe lors de l'irradiation lumineuse et non d'un effet LIESST proprement dit.

I.1.4. Conclusion partielle

Ces quelques brefs rappels bibliographiques nous ont permis de poser les bases concernant le phénomène de transition de spin pour l'ion Fe(II) ainsi que l'impact de certains paramètres expérimentaux sur la TS. L'approche thermodynamique, également abordée au cours de ce chapitre, a permis de mieux comprendre l'influence des interactions au sein du matériau. Enfin, nous avons rapporté les différentes perturbations extérieures susceptibles d'induire ce phénomène de transition de spin.

Le chapitre suivant sera dédié à la **famille de composés polymériques linéaires à base de Fe(II) et de ligands triazole**. Nous décrirons dans un premier temps l'originalité de cette famille ainsi que ses diverses propriétés puis, dans un second temps, nous présenterons les composés étudiés au cours de cette thèse et leurs particularités.

Chapitre I.2. Généralités sur les polymères 1D à base de Fe(II) et de 4R-1,2,4-triazole

La transition de spin est un phénomène très sensible, de nombreux paramètres peuvent influencer cette propriété comme la nature du ligand, du contre-ion et du solvant utilisé. Les propriétés des composés à transition de spin sont donc intimement liées au choix du ligand qui va permettre de coordiner les centres métalliques. De nombreuses familles de ligands sont utilisées pour la complexation des centres métalliques comme les dérivés de type polypyridine, des ligands complexes de type tétra- ou di-cyanométallates, les 1-R-tétrazoles et les **1,2,4-triazoles**. C'est cette dernière famille que nous allons étudier dans ce manuscrit. Ces matériaux à base de Fe(II) et de ligand 1,2,4-triazole ont l'originalité d'être composés de longues chaînes polymériques linéaires. Leurs transitions se produisent à des températures proches de la température ambiante avec une modification nette des propriétés magnétiques, optiques et structurales. Ces propriétés, particulièrement intéressantes, ont suscité un vif intérêt auprès de la communauté scientifique. De nombreuses potentialités d'applications peuvent être envisagées [53-58].

I.2.1. Intérêt du ligand 4R-1,2,4-triazole

Cette famille de ligand a la capacité de suffisamment modifier le champ cristallin autour de l'ion Fe(II) pour générer une large gamme de température de TS [53-56]. La substitution possible en position 4 permet d'obtenir une multitude de composés à base de Fe(II) et de ligand triazole présentant des propriétés de transition différentes (Figure 8). Ces ligands peuvent conduire à des modes de coordination monodente et bidente qui leur permettent de former des ponts entre deux centres métalliques Fe(II) conduisant ainsi à l'obtention de composés de coordination polynucléaires.

Chaque ion métallique se retrouve alors triplement ponté par les ligands. La distance entre les deux atomes métalliques est de 3,65 Å et les valeurs des angles M-N-N et N-M-N sont de 120° [59]. Il est à noter que la valeur des angles, relativement proche de 126°, correspond à la valeur habituellement retrouvée dans un cycle à 5 atomes. L'arrangement de ces complexes est donc relativement **stable** du fait de la faible tension le long de ce triple pont. Selon la nature du groupement R substitué, le complexe formé présentera ou non la propriété de transition de spin. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur deux ligands triazole : le 1H-1,2,4-triazole (Htrz) et le 4-amino-1,2,4-triazole (NH₂trz) (Figure 10).

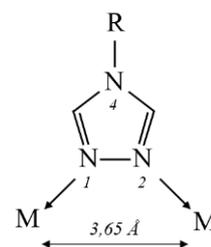


Figure 8 : Représentation schématique du ligand 4R-1,2,4-triazole

I.2.2. Diversité des matériaux polymériques à base de Fe(II) et de 4R-1,2,4- triazole

En 1977, Haasnoot et *coll.* étudièrent le premier composé à base de Fe(II) et de ligand 1,2,4-triazole : $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, avec $\text{Htrz} = 1\text{H-1,2,4-triazole}$ et $\text{trz} = \text{anion 1,2,4-triazolate}$ [60]. Ce sera le début d'une longue suite de composés triazolés. Il est à noter que les composés à base de cuivre et de ligand triazole étaient déjà connus depuis les années 60 [61]. L'intérêt principal de ces matériaux à base Fe(II) et de triazole est **leur transition de spin proche de la température ambiante**. Ils peuvent être donc envisagés dans de nombreuses applications. Depuis leur découverte, le nombre d'articles les concernant ne cesse d'augmenter et de nombreux articles de revues ont été récemment publiés [53, 56-58, 62].

La formule générale de ces composés polymériques est la suivante : $[\text{Fe}(\text{RTrz})_3](\text{Anion})_2.n\text{H}_2\text{O}$. Les premiers composés à transition de spin à base de Fe(II) et de ligands triazole ont été synthétisés selon une réaction directe et simple : un sel de fer hydraté de type FeA_x est mélangé à un ligand triazole selon un ratio de 1:3. Le sel de fer et le ligand sont généralement dissous dans de l'eau ou un alcool comme du méthanol ou de l'éthanol. Dans certains cas, un mélange eau/alcool à un ratio de 1:1 est utilisé et le milieu réactionnel est chauffé si besoin [60, 63]. La réaction est représentée sur la Figure 9.

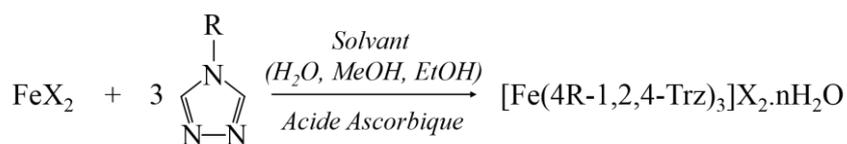
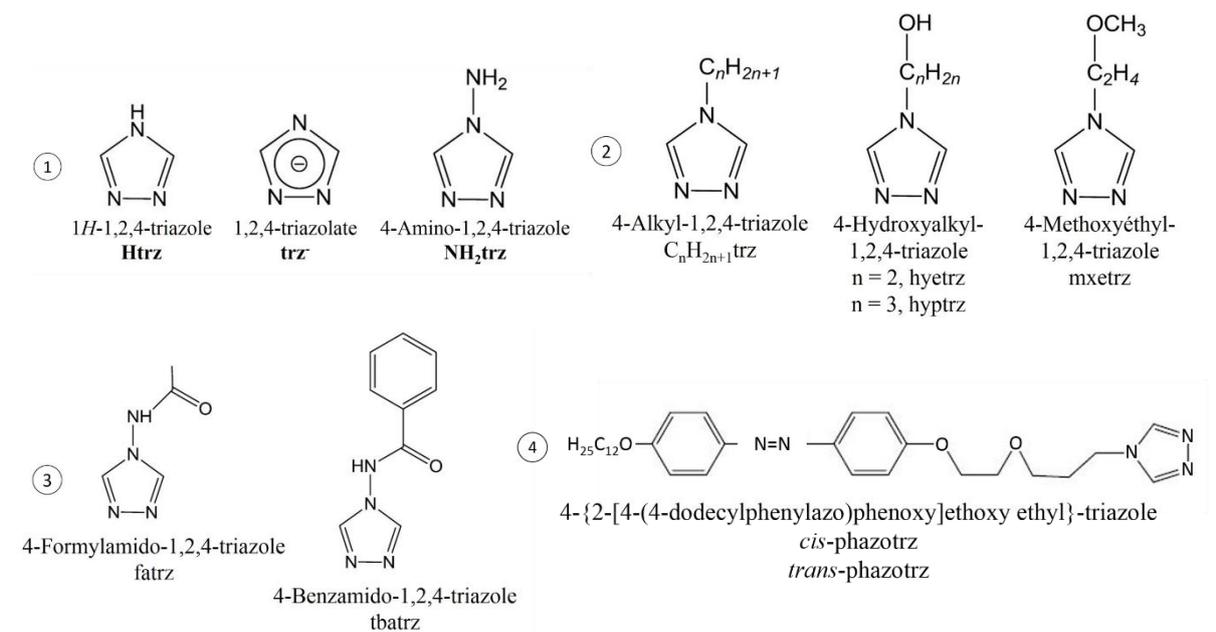


Figure 9 : Réaction générale de la famille des matériaux à base de Fe(II) et de ligand triazole

La nature du groupement R et de l'anion permet l'accès à des propriétés magnétiques diverses et variées. Quelques exemples de ligands et de contre-ions couramment étudiés sont représentés sur la Figure 10 ainsi que certaines propriétés de transition dans le Tableau 2.

Ligands



Anions

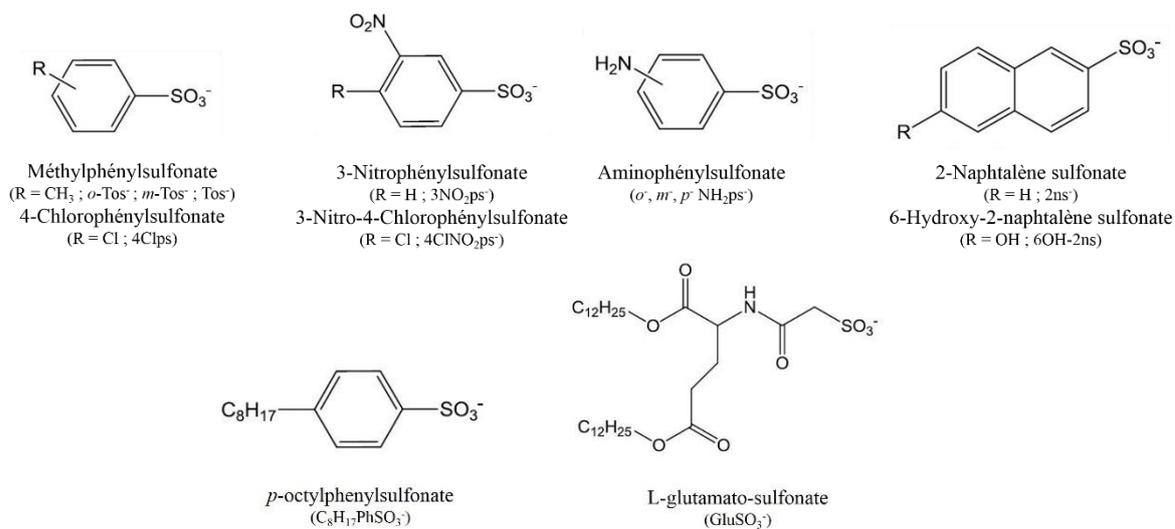


Figure 10 : Exemples de ligands 4R-1,2,4-triazole et anions dérivés des sulfonates étudiés dans la littérature [62, 64] ; En gras, les ligands étudiés au cours de cette thèse

Ligand	Anion	Températures de TS (K) $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$	Références
(Htrz)₂/trz	BF₄⁻	345/385	[65-67]
Htrz	BF₄⁻	323/345	[65, 66]
	Cl ⁻	297/313	[68]
	ClO ₄ ⁻	341/358	[66]
	NO ₃ ⁻	345/355	[69]
NH₂trz	BF₄⁻	250/260	[63, 70]
	Br⁻/Cl⁻/I⁻	270-316	[69, 71, 72]
	NO ₃ ⁻	310/347	[69, 71, 73]
	ClO ₄ ⁻	247/249	[69, 71, 72]
	NH ₂ PhSO ₃ (o ⁻ , m ⁻ , p ⁻)	250-320	[74]
	1ns ⁻	229/235	[75]
	2ns ⁻	283/297	[75]
C_nH_{2n+1}trz	SiF ₆ ²⁻	241/255	[72]
	BF ₄ ⁻	180-255	[76]
	ClO ₄ ⁻	165-240	[76]
	Cl ⁻	290-361	[77]
	NO ₃ ⁻ (n = 18)	270-270	[78]
	CF ₃ SO ₃ ⁻	195-240	[76, 79]
hyetrz	Ptol ⁻	285-335	[76]
	BF ₄ ⁻	215/225	[80, 81]
	ClO ₄ ⁻	245/255	[80, 81]
	PF ₆ ⁻	195/205	[80, 81]
mxetrz	Cl ⁻ /Br ⁻ /I ⁻	285-314	[80, 81]
	BF ₄ ⁻	240/244	[82]
	CF ₃ SO ₃ ⁻	224/230	[82]
	NO ₃ ⁻	276/284	[82]
fatrz	Ptol ⁻	270/282	[82]
	BF ₄ ⁻	283-283	[83]
	CF ₃ SO ₃ ⁻	274/276	[83]
	NO ₃ ⁻	297/307	[83]
tbatrz	Ptol ⁻	263/268	[83]
	BF ₄ ⁻	250/258	[84]
	CF ₃ SO ₃ ⁻	284/309	[84]
phazotrz	Ptol ⁻	226/238	[84]
	BF ₄ ⁻	160-160	[85]

Tableau 2 : Exemples de systèmes $[Fe(Rtrz)_3](Anion)_x.nH_2O$ reportés dans la littérature avec leurs caractéristiques : le type de transition et les températures de TS ; En gras, les ligands et les anions étudiés au cours de la thèse.

Le groupement R substitué en position 4 du cycle peut être de nature très variée. Il en ressort quatre groupes de ligands triazole (Figure 10). Le groupe 1 rassemble les ligands de petite taille, le Htrz et le NH₂trz, qui sont les deux premiers ligands à avoir été étudiés. Le groupe 2 est constitué de ligands présentant des chaînes plus ou moins longues : alkyles C_nH_{2n+1}trz, hydroxyalkyles HOC_nH_{2n}trz et alkyloxys C_nH_{2n+1}OC₂H₄trz. Le groupe 3 est composé de ligands possédant des groupements plus encombrants, souvent aromatiques. Enfin, les ligands plus « exotiques » contenant des fonctions ester, azo ou acide carboxylique [86] ont aussi été mis en œuvre et sont rassemblés dans le groupe 4.

La variation de la nature du contre-ion a permis d'aboutir à des complexes très différents. En effet, ils peuvent être monovalents et inorganiques comme Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , ou encore ClO_4^- mais aussi organiques avec des fonctions sulfonates, phénylsulfonates et naphthalènesulfonates. Enfin, des anions divalents peuvent également être utilisés tels les dérivés fluorés, comme par exemple le SiF_6^{2-} , les sulfates SO_4^{2-} et les décaborates $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$.

Le nombre de molécules d'eau présentes au sein du complexe, inclus dans la structure cristalline et/ou à la surface des matériaux, a également un rôle important lors de la transition.

Ainsi le solvant utilisé lors de la synthèse, le ligand, l'anion et le taux d'hydratation sont des facteurs permettant la modulation des propriétés de transition. Au travers de ces quelques exemples de **composés à base de Fe(II) et de ligand triazole**, nous pouvons remarquer la **grande diversité** de cette famille de composés présentant des types de transition variés et une gamme de température de TS possible très large en fonction de la nature du ligand et/ou du contre-ion.

I.2.3. Propriétés structurales des polymères de coordination à base de Fe(II) et de ligand triazole

Les triples ponts entre les atomes métalliques de Fe(II) et les ligands triazoles conduisent à la formation singulière de **composés polymériques à transition de spin formés de chaînes linéaires**. La structure linéaire fut évoquée dès l'apparition des premiers matériaux à base de Fe(II) et de ligand triazole en 1977 par Haasnoot et *coll.* par des analyses spectroscopiques [60]. Cependant, ces composés sont majoritairement synthétisés sous forme d'une poudre plus ou moins cristalline ce qui a freiné l'obtention d'une structure cristalline par rayons X sur monocristal. Jusqu'à récemment, les données cristallographiques obtenues sur ces composés étaient issues de diverses mesures d'absorption de rayons X [45, 73, 87-92].

Aujourd'hui, il est possible d'étudier les matériaux à base de Fe(II) et de ligand triazole par diffraction de rayons X permettant l'acquisition de nombreuses structures cristallines plus précises [16, 59, 93, 94]. Une analyse par diffraction sur poudre a été menée en 2011. Urakawa et *coll.* ont couplé cette technique avec la spectroscopie Raman afin de confirmer la structure polymérique du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ [95]. Les auteurs ont également mis en évidence des interactions interchaînes relativement courtes mais n'ont pas obtenu de structure suffisamment détaillée du composé. Quelques années plus tard, la première structure cristalline de ce matériau a été trouvée grâce à une poudre suffisamment cristalline pour mener à bien des analyses par diffraction des rayons X sur poudre [93]. Une représentation des chaînes cristallines de ce composé est présentée sur la Figure 11. Grosjean et *coll.* ont ainsi réussi à distinguer les deux ligands Htrz et trz⁻ et ont également prouvé la présence d'interactions interchaînes directes de type liaison hydrogène entre les ligands de deux chaînes voisines et d'interactions indirectes de type liaison hydrogène entre les contre-ions BF_4^- et les ligands. Il en ressort

de cette étude une autre information concernant l'hydratation de ce composé : aucune molécule d'eau n'est présente dans la structure. Ainsi, seules les interactions interchaînes seraient à l'origine de la coopérativité dans ce composé.

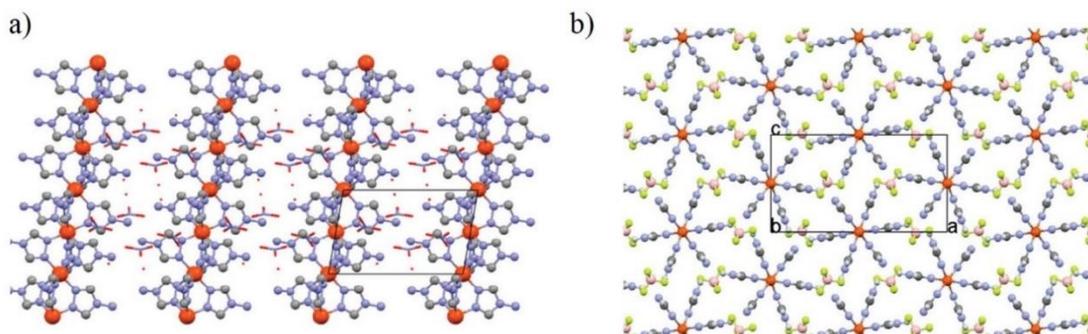


Figure 11 : (a) Vue d'ensemble des chaînes orientées le long de l'axe b pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; (b) Vue d'ensemble des chaînes orientées le long de l'axe b pour le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ [93, 94]

En parallèle, les premières études sur monocristal ont été menées sur le composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. La structure à l'état BS de ce composé a été déterminée et a permis de mettre en évidence les différentes interactions présentes au sein du cristal [94]. Une étude structurale complète a également été menée sur des monocristaux $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)(SiF_6)_{0,5}$, mettant en évidence une rotation des chaînes associée à la TS [59].

Aujourd'hui, l'élaboration d'une véritable base de données structurales pour les matériaux polymériques à base de Fe(II) et de ligand triazole est en cours de finition au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables de l'ICMCB [16, 59]. Le travail présenté dans cette thèse n'a pas pour objectif de contribuer à cette base de données, mais il y sera fait allusion lorsque nécessaire.

I.2.4. Applications potentielles des composés polymériques linéaires à base de Fe(II) et de ligand triazole

L'intérêt majeur des composés à base de Fe(II) et de triazole est qu'ils présentent des propriétés de transition proches de la température ambiante [55, 56, 96, 97]. C'est donc avec une grande attention que la communauté scientifique s'est intéressée à ces composés et à leurs applications potentielles *via* le dépôt de nombreux brevets [98-103].

I.2.4.1. Propriétés X-chromiques des composés polymériques à base de Fe(II) et de triazole (X = thermo-, piézo-, photo-)

Le changement de couleur confère à ces composés des propriétés de thermochromisme utilisables dans de nombreuses applications potentielles.

La transition de spin peut être comparée à un interrupteur « ON/OFF », représentant les deux états magnétiques, actionné par la lumière, la pression ou la température. De ce fait, ces composés pourraient être utilisés dans le **stockage de données** et dans des **affichages thermiques**. Un des premiers dispositifs thermiques pour le stockage de données à base de ces composés à TS a été élaboré par Kahn et coll. en 1998 [70, 96]. Plus récemment, ce même principe a été repris pour l’affichage d’information [104]. Etablir un affichage thermique contenant des matériaux à base de Fe(II) et de ligand triazole implique de chauffer ou refroidir localement une zone d’affichage afin de déclencher le phénomène de transition de spin et le thermochromisme de ces composés (Figure 12).

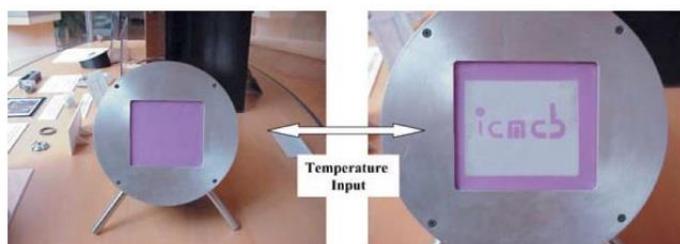


Figure 12 : Dispositif à base de composés polymériques Fe(II)-triazole pour l’affichage [104]

Leur sensibilité aux variations de température peut également être exploitée dans de nombreux domaines. Par exemple, ces matériaux peuvent être utilisés en tant que pigments dans des peintures ou des encres ou bien être incorporés dans des capteurs de température. Très récemment, Lapresta-Fernandez et coll. ont étudié un dispositif à base de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et de divers polymères afin de réaliser un **capteur de température** sur la base de la propriété de thermochromisme de ce matériau (Figure 13) [105]. La mesure de la couleur visualisée sur le capteur permet de déterminer la température.

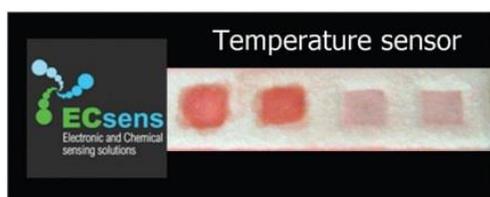


Figure 13 : Exemple de capteur de température à base de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et de PMMA [105]

Ces composés à base de Fe(II) et de ligand triazole sont très sensibles aux variations de pression. La propriété piézo-chromique de ces matériaux peut alors être utilisée dans la réalisation de capteurs de pression [59].

Récemment, Eric Freysz et coll. ont mis au point un système de détection de laser à base de particules composées de Fe(II) et de ligand triazole. Cette famille de matériaux ne présente pas de propriété photochromique. Néanmoins, la chaleur engendrée par le rayonnement électromagnétique terahertz provoque la transition des particules incorporées dans une matrice [106-109]. Ce résultat a été mis en œuvre pour la conception de cartes optiques permettant de visualiser de tels rayonnements (Figure 14a). Un exemple de film de polymère contenant des particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est représenté sur la Figure 14b [109].

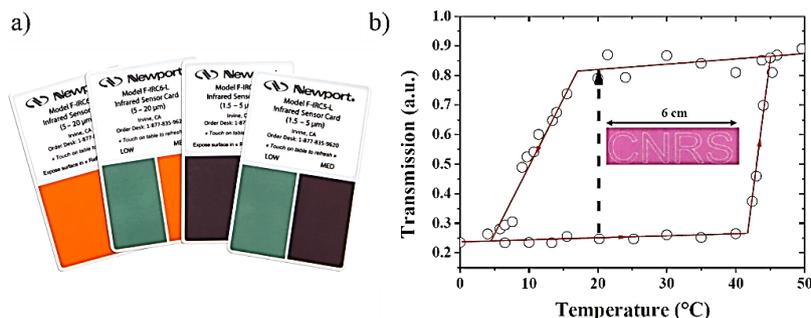


Figure 14 : (a) Carte optique Newport ® ; (b) Inscription au laser du mot « CNRS » sur un film de polymère contenant des particules $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2 \cdot H_2O$ [109]

Enfin, les nombreux brevets mis au point par le groupe Molécules et Matériaux Commutables de l'ICMCB ont permis la création d'une start-up à Bordeaux [100-102]. La société Olikrom souhaite utiliser notamment les composés à base de Fe(II) et de ligand triazole ainsi que leurs propriétés X-chromiques.

I.2.4.2. Applications dans l'électronique moléculaire

Ces dernières années, les différents groupes de recherche se sont penchés sur la propriété de transport de charge dans le cadre de molécules uniques mais aussi de nanoparticules. Prins et *coll.* étudièrent en 2011 cette propriété de transport sur des nanoparticules $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2$ de 11 nm encapsulées par un surfactant et placées sur un gap entre deux électrodes d'or [110]. Les auteurs ont montré qu'il était possible d'envoyer un courant à travers ces nanoparticules. La conductance de ces objets est alors dépendante de la température et l'hystérèse thermique caractéristique de ce composé a été reproduite. La même année, et dans la continuité de ces travaux, Etrillard et *coll.* ont déposé des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (180x650 nm) sur des nano-tranchées de 80 à 100 nm entre deux électrodes Ni/Au [111] (Figure 15). Les auteurs ont observé une nouvelle **propriété de photoconduction** applicable dans le domaine du photovoltaïque.

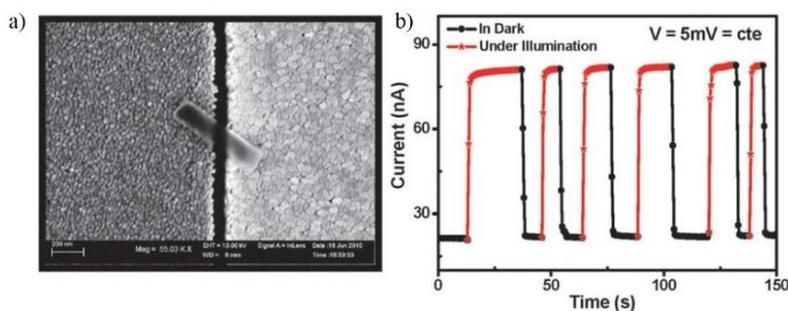


Figure 15 : (a) Cliché MEB d'une particule $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ déposée entre deux électrodes d'or ; (b) photoconductance observée pour ce dispositif [111]

Sur le même composé, l'équipe de Bousseksou a mesuré, l'année suivante, la conductivité en fonction de la température pour des particules de différentes morphologies et tailles (de 100 nm à plusieurs micromètres) (Figure 16). Ces mesures confirment le lien entre la conductance du matériau et ses propriétés de transition de spin [97]. Il en ressort que les matériaux sous forme nanométrique possèdent également des propriétés de conduction. En 2013, d'autres mesures sont également menées sur le

composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ confirmant la forte dépendance entre la conductivité et la transition de spin (Figure 16) [112]. De nombreuses applications dans le domaine de la nanotechnologie ou de la spintronique sont donc concevables.

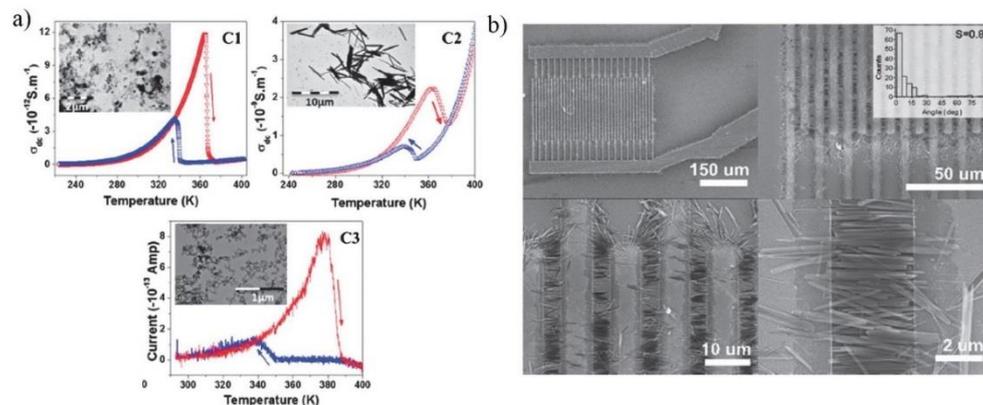


Figure 16 : (a) Mesures de conductivité sur des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ de tailles et de morphologies différentes. La courbe en rouge correspond à la montée en température et celle en bleu à la descente [97] ; (b) Particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ déposées sur des électrodes [112]

1.2.4.3. Autres exemples d'applications potentielles

Il a été montré que lors de la transition, certains composés à TS présentent une variation conséquente du volume de la maille cristalline, réversible à l'état solide, avec une amplitude importante pouvant atteindre 10 % dans le cas du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ [16]. Cette propriété de changement de volume serait donc exploitable dans toutes les applications utilisant des variations de dimension [113].

De plus, il est possible de détecter des plasmons de surface en jouant sur la variation de l'indice de réfraction lors de la TS. De récents essais ont été menés sur des matériaux hybrides à base d'or et de $[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{trz})_3](\text{Tos})_2$ [114, 115].

Par ailleurs, des études ont été menées sur les **propriétés de fluorescence** de la Rhodamine greffée sur certains composés à base de Fe(II) et de ligand triazole notamment sur des nanoparticules de 10 nm de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{A}_2$ (avec $\text{A} = \text{Tos}^-$ ou NO_3^-) [116]. Il a été montré que la luminescence peut indirectement mesurer un paramètre externe comme la température *via* son impact sur la transition de spin. Un effet de synergie a été mis en avant entre la fluorescence et la transition de spin [117]. En exploitant ces résultats, des composés sous forme de films minces peuvent être utilisés pour l'imagerie thermique par exemple.

L'utilisation de particules à transition de spin dans des dispositifs électroniques n'est possible qu'avec une réduction de leur taille. Les nanoparticules, caractérisées par une des dimensions inférieures à 100 nm, sont requises pour accéder à ce genre de dispositifs. Il est donc nécessaire de **pouvoir moduler et contrôler la taille de ces particules**.

Chapitre I.3. Design des particules polymériques 1D à base de Fe(II) et de ligand triazole

Comme nous venons de le voir, les matériaux à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole sont potentiellement applicables dans les domaines de l'affichage, du stockage de données, des circuits électroniques ou encore des capteurs. La nanotechnologie est de plus en plus présente et nécessite une réduction drastique de la taille des différents composants utilisés. Les propriétés de transition recherchées dépendent des applications visées. L'objectif idéal serait donc d'obtenir des propriétés « à la carte » pour répondre aux cahiers des charges des applications. Auparavant, **il est nécessaire de contrôler la synthèse et de réaliser un design rationnel des particules afin de développer de nouvelles applications et d'optimiser leurs propriétés.** Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer, dans un premier temps, sur les différentes méthodes de synthèses utilisées pour les composés à transition de spin. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux diverses méthodes de mise en forme de ces matériaux ainsi qu'à leurs propriétés.

I.3.1. Réduction de la taille des particules à transition de spin : taille limite et approche théorique

Le processus de contrôle de la synthèse, et donc de la taille et de la morphologie des particules à TS, requiert une connaissance des limites concernant la propriété de transition observée pour des particules. En effet, **la transition de spin est un phénomène étroitement lié à la coopérativité du matériau.** La diminution de la taille des particules vers des tailles nanométriques peut donc avoir un impact sur les propriétés de transition. Des travaux théoriques ont été menés sur le nombre minimum de centres métalliques en interaction nécessaires pour observer le phénomène de transition de spin. Les premières études par Sorai et *coll.* en 1974 montrent qu'un cluster de 70 à 100 molécules en interaction permet de visualiser la TS [17]. En 1993, il a été prouvé qu'une nanoparticule, comportant 1000 centres de Fe(II) interagissant fortement, conserve un comportement coopératif avec une hystérèse de 40 K [26]. La taille de cette nanoparticule serait comparée à un cube de 4 nm de côté d'après Kahn en 1998 [96], puis à un cube de 7 nm de côté en 2004 dans le cas d'un composé de la famille des 1,2,4-triazole [104].

Concernant le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, des travaux basés sur la thermodynamique et la coopérativité ont montré que la taille d'un domaine nécessaire pour visualiser une hystérèse abrupte de 40 K est de 11 molécules [67]. A travers ces quelques travaux théoriques, nous constatons qu'il est possible de réduire la taille des particules et de conserver les propriétés de transition et l'hystérèse thermique.

I.3.2. Mise en forme des matériaux : intérêt des systèmes micellaires et des microémulsions

La synthèse des composés à base de Fe(II) et de ligand triazole, décrite dans le chapitre I.2.2, a l'avantage d'être instantanée. Cependant, **les particules présentent des morphologies mal définies et une grande polydispersité en taille**. Pour pallier ce problème, de nouvelles voies de synthèse ont été élaborées, par l'ajout d'un tensioactif par exemple [104]. Au cours de ces dernières années, ces voies de synthèse et de mise en forme ont été largement étudiées. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons aux systèmes micellaires et aux microémulsions permettant la mise en forme de particules à base de Fe(II) et de ligand triazole.

La voie micellaire est une technique largement utilisée dans la communauté de la transition de spin pour la synthèse et la mise en forme de nanoparticules bien définies. Le principe repose sur l'emploi d'une **émulsion inverse**, ou eau dans huile, où **les micelles formées vont servir de micro- ou nano-réacteurs pour la croissance des particules**. La taille et la morphologie des particules sont alors contrôlées par la forme des micelles inverses.

En 2004, Létard et *coll.* rapportent pour la première fois une synthèse de nanoparticules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$, de 60 et 200 nm, réalisée par voie micellaire inverse avec l'emploi d'un tensioactif neutre (Figure 17) [104]. Les propriétés de transition révèlent une TS proche de la température ambiante avec l'observation d'une hystérèse thermique. Suite à cela, une série de brevets a été déposée sur la voie micellaire inverse pour un ensemble de nanoparticules à base de ligands triazole [118]. La synthèse par micelle inverse et par microémulsion est alors de plus en plus étudiée et s'étend à de nombreux composés à base de Fe(II) et de ligand triazole. L'impact des modifications du protocole expérimental sur la morphologie et les propriétés des particules à transition de spin a été largement réalisé au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables (ICMCB) [119, 120]. La première étude concerne le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ où il a été montré qu'en variant le rapport massique tensioactif/eau, il est possible de modifier les tailles des particules en passant à des tailles micrométriques à nanométriques [119]. Les propriétés magnétiques en sont alors impactées : **lorsque la taille des particules diminue, les transitions deviennent graduelles et se décalent vers les basses températures avec une diminution de la largeur de l'hystérèse** [121]. La transition tend même à disparaître pour des particules inférieures à 50 nm.

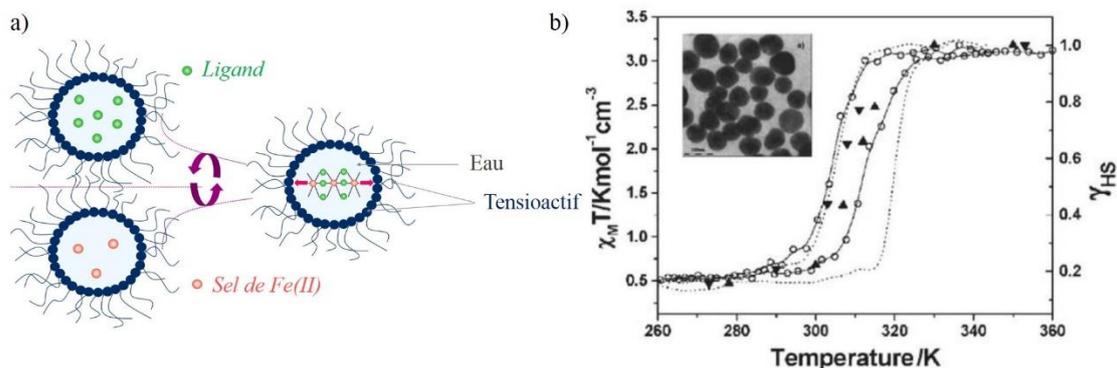


Figure 17 : (a) Représentation schématique de la synthèse par voie micellaire de nanoparticules à base de Fe(II) et de ligand triazole ; (b) Propriétés magnétiques $\chi_M T = f(T)$ du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot 3H_2O \cdot 0,03$ surfactant pour des nanoparticules (trait plein) et pour les particules macroscopiques (pointillés) obtenues par synthèse traditionnelle. Les triangles noirs correspondent au suivi de la TS par spectroscopie Raman (à 244 cm^{-1}). En encart, cliché MET de ces nanoparticules [122]

D'autres composés ont été synthétisés à l'aide d'un système micellaire inverse à base de Tergitol NP9 et d'eau. De nombreuses morphologies originales, comme des oursins ou des bâtonnets, ont ainsi été obtenues en jouant sur certains paramètres de synthèse (Figure 18) [120].

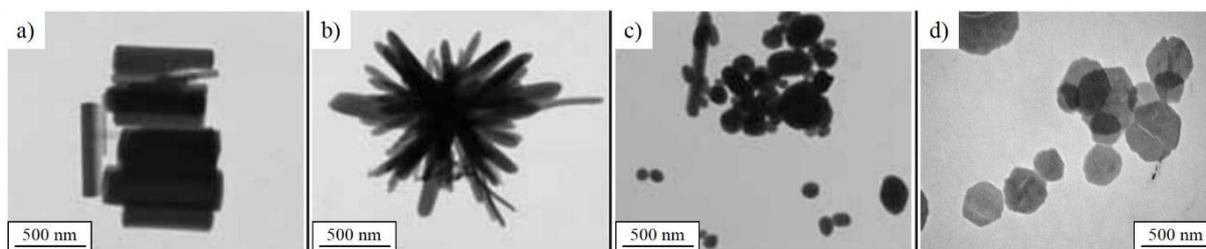


Figure 18 : Clichés MET de particules de (a) $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$; (b) $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$; (c) $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$; (d) $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$ [120]

Les **microémulsions**, plus largement employées pour la synthèse et la mise en forme de matériaux à transition de spin, diffèrent du modèle précédent par l'ajout d'une troisième phase qui correspond à la phase dispersante. Une microémulsion inverse est un système stable constitué d'une phase dispersée, généralement de l'eau, dans une phase dispersante organique, le tout stabilisé par un tensioactif. L'équipe de Bousseksou s'est intéressée aux microémulsions en élaborant un système à base d'eau-éthanol/n-octane/NaAOT. Le bis-(2-ethylhexylsulfosuccinate) de sodium (NaAOT), utilisé comme tensioactif, est une molécule amphiphile anionique capable de former des micelles inverses. Les particules $[Fe(NH_2trz)_3](Tos)_2$ obtenues ont des tailles de 4 nm [123] et 10 nm [116]. Une transition de spin vers 295 K est observée pour chaque cas, signe que le phénomène de transition peut se produire pour des objets nanométriques. Il est possible de changer la nature des différentes phases et du tensioactif de cette microémulsion et de chauffer le milieu réactionnel dans le but de modifier la taille et la morphologie des particules [124, 125].

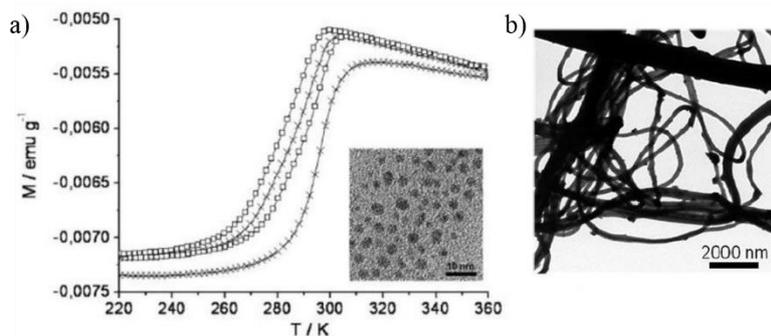


Figure 19 : (a) Mesures magnétiques et cliché MET de nanoparticules $[Fe(NH_2trz)_3](Tos)_2$; (b) Cliché MET de particules fibreuses $[Fe(NH_2trz)_3](Tos)_2$. Diamètre : 100 nm à 1 μm . Longueur : quelques μm [124]

En 2007, Coronado et coll. ont obtenu le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ sous forme de nanoparticules de 10 nm synthétisées grâce à une microémulsion à base d'octane et d'AOT (Figure 20). Après évaporation du solvant, les nanoparticules sont emprisonnées dans une matrice de tensioactif. Des analyses magnétiques montrent que ces nanoparticules possèdent les mêmes propriétés de transition que le matériau macroscopique, c'est-à-dire une TS abrupte avec une large hystérèse de 30 à 40 K. Une variation du taux de tensioactif conduit à la formation de nanoparticules de tailles comprises entre 6 nm et 35 nm [126].

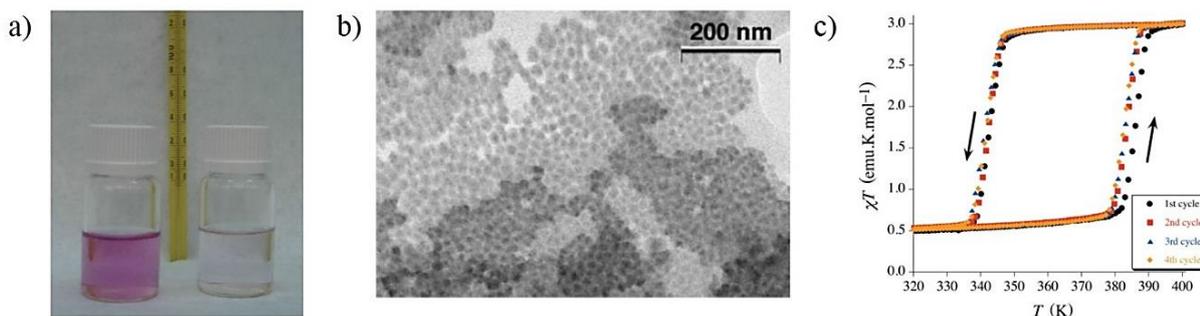


Figure 20 : (a) Suspension de nanoparticules bistables $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ dans la microémulsion. A gauche : état BS rose et à droite : état HS blanc ; (b) Cliché MET de nanoparticules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$; (c) Propriétés magnétiques des nanoparticules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ de 11 nm [127]

Ces résultats contradictoires, observés dans la littérature, mettent en évidence la nécessité de comprendre le phénomène de transition de spin à l'échelle nanométrique. La question évidente qui se pose alors est de savoir si une réduction de la taille des particules à quelques nanomètres modifie les propriétés de commutation du matériau. Nous tenterons de répondre à cette question au cours de ce travail de thèse.

I.3.3. Design de particules hybrides à base de Fe(II) et de ligand 1,2,4-triazole

L'encapsulation ou le greffage des matériaux à transition de spin, par des molécules ou des nanoparticules, est un procédé qui permet la **formation de nouveaux matériaux**, appelés nanohybrides ou encore nanocomposites, et conduit ainsi à des **matériaux combinant plusieurs propriétés** [128]. Par définition, ces nouveaux matériaux sont composés de deux matériaux de natures différentes : la première doit être organique ou biologique et la seconde inorganique ou minérale. Différents matériaux inorganiques ont déjà été utilisés pour l'encapsulation ou le greffage de particules à TS dans l'optique **d'accéder à des matériaux présentant de nouvelles propriétés**. Cependant, ces essais restent très peu nombreux.

En 2011, Titos Padilla et *coll.* se sont basés sur la synthèse par microémulsion pour élaborer pour la première fois des particules de type **cœur@écorce** à base de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et de silice (Figure 21) [129]. Un précurseur de la silice, le tétraéthoxysilane (TEOS) est incorporé dans une microémulsion eau/Triton X-100-hexanol/cyclohexane. Les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ formées ont une taille moyenne de 147 x 92 nm et sont recouvertes d'une écorce de silice. Ces particules hybrides sont ensuite greffées par des molécules fluorophores. Les propriétés magnétiques mesurées montrent une **transition abrupte avec une large hystérèse** thermique centrée à une température proche de l'ambiante et similaire à la TS du matériau macroscopique. Le diffractogramme sur poudre des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SiO}_2$ révèle des **propriétés structurales comparables au matériau macroscopique sans silice**. Les pics sont cependant moins bien définis et d'intensité plus faible.

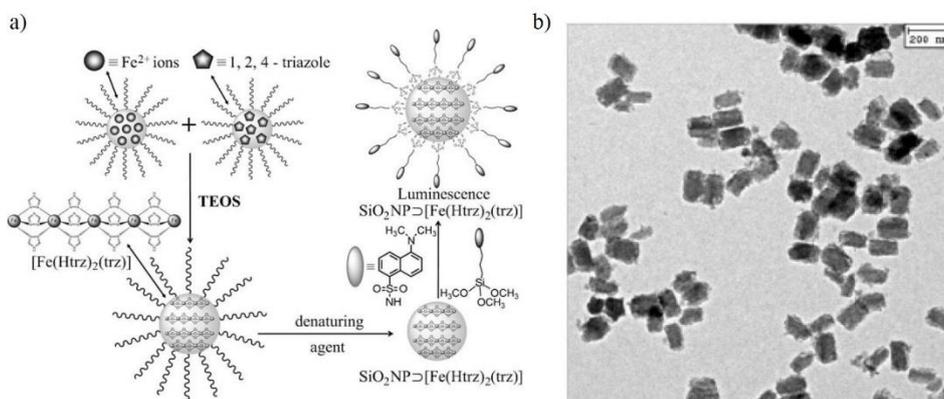


Figure 21 : (a) Schéma de la synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SiO}_2$; (b) Cliché MET des particules [129]

Un autre exemple d'encapsulation a été rapporté par l'équipe de Suzuki en 2008. Leurs travaux portent sur la conception de particules cœur@écorce à partir d'une polymérisation en émulsion du méthacrylate de trifluoroéthyle (TFEMA). Les auteurs décrivent des particules de tailles voisines de 100 nm de type cœur@écorce qui présentent un cœur composé de PTFEMA et de nanoparticules à transition de spin $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}](\text{ClO}_4)_2$ et une écorce en alcool polyvinylique (PVA) [130, 131]. Les auteurs mentionnent que les particules encapsulées présentent un comportement

magnétique mais les propriétés magnétiques n'ont cependant pas été comparées au matériau macroscopique.

L'incorporation de nanoparticules dans des matrices inorganiques reste jusqu'à présent peu étudiée. Un parallèle peut être réalisé avec l'élaboration de particules à TS de type cœur@écorce où l'écorce est comparable à une matrice. Un des exemples est celui décrit par Faulmann et coll. [132]. Une suspension aqueuse de nanoparticules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ préalablement synthétisées par la voie traditionnelle est mélangée à une solution méthanolique contenant un précurseur de la silice. Après gélification, repos et séchage, un xérogel de silice et de nanoparticules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, de 2 à 5 nm, a été obtenu (Figure 22). Les propriétés magnétiques de ce matériau composite révèlent la conservation de la transition avec hystérèse. Cependant, la TS est incomplète et décalée de 20 K vers les hautes températures.

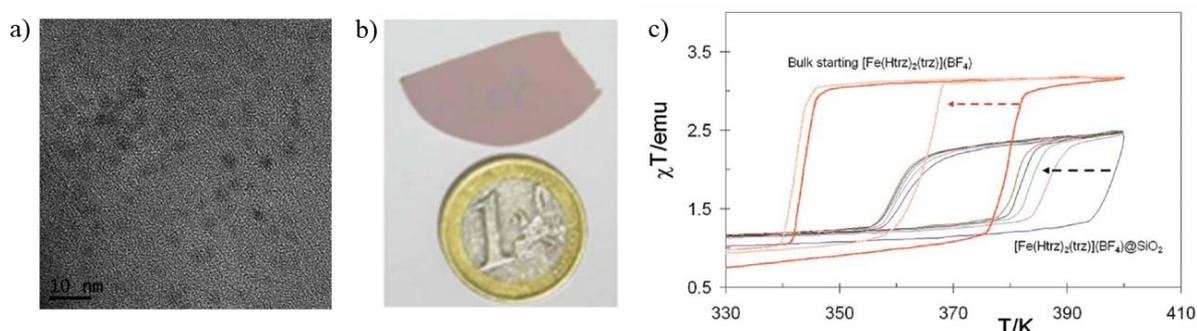


Figure 22 : (a) Cliché MET haute résolution du xérogel de silice contenant les nanoparticules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$; (b) Photographie du matériau obtenu sous formes de monolithe ; (c) χT en fonction de la température des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@SiO_2$ comparé au matériau macroscopique. Les flèches indiquent la diminution de l'hystérèse thermique après plusieurs cycles de chauffage/refroidissement de température [132]

Un second exemple d'insertion de particules dans une matrice a été rapporté par Durand et coll.. Dans cette étude, les nanoparticules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sont directement synthétisées dans un monolithe de silice. La première étape consiste à tremper un morceau de monolithe de silice dans une solution aqueuse de sel de fer et d'acide ascorbique. Le monolithe est ensuite placé dans une solution aqueuse contenant du ligand triazole. La réaction se produit alors dans les pores du monolithe. Les mesures magnétiques du matériau composite montrent une transition incomplète, en comparaison aux propriétés de TS du matériau macroscopique [133].

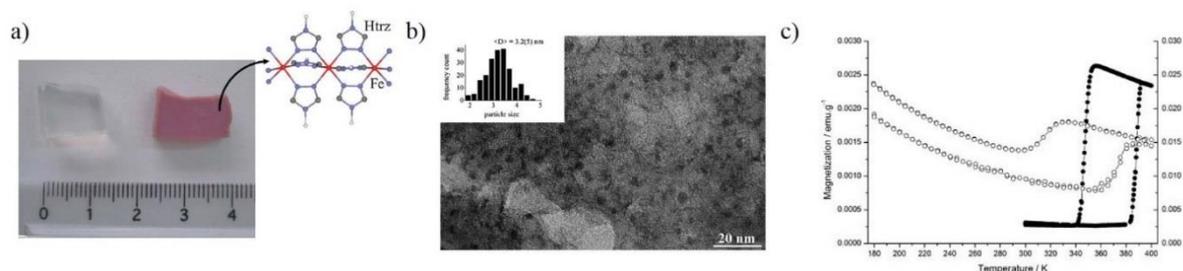


Figure 23 : (a) Photographie du monolithe de silice (à gauche) et du matériau nanocomposite silice/[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) ; (b) Cliché MET du monolithe silice/[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) ; (c) Mesures magnétiques du matériau composite silice/[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) (ronds creux) et du composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) macroscopique (ronds pleins) [133]

Un autre type de matériau constitué de particules [Fe(NH₂trz)₃]Br₂ greffées par des nanoparticules d'or a par ailleurs été rapporté par Forestier et coll. en 2008 [122]. Les particules à base de Fe(II) et de triazole sont synthétisées dans un premier temps par la technique des micelles inverses. L'équipe a, dans un second temps, prouvé la présence de groupements amino en surface des particules en greffant des nanoparticules d'or de 3 nm qui ont une grande affinité pour les amines (Figure 24). Les mesures magnétiques sur l'ensemble [Fe(NH₂trz)₃]Br₂/Au n'ont cependant pas été menées, ne donnant aucune indication sur l'impact du greffage sur la TS.

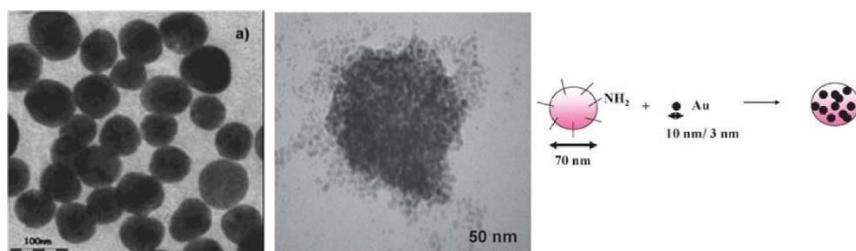


Figure 24 : Clichés MET des particules [Fe(NH₂trz)₃]Br₂ avant (à gauche) et après (à droite) greffage des nanoparticules d'or de 3 nm [122]

Au cours de ce chapitre sur la synthèse et la mise en forme des particules polymériques 1D à base de Fe(II) et de ligand triazole, nous avons montré **l'importance des paramètres de synthèse sur la taille et la forme des particules**. Il apparaît nécessaire de désormais **contrôler de façon rationnelle la synthèse et les propriétés des particules**. Ce point constituera le fil rouge de ce travail de thèse.

Chapitre I.4. Composés étudiés

Au cours de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur trois composés à base de Fe(II) et de ligand triazole, choisis pour la complémentarité de leurs caractéristiques de TS. Le premier est le matériau $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ qui présente une transition abrupte avec une large hystérèse au-dessus de la température ambiante. Le second est le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ qui transite à une température inférieure à l'ambiante. Sa TS est graduelle avec une hystérèse de quelques kelvins. Enfin, le dernier est le matériau $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ qui montre une transition abrupte avec hystérèse à la température ambiante. Dans ce paragraphe, nous rapportons de brefs rappels bibliographiques concernant chacun des composés étudiés. A titre de remarque, la formule générale de ces matériaux est $([\text{Fe}(4\text{R-1,2,4-Trz})_3]\text{X}_2)_\infty$ mais afin d'alléger le texte, nous omettons volontairement la notion de chaînes infinies de cette formule. De plus, la formule générale $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est également simplifiée en $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$.

I.4.1. $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$: TS abrupte au-dessus de la température ambiante

Le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est sans doute l'un des matériaux à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole le plus étudié au sein de la communauté. Ce composé est issu de la synthèse entre un équivalent de Fe(II) tétrafluoroborate hexahydraté et trois équivalents de ligand **1H-1,2,4-triazole**. Le schéma du ligand est représenté sur la Figure 25.

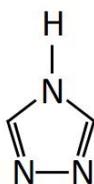


Figure 25 : Représentation schématique du ligand 4H-1,2,4-triazole

En 1977, Haasnoot et *coll.* ont rapporté pour la première fois ce composé après une synthèse entre deux solutions aqueuses contenant un sel de fer et un ligand [60]. Des analyses ATD (Analyse Thermique Différentielle) ont mis en évidence une transition de spin au-dessus de la température ambiante avec un $T_{1/2\downarrow}$ oscillant entre 346 K et 349 K et $T_{1/2\uparrow}$ entre 378 K et 380 K. Cette transition abrupte était accompagnée d'une hystérèse de 31 K. Les propriétés optiques et magnétiques de ce composé ont été décrites en 1992 par Kahn et *coll.* [70]. **La TS, très abrupte** située entre 349 K et 391 K **avec une hystérèse** de 42 K, est représentée sur la Figure 26.

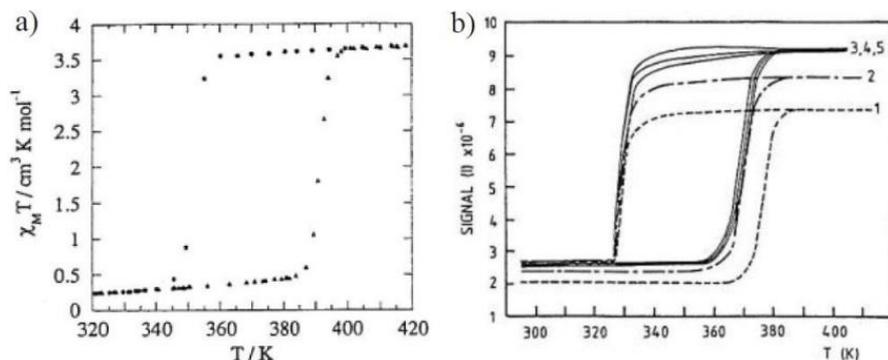


Figure 26 : (a) $\chi_M T$ en fonction de la température ; (b) Evolution de la réponse optique lors des cinq premiers cycles en température [70]

Les auteurs ont également noté que les propriétés de transition de spin de ce composé étaient dépendantes de l'échantillon et que la TS semble s'améliorer au bout de trois cycles, signe d'une « mise en forme » probable du matériau lors de la transition. Les TS restent toujours aussi abruptes mais les $T_{1/2\uparrow}$ se décalent progressivement vers les basses températures, conduisant à une valeur d'hystérèse proche de 50 K.

Deux ans plus tard, en 1994, Kröber et *coll.* ont rapporté une étude plus détaillée du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ [65]. Ce composé, présent sous deux formes distinctes référencées **1a** et **1b**, est obtenu par une synthèse relativement simple. Le composé **1a** provient de la réaction entre trois équivalents de ligand dissous dans 10 mL d'éthanol et d'un équivalent de sel de fer dissous dans 20 mL d'eau et le composé **1b** est synthétisé de la même manière mais avec uniquement du méthanol en tant que solvant. Les propriétés magnétiques mesurées montrent une transition très abrupte où le premier cycle se situe entre $T_{1/2\downarrow} = 345$ K et $T_{1/2\uparrow} = 385$ K pour le composé **1a**. Le $T_{1/2\uparrow}$ des cycles suivants se décale progressivement vers les basses températures tout en gardant un caractère très abrupt et une large hystérèse pouvant atteindre 50 K. Selon les auteurs, cette observation pourrait provenir d'un « rodage » du matériau stabilisant ainsi les TS des cycles suivants. En ce qui concerne le composé **1b**, la transition, moins abrupte que le composé **1a**, se situe entre $T_{1/2\downarrow} = 325$ K et $T_{1/2\uparrow} = 345$ K. Les cycles thermiques suivants se stabilisent en modifiant légèrement le $T_{1/2\uparrow}$ avec un décalage vers les basses températures diminuant ainsi la largeur de l'hystérèse. Les courbes magnétiques des composés **1a** et **1b** sont rapportés sur la Figure 27.

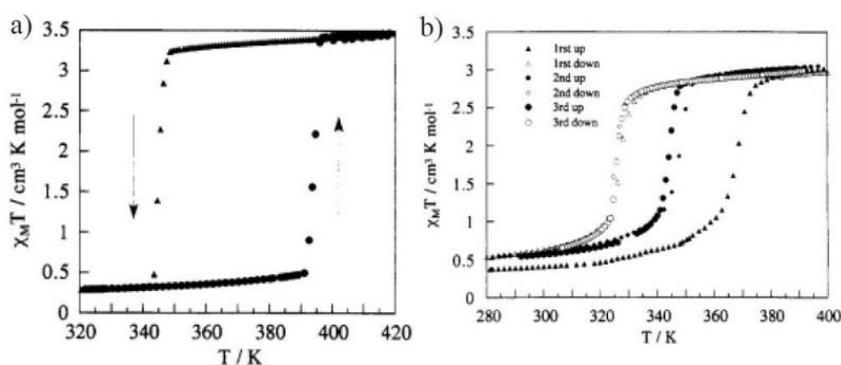


Figure 27 : Courbes $\chi_M T$, des cycles stabilisés, en fonction de la température des composés **1a** (a) et **1b** (b) [65]

La même année, Sugiyarto et *coll.* ont également travaillé sur ce matériau et rapporté des observations similaires [66]. Le matériau $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est ici mentionné avec une ou deux molécules d'eau selon le mode opératoire utilisé. Dans cet article, seule la forme déshydratée est étudiée. Des mesures magnétiques ont été effectuées sur deux composés issus du même mode de synthèse : l'un possède une transition située entre $T_{1/2\downarrow} = 351$ K et $T_{1/2\uparrow} = 385$ K et l'autre entre $T_{1/2\downarrow} = 341$ K et $T_{1/2\uparrow} = 371$ K.

Au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables (ICMCB), ce composé a largement été étudié. Ainsi, au cours de sa thèse, Nathalie Daro s'est penché sur la synthèse traditionnelle de ce matériau et a étudié l'influence des paramètres de synthèse tels que la concentration en réactif, la température de réaction, la vitesse d'addition dans l'optique de moduler les morphologies et les propriétés des particules [64]. Lorsque la concentration en réactifs augmente, la largeur de l'hystérèse semble s'élargir, passant de 11 K à 24-27 K. La variation de la température de réaction et de la vitesse d'addition influe également sur les transitions : les TS sont décalées vers des températures plus élevées et perdent légèrement leur caractère abrupt avec une augmentation de la largeur de l'hystérèse. Notons également une modification de la taille et de la morphologie des particules lorsque la température de réaction augmente. A titre d'exemple, à 0 °C, des particules de formes mal définies sont obtenues et à 80 °C, des particules sous forme de bâtonnets sont observées. Les propriétés de commutation sont, quant à elles, décalées vers les hautes températures et l'hystérèse s'élargit de 20 à 35 K (Figure 28).

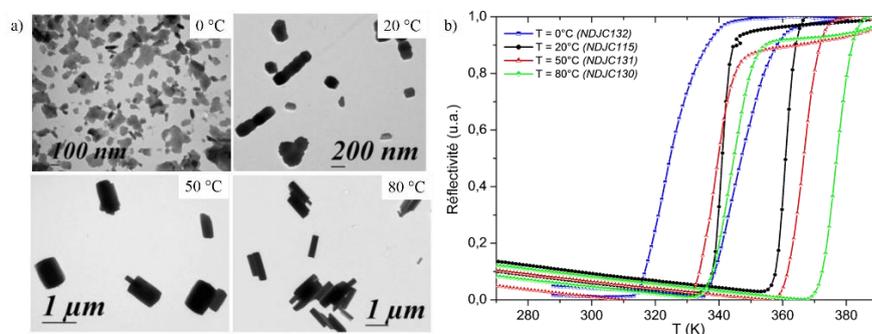


Figure 28 : (a) Clichés MET de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ synthétisées à des températures de réaction différentes : 0 °C, 20 °C, 50 °C et 80 °C ; (b) Mesures optiques de ces différents lots de particules (cycle stabilisé) [64]

Après des décennies d'essais, la structure cristalline n'a finalement été obtenue que très récemment par des analyses de diffraction de rayons X sur poudre [93]. Au cours de sa thèse, Arnaud Grosjean est parvenu à déterminer la **structure cristalline du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$** grâce à des particules suffisamment cristallisées pour être analysées par diffraction de rayons X sur poudre [59]. Les diffractogrammes sur poudre du composé dans les états BS et HS sont représentés sur la Figure 29 et les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau 3. Il est à noter que le diffractogramme BS sera utilisé par la suite comme référence pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Ref. Interne : JFCE163).

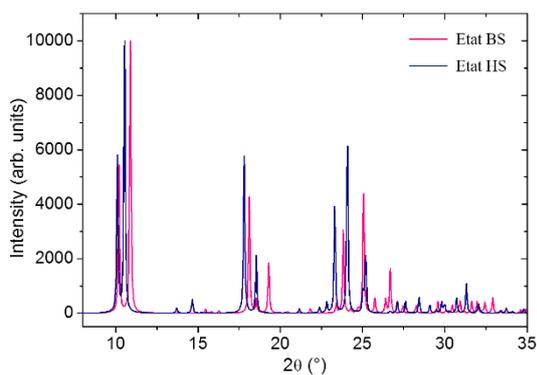


Figure 29 : Diffractogrammes sur poudre de référence du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ dans les états BS à 300 K (rose) et HS à 420 K (bleu) [59] (Ref. Interne : JFCE163)

	BS	HS
Température (K)	300	420
Formule chimique	$FeN_9C_6H_8BF_4$	
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	348,84	
Système cristallin	Orthorhombique	
Groupe d'espace	Pnma	
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 ³)	1172,3(1)	1309,3(1)
Densité	1,977	1,770

Tableau 3 : Données cristallographiques des états BS et HS du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ [59]

Le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ cristallise dans le **groupe d'espace orthorhombique Pnma** dans les deux états de spin. Les centres métalliques Fe(II) sont alignés selon l'axe b et sont reliés entre eux par les ligands **Htrz** et **trz⁻** formant des chaînes linéaires infinies de $[Fe(Htrz)_2(trz)]^+$ (Figure 30).

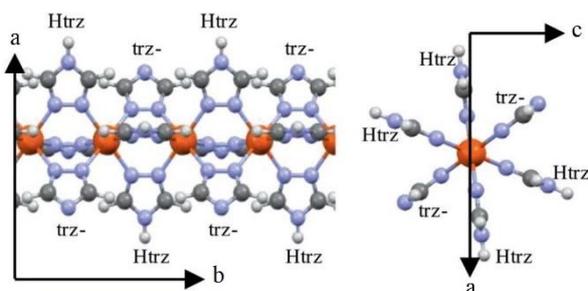


Figure 30 : Représentation d'une chaîne de $[Fe(Htrz)_2(trz)]^+$ le long de l'axe b et perpendiculaire à cet axe [59]

Il a également été montré l'**absence totale de molécule d'eau** au sein même de la structure cristalline de ce composé. De plus, il a été observé une **variation de 10 % du volume de la maille cristalline** entre les états BS et HS, qui correspond à un des plus hauts taux de dilatation BS-HS de tous les matériaux à TS. Des **interactions interchaînes** ont également été observées à travers des **liaisons hydrogène** entre les ligands de deux chaînes. Par ailleurs, des interactions interchaînes, de type liaison hydrogène, *via* le site anionique BF_4^- ont été rapportées. Le contre-ion se situe dans les cavités formées par trois chaînes de $[Fe(Htrz)_2(trz)]^+$. Grosjean et *coll.* ont réalisé des cycles thermiques sur ce composé et ont observé une amélioration tangible de la cristallinité et une grande résistance aux températures élevées (jusqu'à 520 K).

I.4.2. [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ : TS graduelle en-dessous de la température ambiante

Ce qui différencie le composé [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ du [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) est l'utilisation du ligand **4-Amino-1,2,4-triazole** lors de la synthèse (Figure 31).

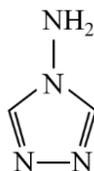


Figure 31 : Représentation schématique du ligand 4-Amino-1,2,4-triazole

Il fut découvert en 1990 par l'équipe de Lavrenova [63] qui reporta la synthèse d'un composé anhydre avec une transition à $T_{1/2}\uparrow = 338$ K et $T_{1/2}\downarrow = 307$ K, soit une hystérèse de 28 K. Deux ans plus tard, Kahn et coll. observèrent également un composé anhydre possédant, cette fois, une **transition plus graduelle** et incomplète située entre 248 K et 255 K [70]. La courbe de susceptibilité magnétique de ce composé est représentée sur la Figure 32. De telles différences pour les valeurs des températures de transition s'expliquent, à posteriori, par le mode de synthèse.

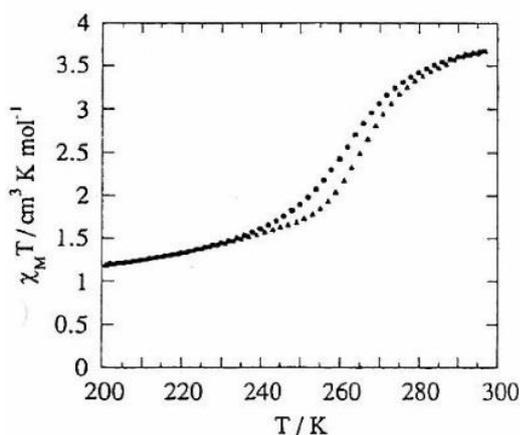


Figure 32 : Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ décrit par Kahn et coll. [70]

Une étude récente et approfondie de ce composé, décrite dans la thèse de Nathalie Daro [64], a montré que le produit issu de la synthèse est monohydraté [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂.H₂O, et présente une TS complète vers 220 K. Après déshydratation et réhydratation partielle, le composé [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂.0,5H₂O transite vers 242 K (Figure 33 a). Notons que le nombre de molécules d'eau présentes au sein du matériau est difficile à déterminer. Lors d'une étude sur l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés, des essais réalisés à 0 °C, 20 °C et 50 °C ont montré que la variation de la température de réaction modifie les caractéristiques de la transition (Figure 33b).

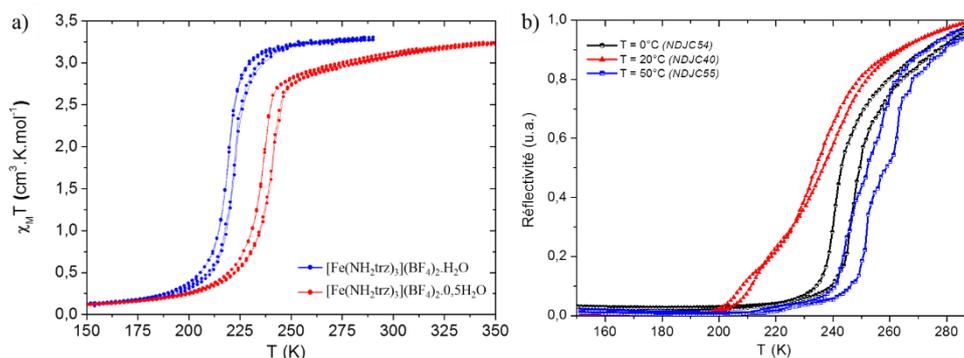


Figure 33 : (a) Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé monohydraté $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (en bleu) et partiellement hydraté $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (en rouge) ; (b) Propriétés optiques de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ synthétisées à 0 °C, 20 °C et 50 °C par voie traditionnelle directe [64]

Des transitions en deux étapes ont ainsi été observées qui pourraient provenir d'un taux d'hydratation différent ou bien d'une modification de la phase cristalline avec la présence de SiF_6^{2-} au sein de la structure du composé. Ce dernier point a été étudié par Arnaud Grosjean au cours de sa thèse. Il a réussi à déterminer la **phase cristalline** du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$. Le diffractogramme sur poudre du composé dans son état HS est représenté sur la Figure 34 (Ref. Interne : JFLM59) et les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau 4.

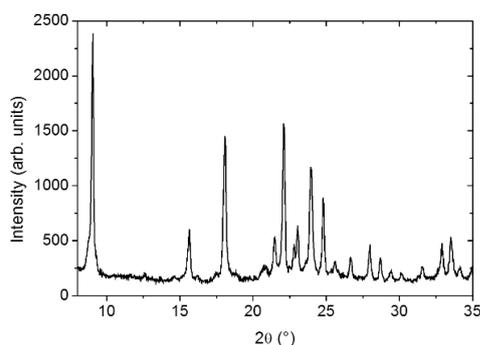


Figure 34 : Diffractogramme sur poudre de référence du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ (Ref. Interne : JFLM59)

HS	
Température (K)	300
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	$\text{P6}_3/\text{m}$
a, b (Å)	19,6439(4)
c (Å)	7,7265(2)
Volume (Å ³)	2582,06(9)

Tableau 4 : Données cristallographiques déduites du diffractogramme de rayons X sur poudre du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ à l'état HS [59]

Le composé adopte, dans son état HS, le **groupe d'espace hexagonal $\text{P6}_3/\text{m}$** . Par ailleurs, il a été montré que la structure cristallographique du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ est très similaire à l'arrangement cristallin du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$. Ces deux composés sont donc isostructuraux. **Le matériau $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ se révèle donc être un mélange de deux composés : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5}$.**

I.4.3. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: TS graduelle à la température ambiante

Décrit pour la première fois en 1990 par Lavrenova, ce composé possède une **transition de spin aux alentours de la température ambiante** [63]. Cet article, décrit un composé monohydraté et un composé anhydre. Les données magnétiques montrent des transitions différentes selon le taux d'hydratation du composé. La forme hydratée transite à $T_{1/2\downarrow} = 284 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 302 \text{ K}$ avec une hystérèse de 18 K et la forme anhydre transite à $T_{1/2\downarrow} = 302 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 312 \text{ K}$ avec une hystérèse plus étroite de 10 K. Par la suite, ce matériau a été étudié par de nombreux groupes comme Kahn et *coll.* Les propriétés magnétiques ($T_{1/2\downarrow} = 279 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 307 \text{ K}$) observées pour le composé sont illustrées sur la Figure 35.

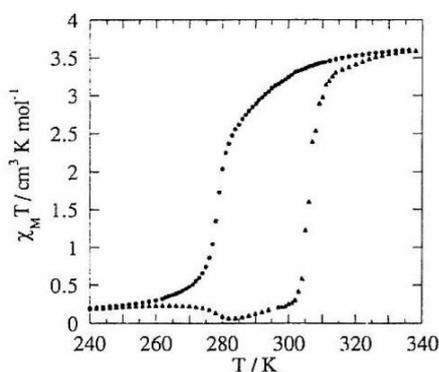


Figure 35 : Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ étudié par Kahn et *coll.* en 1992 [70]

En 2002, Berezovskii et *coll.* se sont également intéressés à ce composé qu'ils décrivent dans leur article comme étant anhydre [134]. Les températures de transition (Figure 36) rapportées se situent entre 318 K et 328 K. Ces différentes propriétés pourraient être expliquées par des protocoles de synthèse et/ou un degré d'hydratation différents.

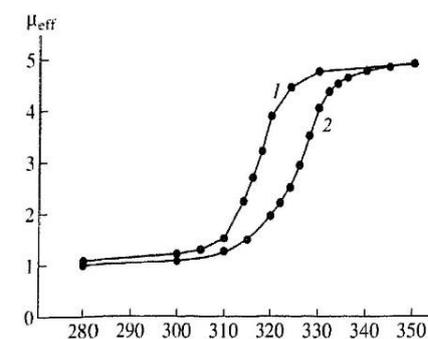


Figure 36 : Dépendance en température de μ_{eff} (en magnéton Bohr) du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ d'après les travaux de Berezovskii [134]

Récemment, au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables (ICMCB), de nombreuses études ont été réalisées sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ [64]. Ce composé, obtenu par synthèse directe, **contient des molécules d'eau** qui vont ainsi modifier les propriétés de transition. Les propriétés magnétiques effectuées sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ sont représentées sur la Figure 37.

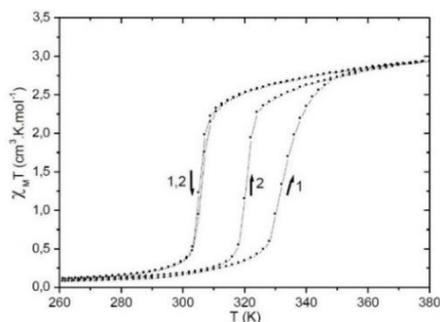


Figure 37 : Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [64]

Les données magnétiques montrent une première transition BS→HS vers 330 K lors de la première montée en température. Une seconde transition est observée entre 306 K et 321 K pour les cycles thermiques suivants. La largeur de l'hystérèse des cycles stabilisés est de 15 K. L'étude montre que cette première transition est due à une déshydratation du composé lors de la montée en température. Le nombre de molécules d'eau présentes dans le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ n'est pas contrôlable mais a un rôle déterminant dans les caractéristiques de la transition.

Des mesures par diffraction de rayons X sur poudre ont également été réalisées pour déterminer la structure cristalline de ce composé [59]. La faible qualité cristalline du composé ne permet cependant pas de remonter jusqu'à la structure cristallographique (Figure 38).

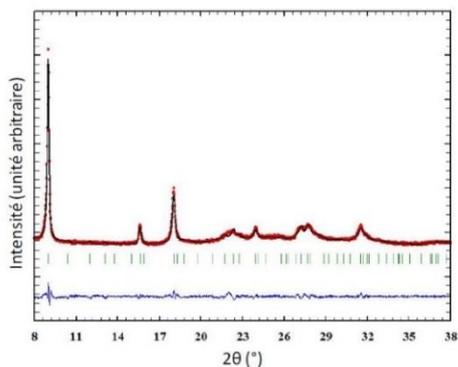


Figure 38 : Diffractogramme expérimental (en rouge) et calculé (en noir) avec la différence (en bleu) et les positions des pics de Bragg (traits verts) du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ à température ambiante (BS) (Ref. Interne : NDCM473) [59]

Au vu de ces brefs rappels sur les composés abordés au sein de cette thèse, il est à noter que les propriétés magnétiques et optiques récoltées au fil des années sont à utiliser et à comparer avec précaution. **Pour un même composé, le protocole de synthèse, les techniques de caractérisation, les solvants utilisés et l'état d'hydratation semblent modifier l'allure et les températures de transition de spin.** De plus, les méthodes de caractérisation et les paramètres utilisés sont différents d'un laboratoire à un autre mais ont aussi évolué au cours de ces 30 dernières années. Il semble donc judicieux de faire attention aux comparaisons des propriétés de transition entre les nombreux articles concernant ces composés. Il est donc nécessaire d'apporter un caractère systématique à l'élaboration et à la caractérisation de ces matériaux.

Chapitre I.5. Objectifs de thèse

Cette première partie, dédiée au phénomène de transition de spin et aux matériaux étudiés au cours de cette thèse, montre l'importance de certains paramètres de synthèse sur les propriétés physiques des composés. La nature du ligand, du contre-ion ou encore du solvant utilisé lors de la synthèse sont susceptibles de modifier les propriétés de transition de certains composés. La réussite de la synthèse de particules à base de Fe(II) et de ligand triazole dépend donc de nombreux facteurs expérimentaux. Dans ce manuscrit nous aborderons trois parties : la première concerne **la rationalisation de la synthèse micellaire de particules à TS**, la seconde est dédiée à **l'exploration de nouvelles voies de synthèse** et la dernière **au design de particules avec l'élaboration de nouvelles particules à TS hybrides et assemblées**.

Au préalable, la partie II de ce manuscrit est consacrée à la **description des différentes techniques de caractérisation** employées au cours de cette thèse pour l'étude des propriétés des particules. La première technique, au cœur de ce travail, est la microscopie électronique. Plus précisément, la microscopie électronique en transmission permet de visualiser les particules afin d'en déterminer les tailles et les formes. Le microscope électronique à balayage y est également décrit car il permet d'apporter des informations complémentaires sur la topographie des particules. D'autres caractérisations complémentaires ont permis de déterminer les propriétés de commutation et structurales des matériaux : le magnétomètre à SQUID, la réflectivité et la diffraction des rayons X sur poudre. Enfin, les analyses chimiques apportent des informations sur la composition chimique des matériaux. Ces diverses techniques de caractérisation sont complémentaires et permettent de vérifier les propriétés des matériaux et de les comparer entre eux.

La partie III sera dédiée à la synthèse de particules par **voie micellaire**. Un bref rappel bibliographique sera établi afin de mieux comprendre ce procédé et de mettre en évidence les différents paramètres expérimentaux susceptibles d'impacter sur les caractéristiques des matériaux à transition de spin synthétisés. **L'objectif de cette partie sera donc de rationaliser cette synthèse afin de contrôler la taille et la morphologie des particules à base de Fe(II) et de ligand triazole et d'en étudier les propriétés**. Dans cette partie, nous nous focaliserons sur deux composés : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Dans la partie IV, nous nous intéresserons à la **mise en forme des particules**. Pour cela, une nouvelle voie de synthèse et de mise en forme y sera détaillée : **le spray-drying**. Ce nouveau procédé pour les matériaux à transition est largement employé en industrie et permet la création de nouvelles morphologies. **Nos objectifs seront donc d'explorer cette nouvelle technique, d'élaborer un protocole de synthèse afin de synthétiser des composés à TS et d'en étudier les propriétés**. Nous

nous intéresserons ici à la synthèse de trois composés : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Enfin, dans la partie V, nous étudierons le design de particules à transition de spin et l'élaboration de particules assemblées de type TS@Au. **L'objectif sera de greffer des nanoparticules d'or sur la surface de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.** Des protocoles de synthèse seront alors mis au point et nous mesurerons les propriétés de ces nouveaux matériaux assemblés. Ce design de particules permet d'envisager de nouvelles possibilités d'application.

Bibliographie

1. L. Cambi, L. Szegő, *Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen*, Berichte d. D. Chem. Gesell., **1931**, 64, 2591-2598
2. A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A.H. White, *Anomalous Behaviour at the ${}^6A_1-{}^2T_2$ Crossover in Iron (III) Complexes*, **1964**, 280, 235-257
3. R. M. Golding, W. C. Tennant, C. R. Kanekar, R. L. Martin, A.H. White, *NMR Studies of a Series of Iron (III) Dithiocarbamate Complexes*, J. Chem. Phys., **1966**, 45, 2688-2693
4. P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1994**, 33, 2024-2054
5. P. Gütllich, *Spin Crossover in Iron(II)-Complexes*, in *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Editor **1981**, Berlin.
6. P. Gütllich, B. R. McGarvey, W. Kläui, *Temperature-Dependent ${}^5T_2(Oh) + {}^1A_1(Oh)$ Spin Equilibrium in a Six-Coordinate Cobalt(III) Complex. Investigation by ${}^{31}P$ NMR in Solution*, Inorg. Chem., **1980**, 19, 3704-3706
7. M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A.H. Maki, *On the Electronic Ground States of Manganocene and 1,1'-Dimethylmanganocene*, J. Am. Chem. Soc., **1974**, 96, 7669-7674
8. R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, *Metal Complexes of Schiff Bases and β -Ketoamines*, Prog. Inorg. Chem., **1966**, 7, 83-214
9. Y. Tanabe, S. Sugano, *On the Absorption Spectra of Complex Ions II*, J. Phys. Soc. Jpn., **1954**, 9, 766-779
10. A. Hauser, *Intersystem crossing in the $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ spin crossover system ($ptz=1$ -propyltetriazole)*, J. Chem. Phys., **1991**, 94, 2741-2748
11. J. Kusz, M. Zubko, R. B. Neder, P. Gutlich, *Structural phase transition to disorder low-temperature phase in $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ spin-crossover compounds*, Acta. Crystallogr. B, **2012**, 68, 40-56
12. S. Lakhlofi, P. Guionneau, M. H. Lemée-Cailleau, P. Rosa, J. -F. Létard, *Structural phase transition in the spin-crossover complex $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ studied by x-ray diffraction*, Phys. Rev. B, **2010**, 82, 1321044
13. A. Muraoka, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret, *Two-dimensional Ising-like model with specific edge effects for spin-crossover nanoparticles: A Monte Carlo study*, Phys. Rev. B, **2011**, 84, 054119
14. C. P. Slichter, H.G. Drickamer, *Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron*, J. Chem. Phys., **1972**, 56, 2142-2160
15. O. Kahn, in *Molecular Magnetism*, V. publisher, Editor **1993**: New-York.
16. P. Guionneau, *Crystallography and spin-crossover. A view of breathing materials*, Dalton Trans., **2014**, 43, 382-393
17. M. Sorai, S. Seki, *Phonon Coupled Cooperative Low-Spin $1A_1$ -High Spin 5T_2 Transition in $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ and $[Fe(phen)_2(NCSe)_2]$ Crystals*, J. Phys. Chem. Solids, **1974**, 35, 555-570
18. R. Zimmermann, E. König, *A Model for High-Spin/Low-Spin Transitions in Solids Including the Effect of Lattice Vibrations*, J. Phys. Chem., **1977**, 38, 779-788
19. H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller, P. Gütllich, *The Effect of the Lattice Expansion on High Spin/Low Spin Transitions*, Chem. Phys. , **1982**, 68, 64-71
20. D. B. Chesnut, *Simple Model for Some Dense Magnetic Exciton Systems*, J. Chem. Phys. , **1964**, 40, 405-411
21. R. Boca, W. Linert., *Is There a Need for New Models of the Spin Crossover?*, Monatsh. Chem., **2003**, 134, 199-216

22. M. Kepenekian, B. Le Guennic, V. Robert, *Magnetic bistability: From microscopic to macroscopic understandings of hysteretic behavior using ab initio calculations*, Physical Review B, **2009**, 79, 094428
23. M. Sorai, J. Ensling, P. Gütllich, *Mössbauer effect study on low-spin 1A_1 high-spin 5T_2 transition in tris(2-picolyamine) iron chloride I. Dilution effect in $[Fe_xZn_{1-x}(2-pic)_3]CH_2 \cdot C_2H_5OH$* , Chemical Physics, **1976**, 18, 199-209
24. P. Gütllich, R. Link, H.G. Steinhäuser, *Mossbauer-Effect Study of the Thermally Induced Spin Transition in Tris(2-picolyamine)iron(II) Chloride. Dilution Effect in Mixed Crystals of $[Fe_xZn_{1-x}(2-pic)_3]Cl_2 \cdot C_2H_5OH$ ($x=0.15, 0.029, 0.0009$)*, Inorg. Chem., **1978**, 17, 2509-2514
25. P. Gütllich, H. Köppen, R. Link, H.G. Steinhäuser, *Interpretation of high spin-low spin transition in iron (II) complexes. I. A phenomenological thermodynamic model*, J. Chem. Phys., **1979**, 70, 3977-3983
26. H. Bolvin, O. Kahn, *Cooperativity and Anticooperativity in Spin Transition Compounds; Macroscopic Approach and Orbital Modelization*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **1993**, 234, 275-282
27. M. Kepenekian, B. Le Guennic, V. Robert, *Primary Role of the Electrostatic Contributions in a Rational Growth of Hysteresis Loop in Spin-Crossover Fe(II) Complexes*, J. Am. Chem. Soc., **2009**, 131, 11498-11502
28. V. Legrand, S. Pillet, M. Souhassou, N. Lugan, C. Lecomte, *Extension of the experimental electron density analysis to metastable states: a case example of the spin crossover complex $Fe(btr)_2(NCS)_2 \cdot H_2O$* , J. Am. Chem. Soc., **2006**, 128, 13921-13931
29. P. Ganguli, P. Gütllich, E.W. Müller, *Effect of Metal Dilution on the Spin-Crossover Behavior in $[Fe_xM_{1-x}(phen)_2(NCS)_2]$ ($M= Mn, Co, Ni, Zn$)*, Inorg. Chem., **1982**, 21, 3429-3433
30. H. Spiering, N. Willenbacher, *Elastic interaction of high-spin and low-spin complex molecules in spin-crossover compounds: II*, J. Phys. : Condens. Matter., **1989**, 1, 10089-10105
31. S. F. Matar, P. Guionneau, G. Chastanet, *Multiscale experimental and theoretical investigations of spin crossover Fe(II) complexes: examples of $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ and $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$* , Int. J. Mol. Sci. , **2015**, 16, 4007-4027
32. H. Cailleau, M. Lorenc, L. Guérin, M. Servol, E. Collet, M.B.-L. Cointe, *Structural dynamics of photoinduced molecular switching in the solid state*, Acta Crystallogr. Sect. A, **2010**, 66, 189-197
33. Y. Garcia, *Transition de spin dans des matériaux moléculaires polynucléaires du Fe(II) - Thèse n° 1970*, **1999**, Université de Bordeaux
34. A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. salmon, J. -P. Tuchagues, M. -L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, *Dynamic triggering of a spin-transition by a pulsed magnetic field*, Eur. Phys. J. B, **2000**, 13, 451-456
35. C. Roux, J. Zarembowitch, J. -P. Itié, A. Polian, M. Verdaguer, *Pressure-Induced Spin-State Crossovers in Six-Coordinate $Fe^{II}LnL'_m(NCS)_2$ Complexes with $L=L'$ and L different to L' : A XANES Investigation*, Inorg. Chem., **1996**, 33, 574-580
36. J. K. McCusker, M. Zvagulis, H. G. Drickamer, D.N. Hendrickson, *Pressure-Induced Spin-State Phase Transitions in $Fe(dppen)_2Cl_2$ and $Fe(dppen)_2Br_2$* , Inorg. Chem., **1989**, 28, 1380-1384
37. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gütllich, *Pressure-Induced High Spin State in $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ ($btr = 4,4'$ -bis-1,2,4-triazole)*, J. Phys. Chem. B, **2000**, 104, 5045-5048
38. P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. -F. Létard, D. Chasseau, *Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the $[Fe^{II}Ln(NCS)_2]$ Complexes*, **2004**, 234, 97-128

39. P. Guionneau, E. Collet, *Piezo- and Photo-Crystallography Applied to Spin-Crossover Materials*, in *Spin-Crossover Materials : Properties and Applications*, M.A. Halcrow, Editor **2013**, John Wiley & Sons, Ltd.
40. J. J. McGarvey, I. Lawthers, K. Heremans, H. Toftlund, *Spin-state relaxation dynamics in iron(II) complexes: solvent on the activation and reaction and volumes for the $^1A-^5T$ interconversion*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1984**, 1575-1576
41. S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, *Light-Induced Excited Spin State Trapping in a Transition-Metal Complex : the Hexa-1-propyltetrazole-iron(II) Tetrafluoroborate Spin-Crossover System*, Chem. Phys. Lett., **1984**, 105, 1-4
42. F. Renz, H. Spiering, H.A. Goodwin, P. Gütllich, *Light-perturbed hysteresis in an iron(II) spin-crossover compound observed by the Mössbauer effect*, Hyperfine Interact. , **2000**, 126, 155-158
43. J. -F. Létard, *Photomagnetism of iron(II) spin crossover complexes the T(LIESST) approach*, J. Mater. Chem., **2006**, 16, 2550-2559
44. J. -F. Létard, G. Chastanet, P. Guionneau, C. Desplanches, *Optimizing the Stability of Trapped Metastable Spin States*, in *Spin-Crossover Materials : Properties and Applications*, M.A. Halcrow, Editor **2013**, John Wiley & Sons, Ltd.
45. Y. Garcia, J. Moscovici, A. Michalowicz, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Bravic, D. Chasseau, P. Gütllich, *A Spin Transition Molecular Material with a Wide Bistability Domain*, Chem. Eur. J. , **2002**, 8, 4992-5000
46. N. Ould Moussa, D. Ostrovskii, V. Martinez Garcia, G. Molnar, K. Tanaka, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Bousseksou, *Bidirectional photo-switching of the spin state of iron(II) ions in a triazol based spin crossover complex within the thermal hysteresis loop*, Chem. Phys. Lett., **2009**, 477, 156-159
47. O. Fouché, J. Degert, G. Jonusauskas, C. Baldé, C. Desplanche, J. -F. Letard, E. Freysz, *Laser induced spin state transition: Spectral and temporal evolution*, Chem. Phys. Lett., **2009**, 469, 274-278
48. G. Gallé, D. Deldicque, J. Degert, T. Forestier, J. -F. Letard, E. Freysz, *Room temperature study of the optical switching of a spin crossover compound inside its thermal hysteresis loop*, Appl. Phys. Lett., **2010**, 96, 041907
49. G. Gallé, J. Degert, C. Mauriac, C. Etrillard, J. -F. Letard, E. Freysz, *Nanosecond study of spin state transition induced by a single nanosecond laser shot on $[Fe(NH_2trz)_3]$ compounds inside and outside their thermal hysteresis loops*, Chem. Phys. Lett., **2010**, 500, 18-22
50. O. Fouché, J. Degert, G. Jonusauskas, N. Daro, J. -F. Letard, E. Freysz, *Mechanism for optical switching of the spin crossover $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot 3H_2O$ compound at room temperature*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2010**, 12, 3044-3052
51. G. Gallé, C. Etrillard, J. Degert, F. Guillaume, J. -F. Letard, E. Freysz, *Study of the fast photoswitching of spin crossover nanoparticles outside and inside their thermal hysteresis loop*, Appl. Phys. Lett., **2013**, 102, 063302-063304
52. F. Guillaume, Y. A. Tobon, S. Bonhommeau, J. -F. Létard, L. Moulet, E. Freysz, *Photoswitching of the spin crossover polymeric material $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ under continuous laser irradiation in a Raman scattering experiment*, Chem. Phys. Lett., **2014**, 604, 105-109
53. J. G. Haasnoot, *Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands*, Coord. Chem. Rev., **2000**, 200-202, 131-185
54. J.P.V. Koningsbruggen, *Special Classes of Iron(II) Azole Spin Crossover Compounds*, Top. Curr. Chem., **2004**, 233, 123-149

55. Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J.A. Real, *Spin Crossover in 1D, 2D and 3D Polymeric Fe(II) Networks*, Top. Curr. Chem., **2004**, 233, 229-257
56. G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials*, Coord. Chem. Rev., **2011**, 255, 485-546
57. L. G. Lavrenova, S.V. Larionov, *Spin Transition in Iron(II) Complexes with 1,2,4-Triazoles and Tetrazoles*, Koord. Khim., **1998**, 24, 403-420
58. L. G. Lavrenova, O.G. Shakirova, *Spin Crossover and Thermochromism of Iron(II) Coordination Compounds with 1,2,4-Triazoles and Tris(pyrazol-1-yl)methanes*, Eur. J. Inorg. Chem., **2013**, 2013, 670-682
59. A. Grosjean, *Matériaux polymériques 1D à transition de spin : investigations structurales multiéchelles - Thèse n°4998*, **2013**, Université de Bordeaux.
60. J. G. Haasnoot, G. Vos, W.L. Groeneveld, *1,2,4-triazole complexes, III Complexes of Transition Metal(II) Nitrates and Fluoroborates*, Naturforsch, **1977**, 32b, 1421-1430
61. M. Inoue, M. Kishita, M. Kubo, *Magnetic Moments of Dichloro(1,2,4-triazole)copper(II) and Related Copper(II) Compounds*, Inorg. Chem., **1965**, 4, 626-628
62. O. Roubeau, *Triazole-based one-dimensional spin-crossover coordination polymers*, Chem. Eur. J., **2012**, 18, 15230-15244
63. L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Spin Transitions in Coordination Compounds of Iron(II) with Triazoles*, Koord. Khim., **1990**, 16, 654-661
64. N. Daro, *Polymères de Fe(II) à transition de spin à base de triazole : synthèse, étude des propriétés et nouvelles potentialités - Thèse n°4994*, **2013**, Université de Bordeaux
65. J. Krober, J. -P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linarès, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Spin Transitions and Thermal Hystereses in the Molecular - Based Materials [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂.H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4- triazolato)*, Chem. Mater., **1994**, 6, 1404-1412
66. K. H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Cooperative Spin Transitions in Iron(II) Derivatives of 1,2,4-Triazole*, Aust. J. Chem., **1994**, 47, 263-277
67. C. Cantin, J. Kliava, A. Marbeuf, D. Mikailitchenko, *Cooperativity in a spin transition ferrous polymer: Interacting domain model, thermodynamic, optical and EPR study*, Eur. Phys. J. B, **1999**, 12, 525-540
68. L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, S.V. Larionov, *¹A₁->⁵T₂ Spin Transition in New Thermochromic Iron(II) Complexes with 1,2,4-Triazole and 4-Amino-1,2,4-Triazole*, Russ. J. Coord. Chem., **2003**, 29, 22-27
69. L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S.V. Larionov, *High-Temperature Spin Transition in Coordination compounds of Iron(II) with Triazole*, Koord. Khim., **1986**, 12, 207-215
70. O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Spin Transition Molecular Materials for Displays and Data Recording*, Adv. Mater., **1992**, 4, 718-728
71. V. A. Varnek, L. G. Lavrenova, *Mössbauer study of the influence of ligands and anions of the second coordination sphere in Fe(II) complexes with 1,2,4-triazole and 4-amino-1,2,4-triazole on the temperature of the ¹A₁-⁵T₂ spin transitions*, J. Struct. Chem., **1995**, 36, 104-111
72. M. M. Dirtu, A. Rotaru, D. Gillard, J. Linarès, E. Codjovi, B. Tinant, Y. Garcia, *Prediction of the spin transition temperature in Fe(II) one-dimensional coordination polymers: an anion based database*, Inorg. Chem. , **2009**, 48, 7838-7852
73. M. M. Dirtu, C. Neuhausen, A. D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, Y. Garcia, *Insights into the origin of cooperative effects in the spin transition of [Fe(NH₂trz)₃](NO₃)₂: the role of supramolecular interactions evidenced in the crystal structure of [Cu(NH₂trz)₃](NO₃)₂.H₂O*, Inorg. Chem., **2010**, 49, 5723-5736

74. A. Sugahara, M. Enomoto, N. Kojima, *Isomerization effect of counter anion on the spin crossover transition in $[Fe(4-NH_2trz)_3](CH_3C_6H_4SO_3)_2 \cdot nH_2O$* , J. Phys. Conf. Ser., **2010**, 217, 012128
75. P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Fournès, L. Rabardel, *Non-classical FeII spin-crossover behaviour in polymeric iron(II) compounds of formula $[Fe(NH_2trz)_3]X_2 \cdot xH_2O$ ($NH_2trz=4$ -amino-1,2,4-triazole; X =derivatives of naphthalene sulfonate)*, J. Mater. Chem., **1997**, 7, 2069-2075
76. O. Roubeau, J. M. Alcazar Gomez, E. Balskus, J. J. A. Kolnaar, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Spin-transition behaviour in chains of Fe^{II} bridged by 4-substituted 1,2,4-triazoles carrying alkyl tails*, New J. Chem., **2001**, 25, 144-150
77. P. Grondin, D. Siretanu, O. Roubeau, M. F. Achard, R. Clerac, *Liquid-crystalline zinc(II) and iron(II) alkyltriazoles one-dimensional coordination polymers*, Inorg. Chem., **2012**, 51, 5417-5426
78. O. Roubeau, B. Agricole, R. Clérac, S. Ravaine, *Triazole-Based Magnetic Langmuir-Blodgett Films: Paramagnetic to Spin-Crossover Behavior*, J. Phys. Chem. B., **2004**, 108, 15110-15116
79. G. A. Berezovskii, M. B. Bushuev, L. G. Lavrenova, *The thermodynamic Properties of the $Fe(ptrz)_3Br_2 \cdot 4H_2O$ and $Fe(ptrz)_3(CF_3SO_3)_2 \cdot 5H_2O$ Complexes ($ptrz = 4$ -Propyl-1,2,4-triazole)*, Russ. J. Phys. Chem. A, **2004**, 78, 1708-1711
80. Y. Garcia, P. J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, *Influences of Temperature, Pressure, and Lattice Solvents on the Spin Transition Regime of the Polymeric Compound $[Fe(hyetrz)_3]A_2 \cdot 3H_2O$ ($hyetrz = 4$ -(2'-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole and $A^- = 3$ -nitrophenylsulfonate)*, Chem. Mater., **1998**, 10, 2426-2433
81. Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gülich, *Spin Transition Molecular Materials : New Sensors*, Hyperfine Interact., **2002**, 139/140, 543-551
82. O. Roubeau, M. Castro, R. Burriel, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Calorimetric investigation of triazole-bridged Fe(II) spin-crossover one-dimensional materials: measuring the cooperativity*, J. Phys. Chem. B, **2011**, 115, 3003-3012
83. O. Roubeau, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, F. Varret, J. Reedijk, *Spin Transition Regime in New One-Dimensional Polymeric Iron(II) Compounds. Importance of the Water Content for the Thermal and Optical Properties*, Chem. Mater., **2002**, 14, 2559-2566
84. M. Seredyuk, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gülich, *Cooperative Spin-Crossover Behaviour in Polymeric 1D Fe^{II} Coordination Compounds: $[Fe(tba)_3]X_2 \cdot nH_2O$* , Eur. J. Inorg. Chem., **2007**, 2007, 4481-4491
85. S. Kume, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *Photoresponsive molecular wires of Fe^{II} triazole complexes in organic media and light-induced morphological transformations*, Chem. Commun., **2006**, 2442-2444
86. M. M. Dirtu, F. Schmit, A. D. Naik, I. Rusu, A. Rotaru, S. Rackwitz, J. A. Wolny, V. Schunemann, L. Spinu, Y. Garcia, *Two-step spin transition in a 1D Fe(II) 1,2,4-triazole chain compound*, Chem. Eur. J., **2015**, 21, 5843-5855
87. A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *EXAFS and X-ray Powder Diffraction Studies of the Spin Transition Molecular Materials $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ and $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot H_2O$ ($Htrz = 1,2,4$ -4H-triazole; $trz = 1,2,4$ -triazolato)*, Chem. Mater., **1995**, 7, 1833-1842
88. Y. Garcia, P. J. Van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G.L. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz, O. Kahn, *Synthesis, Crystal Structure, EXAFS, and Magnetic Properties of catena-Poly $[\mu$ -tris(4-(2-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole- N^1, N^2)copper(II)]*

- Diperchlorate Trihydrate: Relevance with the Structure of the Iron(II) 1,2,4-Triazole Spin Transition Molecular Materials*, Inorg. Chem. , **1997**, 36, 6357-6365
89. Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *A Cu(II) Chain Compound Showing a Ferromagnetic Coupling through Triple N¹,N²-1,2,4-Triazole Bridges*, Eur. J. Inorg. Chem., **2003**, 356-362
90. M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Structural Study by Wide-Angle X-ray Scattering of the Spin Transition Molecular Materials [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) and [Fe(NH₂trz)₃](NO₃)₂ (Htrz=1,2,4-H-Triazole, trz=1,2,4-Triazolato)*, Chem. Mater. , **1998**, 10, 980-985
91. T. Yokoyama, Y. Murakami, M. Kiguchi, T. Kamatsu, N. Kojima, *Spin-crossover phase transition of a chain Fe(II) complex studied by x-ray-absorption fine-structure spectroscopy*, Phys. Rev. B, **1998**, 58, 14238-14244
92. K. Drabent, Z. Ciunik, *Counter anion dependent symmetry of Cu(II)-4-amino-1,2,4-triazole polymeric chains*, Chem. Commun. , **2001**, 1254-1255
93. A. Grosjean, P. Négrier, P. Bordet, C. Etrillard, D. Mondieig, S. Pechev, E. Lebraud, J. -F. Létard, P. Guionneau, *Crystal Structures and Spin Crossover in the Polymeric Material [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) Including Coherent-Domain Size Reduction Effects*, Eur. J. Inorg. Chem., **2013**, 796-802
94. A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J. -F. Letard, P. Guionneau, *The 1-D polymeric structure of the [Fe(NH₂trz)₃](NO₃)₂.nH₂O (with n = 2) spin crossover compound proven by single crystal investigations*, Chem. Commun., **2011**, 47, 12382-12384
95. A. Urakawa, W. Van Beek, M. Monrabal-Capilla, J. R. Galán-Mascarós, L. Palin, M. Milanesio, *Combined, Modulation Enhanced X-ray Powder Diffraction and Raman Spectroscopic Study of Structural Transitions in the Spin Crossover Material [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)*, J. Phys. Chem. C, **2011**, 115, 1323–1329
96. O. Kahn, C. Jay Martinez, *Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices*, Science, **1998**, 279, 44-48
97. A. Rotaru, I. A. Gural'skiy, G. Molnar, L. Salmon, P. Demont, A. Bousseksou, *Spin State Dependence of Electrical Conductivity in Spin Crossover Materials*, Chem. Commun., **2012**, 48, 4163-4165
98. O. Kahn, C. Jay, J. Kröber, R. Claude, F. Grolière, *Brevet EU 666561 A1*, (1999-08-09)
99. P. Gütllich, B. Huber, J. Micheel, *Brevet DE 10307513 A1*, (2004-09-09)
100. J. -F. Létard, N. Daro, S. Auffret, *Brevet FR 2008/2917410 A1 + extension WO*, (2008-12-19)
101. J. -F. Létard, N. Daro, C. Aymonier, F. Cansell, S.S. Martin, *Brevet FR 2941458 A1 + extension WO*, (2010-07-30)
102. J. -F. Létard, N. Daro, O. Nguyen, *Brevet FR 0512476 A1 + extension WO*, (2005-08-12)
103. A. Bousseksou, C. Vieu, J. -F. Letard, P. Demont, J. -P. Tuchagues, L. Malaquin, J. Menegotto, L. Salmon, *Brevet FR 2829293 + extension WO*, (2001-08-31)
104. J. -F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Towards Spin Crossover Applications*, Top. Curr. Chem., **2004**, 235, 221-249
105. A. Lapresta-Fernandez, S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, A. Salinas-Castillo, E. Colacio, L.F.C. Vallvey, *Photographing the synergy between magnetic and colour properties in spin crossover material [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂: a temperature sensor perspective*, Chem. Commun., **2013**, 49, 288-290
106. E. Freysz, J. -F. Létard, *FR2993978 (A1)*, (2014-01-31)
107. E. Freysz, J. Degert, *Nonlinear optics: Terahertz Kerr effect*, Nature Photonics, **2010**, 4, 131-132

108. B. Viquerat, J. Degert, M. Tondusson, E. Freysz, C. Mauriac, J.-F. Létard, *Time-domain terahertz spectroscopy of spin state transition in $[Fe(NH_2-trz)_3]^{2+}$ spin crossover compounds*, Appl. Phys. Lett., **2011**, 99, 061908
109. W. Hellel, A. Ould Hamouda, J. Degert, J. -F. Létard, E. Freysz, *Switching of spin-state complexes induced by the interaction of a laser beam with their host matrix*, Appl. Phys. Lett., **2013**, 103, 143304-143305
110. F. Prins, M. Monrabal-Capilla, E. A. Osorio, E. Coronado, H.S.J.V.d. Zant, *Room-temperature electrical addressing of a bistable spin-crossover molecular system*, Adv. Mater., **2011**, 23, 1545-1549
111. C. Etrillard, V. Faramarzi, J. -F. Dayen, J. -F. Letard, B. Doudin, *Photoconduction in $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4).H_2O$ nanocrystals*, Chem. Commun., **2011**, 47, 9663-9665
112. A. Rotaru, J. Dugay, R. P. Tan, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, P. Demont, J. Carrey, G. Molnar, M. Respaud, A. Bousseksou, *Nano-electromanipulation of Spin Crossover Nanorods: Towards Switchable Nanoelectronic Devices*, Adv. Mater., **2013**, 25, 1745-1749
113. A. Akou, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, C. Bartual-Murgui, C. Thibault, C. Vieu, G. Molnár, A. Bousseksou, *Soft lithographic patterning of spin crossover complexes. Part 2: stimuli-responsive diffraction grating properties*, J. Mater. Chem. , **2012**, 22, 3752-3757
114. K. Abdul-Kader, M. Lopes, C. Bartual-Murgui, O. Kraieva, E. M. Hernandez, L. Salmon, W. Nicolazzi, F. Carcenac, C. Thibault, G. Molnar, A. Bousseksou, *Synergistic switching of plasmonic resonances and molecular spin states*, Nanoscale, **2013**, 5, 5288-5293
115. G. Felix, K. Abdul-Kader, T. Mahfoud, I. A. Gural'skiy, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, *Surface plasmons reveal spin crossover in nanometric layers*, J. Am. Chem. Soc., **2011**, 133, 15342-15345
116. L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J. -C. Micheau, A. Bousseksou, *A novel approach for fluorescent thermometry and thermal imaging purposes using spin crossover nanoparticles*, J. Mater. Chem., **2010**, 20, 5499-5503
117. C. F. Wang, R. F. Li, X. Y. Chen, R. J. Wei, L. S. Zheng, J. Tao, *Synergetic Spin Crossover and Fluorescence in One-Dimensional Hybrid Complexes*, Angew. Chem. Int. Ed., **2014**, 54, 1574-1577
118. J. -F. Létard, O. Nguyen, N. Daro, *Nanoparticules à matériaux à TS*, Brevet, **2007**
119. T. Forestier, *Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné - Thèse n°3679*, **2008**, Université de Bordeaux
120. C. Etrillard, *Synthèse de nanoparticules à transition de spin et étude des propriétés - application en électronique moléculaire - Thèse n° 4421*, **2011**, Université de Bordeaux.
121. T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Letard, *Nanoparticles of $[Fe(NH_2-trz)_3]Br_2.3H_2O$ ($NH_2-trz=2$ -amino-1,2,4-triazole) prepared by the reverse micelle technique: influence of particle and coherent domain sizes on spin-crossover properties*, Chem. Eur. J., **2009**, 15, 6122-6130
122. T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Letard, *Nanoparticles of iron(II) spin-crossover*, Chem. Commun., **2008**, 4327-4329
123. C. Thibault, G. Molnar, L. Salmon, A. Bousseksou, C. Vieu, *Soft lithographic patterning of spin crossover nanoparticles*, Langmuir, **2010**, 26, 1557-1560
124. A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, W. Nicolazzi, G. Molnar, A. Bousseksou, *Cooperative spin crossover phenomena in $[Fe(NH_2trz)_3](tosylate)_2$ nanoparticles*, Chem. Commun., **2010**, 46, 8011-8013
125. A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, G. Molnar, A. Bousseksou, *Synthesis of spin crossover nano-objects with different morphologies and properties*, New J. Chem., **2011**, 35, 2081-2088

126. J. R. Galan-Mascaros, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos, M. Ceolin, *Tuning size and thermal hysteresis in bistable spin crossover nanoparticles*, Inorg. Chem. , **2010**, 49, 5706-5714
127. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Matinez, P. Pardo-Ibáñez, *Bistable Spin-Crossover Nanoparticles Showing Magnetic Thermal Hysteresis near Room Temperature*, Adv. Mater., **2007**, 19, 1359-1361
128. C. M. Quintero, G. Felix, I. Suleimanov, J. Sanchez Costa, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, *Hybrid spin-crossover nanostructures*, Beilstein J Nanotechnol, **2014**, 5, 2230-2239
129. S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, X. -W. Chen, J. J. Delgado, E. Colacio, *Bifunctional hybrid SiO₂ nanoparticles showing synergy between core spin crossover and shell luminescence properties*, Angew. Chem. Int. Ed., **2011**, 50, 3290-3293
130. A. Suzuki, M. Fujiwara, M. Nishijima, *High spin/low spin phase transitions of a spin-crossover complex in the emulsion polymerization of trifluoroethylmethacrylate (TFEMA) using PVA as a protective colloid*, Colloid. Polym. Sci., **2008**, 286, 525-534
131. A. Suzuki, M. Iguchi, T. Oku, M. Fujiwara, *Magnetic properties of the FeII spin crossover complex in emulsion polymerization of trifluoroethylmethacrylate using poly(vinyl alcohol)*, J. Solid State Chem., **2010**, 183, 951-956
132. C. Faulmann, J. Chahine, I. Malfant, D. De Caro, B. Cormary, L. Valade, *A facile route for the preparation of nanoparticles of the spin-crossover complex [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) in xerogel transparent composite films*, Dalton Trans., **2011**, 40, 2480-2485
133. P. Durand, S. Pillet, E. -E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hébert, J. Ghanbaja, L. Aranda, D. Schaniel, *Room temperature bistability with wide thermal hysteresis in a spin crossover silica nanocomposite*, J. Mater. Chem. C, **2013**, 1, 1933-1942
134. G. A. Berezovskii, V. G. Bessergenev, L. G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, *The Thermodynamic Properties of Iron(II) Bromide and Perchlorate Complexes with 4-amino-1,2,4-triazole*, Russ. J. Coord. Chem., **2002**, 76, 1246-1250

Partie II. Méthodes et instruments : microscopie électronique et caractérisations complémentaires

Chapitre II.1. Introduction	59
Chapitre II.2. Microscopie électronique	60
II.2.1. Principe de la microscopie électronique.....	60
II.2.2. Microscope électronique en transmission.....	62
II.2.3. Microscope électronique à balayage.....	76
Chapitre II.3. Caractérisations complémentaires	82
II.3.1. Mesures des propriétés de commutation par analyses magnétiques et optiques.....	82
II.3.2. Mesures des propriétés structurales par diffraction de rayons X sur poudre.....	91
II.3.3. Analyses chimiques.....	95
Chapitre II.4. Récapitulatif des techniques de caractérisation	99
Bibliographie.....	100



Chapitre II.1. Introduction

Cette partie, purement rédactionnelle, est consacrée aux techniques utilisées dans cette thèse pour la caractérisation des composés à transition de spin. Les objectifs sont, dans un premier temps, de décrire les principes des techniques utilisées pour la caractérisation des composés à transition de spin présentés dans ces travaux. Leurs principales limites y seront mentionnées ainsi que la complémentarité entre ces diverses techniques avec un focus, dans un second temps, sur les composés à TS. Les divers protocoles de préparation des échantillons et des mesures réalisées pour l'ensemble des lots de particules de ce travail y seront présentés.

Dans ce manuscrit, la notion de design est mise en avant, l'observation des particules est donc primordiale. Pour cela, nous avons utilisé la microscopie électronique comme caractérisation spécifique et principale pour ce travail de thèse. Le microscope électronique en transmission et le microscope électronique à balayage nous ont permis de déterminer les morphologies et les tailles des particules synthétisées. Nous avons également employé d'autres techniques de caractérisation afin de réaliser une comparaison des matériaux. Les propriétés de commutation ont été mesurées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID et par réflectivité. La diffraction de rayons X sur poudre nous a permis de vérifier les phases cristallines des composés et les analyses chimiques (analyses centésimales et spectroscopie à torche plasma) ont été employées pour la détermination et la comparaison des compositions chimiques des matériaux. Ces techniques complémentaires sont toujours employées pour la caractérisation des composés à transition de spin. Dans le cadre de ce travail, nous les avons utilisées principalement pour contrôler les propriétés des matériaux synthétisés.

Notons que la spectroscopie Mössbauer, qui permet de quantifier, entre autre, le Fe²⁺ et le Fe³⁺ dans les états HS et BS, et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui permet de réaliser des analyses thermiques et de caractériser les transitions de phases [1-3], n'ont pas été utilisées dans ce travail.

Chapitre II.2. Microscopie électronique

La technique de caractérisation principale pour les particules à transition de spin synthétisées au cours de cette thèse a été la microscopie électronique. Tous les lots de particules ont été observés par microscopie électronique en transmission (MET) afin de déterminer la morphologie et la taille des particules. De nombreuses analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont également été menées afin de fournir des informations supplémentaires sur la morphologie et l'état de surface des particules.

II.2.1. Principe de la microscopie électronique

L'observation d'objets invisibles à l'œil nu a conduit à la création d'instruments capables de fournir une image agrandie de l'objet. Le microscope optique, inventé au XVI^{ème} siècle, est l'un des premiers instruments capables de fournir des images agrandies d'échantillons à partir de la lumière grâce à un système optique de lentilles. Cependant, la résolution du microscope est limitée par la diffraction de la lumière, empêchant ainsi l'observation d'objets inférieurs à environ 400 nm. En remplaçant la lumière, comme source de rayonnement, par un faisceau d'électrons, il est alors possible de s'affranchir des limites de résolution du microscope optique. En 1931, Knoll et Ruska mirent au point les premiers microscopes électroniques capables d'agrandir 400 fois des objets. Depuis, la microscopie n'a cessé d'évoluer et actuellement, il est possible d'observer des objets avec une résolution nanométrique.

Le microscope électronique en transmission et le microscope électronique à balayage sont deux techniques de visualisation d'objets de taille nano- et micrométrique. Ces deux instruments reposent sur un même principe physique qui est l'**interaction des électrons avec la matière**. Lorsque le faisceau électronique traverse un échantillon, les électrons pénètrent dans la matière et interagissent avec les noyaux et les nuages électroniques des atomes. L'échantillon est irradié par un faisceau d'électrons présentant une énergie d'une centaine de kilo électron-volt (keV). Les électrons et la matière subissent alors des interactions élastiques et inélastiques. Sur la Figure 1 sont schématisés les différents impacts liés au faisceau d'électrons sur la matière [4-8].

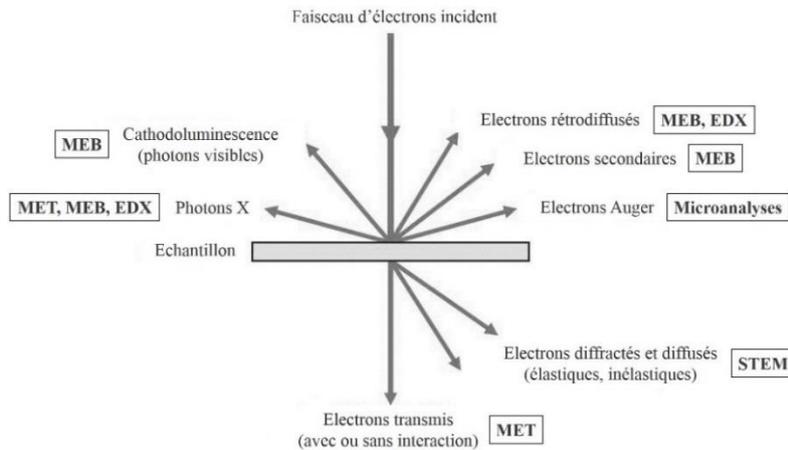


Figure 1 : Schéma des interactions entre le faisceau d'électrons et l'échantillon [5]

Les interactions élastiques se produisent lorsque les électrons interagissent avec le noyau d'un atome constituant le matériau de l'échantillon. Ces électrons ne perdent pas d'énergie mais leurs directions de propagation sont déviées. Lorsqu'un électron interagit avec les électrons des atomes présents dans le matériau, il se produit des interactions inélastiques. Les électrons perdent alors leur énergie cinétique et se produit un changement de la longueur d'onde du faisceau électronique. Ces interactions conduisent à diverses émissions :

- Les électrons rétrodiffusés sont utilisés en microscopie électronique à balayage (MEB) dans l'optique de collecter des informations sur la nature chimique de l'objet. Ces électrons primaires subissent des chocs élastiques avec les noyaux atomiques et des chocs inélastiques avec les électrons orbitaux. Ils possèdent une énergie proche de celle du faisceau d'électrons incident. Ces électrons proviennent d'une profondeur de 0,1 à 1 μm selon la puissance du rayon incident et de la nature chimique de l'échantillon. L'émission rétrodiffusée est sensible au relief de l'échantillon et à sa composition chimique.
- Sous l'impact du faisceau d'électrons, les **électrons secondaires** vont être arrachés de l'échantillon par les électrons incidents. Ils sont principalement utilisés pour obtenir un contraste topographique de la surface (MEB). Ils présentent une faible énergie de 5 à 10 eV, résultant de l'éjection d'électrons arrachés aux atomes par ionisation. De par leur faible énergie, seuls les électrons proches de la surface (quelques nanomètres) de l'échantillon sont capables de s'échapper. L'utilisation de ces électrons secondaires permet donc de récupérer des informations concernant la surface (topographie).
- Les électrons Auger, présentent une énergie relativement faible et caractéristique d'un élément chimique excité mais peuvent être utilisés pour des analyses sur la composition chimique de surface de l'échantillon. L'émission d'électrons Auger résulte d'un mécanisme de désexcitation Auger après ionisation. Elle constitue la base de la microanalyse X par sonde électronique et de la spectrométrie Auger permettant de réaliser des analyses de surface.

- Les électrons absorbés, constituant un courant absorbé, sont constitués d'électrons primaires évacués vers la masse. Ce courant est à l'origine des phénomènes de charge observés pour des échantillons isolants.
- Un phénomène de cathodoluminescence peut également être observé lors de l'impact du faisceau sur la matière et est caractérisé par l'émission d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine du visible. Ce phénomène est généralement observé pour les échantillons isolants ou semi-conducteurs.
- Les rayons X émis présentent une énergie très forte. L'ionisation de l'échantillon par les électrons incidents permet la formation de spectre continu et une émission caractéristique de chaque espèce chimique constituant l'échantillon. Les rayons X émis permettent donc de déterminer la composition chimique de l'échantillon.
- Enfin, dans le cas d'un échantillon mince, il peut être observé des **électrons transmis** avec ou sans interaction, généralement exploités par le microscope électronique en transmission.

Le MET explore principalement les électrons transmis mais il est également possible d'utiliser les rayonnements secondaires pour effectuer des analyses des rayonnements X ou bien des analyses chimiques. Les électrons diffusés de façon inélastique sont utilisés en STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) pour obtenir des spectres de perte d'énergie permettant une analyse chimique d'une zone ciblée.

II.2.2. Microscopie électronique en transmission

II.2.2.1. Principe et description de l'appareil

Le principe du MET est de placer un échantillon mince sous un faisceau d'électrons. Un système de lentilles magnétiques va ensuite être utilisé pour projeter l'image de cet échantillon sur un écran phosphorescent qui permet la transformation d'une image électronique en une image optique. **L'intérêt du MET est de donner une image de résolution nanométrique d'un objet mince.** Il existe deux types de microscopie électronique en transmission. Le premier, appelé MET conventionnel permet de donner une image globale à partir d'un objet mince. Le second, le STEM possède une sonde et un mode balayage qui permet l'exploration de la surface d'un objet [5].

Description de l'appareil :

Le MET est constitué d'une colonne composée d'un canon à électrons, d'un accélérateur, de lentilles, d'une série de diaphragmes, et d'une chambre d'observation et d'enregistrement de l'image. L'intérieur de la colonne est sous vide (10^{-3} à 10^{-5} Pa). Un schéma du microscope est représenté sur la Figure 2 [4, 5, 7, 9].

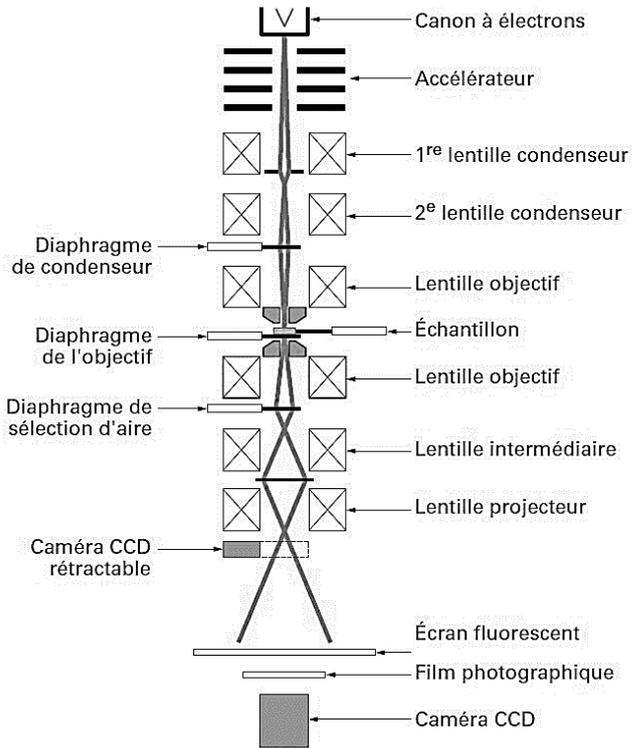


Figure 2 : Schéma du microscope électronique en transmission [5]

Le faisceau d'électrons, qui va traverser l'échantillon, est produit par un canon à électrons. Deux procédés sont rencontrés :

- Le canon, qui est considéré comme une cathode, est composé d'un **filament**, sous forme de pointe métallique en V, généralement **en tungstène**, capable de produire des électrons par effet thermoélectrique. Une augmentation importante de la température (de 1600 °C à 2400 °C) permet aux électrons d'acquérir une énergie suffisante pour franchir le mur de potentiel qui les maintient dans la pointe métallique. Cette énergie engendre alors un déplacement très rapide de ces électrons au niveau de la pointe provoquant l'éjection de ces électrons hors du filament. L'accélérateur (anode) présent sous le canon à électrons permet ensuite d'accélérer ces électrons vers l'échantillon. Un système de lentilles focalise ensuite le faisceau d'électrons généré. Le filament le plus couramment utilisé est composé de tungstène, qui peut être chauffé à 2500 °C. Ce filament a été, durant de nombreuses années, la référence pour les microscopes électroniques en transmission. La **pointe en hexaborure de lanthane (LaB₆)** est également très utilisée car elle permet, à des températures plus faibles (1500 °C), de fournir une densité de courant 30 fois supérieur au tungstène. Une photographie d'un filament en tungstène et d'une pointe en hexaborure de lanthane (LaB₆) est présente sur la Figure 3.

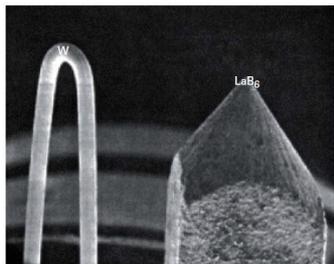


Figure 3 : Photographie d'un filament en tungstène (à gauche) et d'une pointe en hexaborure de lanthane (LaB_6) [6]

- Il existe également **des canons à émission de champ**, souvent employés pour le mode STEM, où l'émission des électrons se fait à froid. Le filament, généralement en tungstène, est excité par un champ électrique de forte intensité activé à l'extrémité de la pointe. L'émission des électrons se fait par effet tunnel à travers le mur de potentiel qui les maintient dans la pointe. Cette source d'électrons délivre des flux un million de fois supérieur à ceux issus de filaments en tungstène activés par effet thermoélectrique classique. L'avantage de ces sources à effet de champ est leur grande luminosité ou brillance. Cependant, leur utilisation nécessite un vide de bonne qualité, de l'ordre de 10^{-14} atm (ultra-vide).

Le système de lentilles est composé de lentilles magnétiques formant le condenseur, d'une lentille objectif, de lentilles intermédiaires et d'une lentille de projection (projecteur). Il existe des lentilles électrostatiques et électromagnétiques. Ces dernières, engendrant des aberrations moins importantes, sont très couramment employées dans les microscopes électroniques. Les lentilles magnétiques sont composées d'une bobine en cuivre parcourue par un courant. Les électrons qui se propagent près de l'axe de révolution sont alors convergés grâce au champ magnétique. Les lentilles magnétiques sont convergentes et possèdent une puissance modulable grâce au courant électrique passant dans la bobine. La modulation du courant permet ainsi de gérer la focalisation du faisceau. Les lentilles condenseurs, situées sous le canon à électrons et l'accélérateur, assurent le transfert du faisceau d'électrons entre la source et l'échantillon, elles ont donc pour rôle principal de gérer les conditions d'éclairage. Dans le cas du MET conventionnel, les électrons transmis à travers l'échantillon sont récupérés par la lentille objectif qui va ainsi former une première image intermédiaire agrandie. **La lentille objectif est une des lentilles les plus importantes du microscope électronique car elle détermine la résolution et la qualité du microscope.** C'est une lentille de courte distance focale (1 à 3 mm) qui permet de donner une image agrandie, de plusieurs dizaines de fois, d'un objet. L'électron se comporte comme une onde. Le premier obstacle que cette onde va rencontrer est le phénomène de diffraction résultant de la traversée d'un trou circulaire, correspondant au diamètre de la lentille, par la lumière. L'image, fournie par la lentille objectif et obtenue à partir d'un point objet, est appelée la tâche d'Airy ou figure de diffraction. Dans le cas d'un microscope « parfait » et sans aberration, le point objet et le point image correspondent. La réalité est tout autre : le faisceau d'électrons est diffracté par les lentilles et l'image résultante n'est donc pas un point mais une tâche de diffraction. Les lentilles sont en général circulaires, ce qui engendre des figures de diffraction sphériques. La résolution d'un microscope

correspond à l'écart minimal entre deux points objets permettant leur distinction. Le diamètre de la tâche d'Airy est égal $1,22 \frac{\lambda}{\alpha}$, avec λ , la longueur d'onde du faisceau et α , le diamètre de l'ouverture. La résolution est donc proportionnelle à la longueur d'onde. Dans l'optique d'améliorer la résolution du microscope, il est donc nécessaire de travailler avec des électrons de plus en plus accélérés présentant des longueurs d'onde relativement courtes ou d'utiliser des lentilles de plus gros diamètres. Certaines lentilles objectifs de très bonne qualité permettent d'atteindre une résolution d'environ 0,19 nm rendant alors possible l'observation de colonnes atomiques d'or ou d'aluminium par exemple. L'image intermédiaire est ensuite transmise aux lentilles intermédiaires et de projection qui permettent de former l'image finale agrandie de l'échantillon. Ces deux lentilles permettent donc de visualiser l'image de l'échantillon sur l'écran phosphorescent d'observation situé en bas de la colonne.

Une série de diaphragmes est située au niveau de l'échantillon. **Le diaphragme condenseur permet de modifier le mode d'illumination de l'échantillon** par la focalisation du faisceau incident. Il existe plusieurs tailles comprises entre 30 et 300 μm de diamètre. **Le diaphragme objectif**, également appelé diaphragme de contraste, est inséré dans le plan focal de la lentille objectif et **permet ainsi de contrôler le contraste**. Il existe quatre positions de tailles différentes : 80 μm , 50 μm , 30 ou 20 μm et 20 ou 10 μm . Plus le diaphragme est grand, plus les électrons vont pouvoir passer améliorant ainsi la luminosité et la résolution. Le contraste sera cependant plus faible. A l'inverse, une diminution de la taille du diaphragme engendre une diminution du nombre d'électrons et de la luminosité. La résolution est donc de moins bonne qualité mais le contraste est amélioré. Enfin, le diaphragme de sélection d'aire, également appelé diaphragme de diffraction, sert à localiser la zone de l'échantillon d'où proviennent les électrons diffractés formant le cliché de diffraction.

L'échantillon, déposé sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone, et posé à l'extrémité d'une canne porte-échantillon, est positionné entre deux lentilles objectifs situées au milieu de la colonne du microscope. Selon le type de matériau à analyser, une étape préalable est nécessaire afin de préparer l'échantillon à analyser. L'insertion de l'échantillon dans le microscope est une étape cruciale : les mouvements effectués par l'utilisateur doivent être fluides et précis afin d'éviter de rompre le vide présent dans la colonne. De plus, il est important d'éviter toute contamination en insérant des échantillons propres. Les microscopes sont donc équipés d'un sas d'entrée muni d'un système de pompage indépendant permettant le transfert de l'échantillon vers le centre de la colonne.

En bas de la colonne se trouve un système de visualisation et d'enregistrement des images. Un écran fluorescent permet l'observation de l'image de l'échantillon. Il est composé d'une poudre phosphorescente qui, sous l'impact des électrons, réémet de la lumière dans une gamme de couleur jaune-vert. Cet écran est visible par l'utilisateur du microscope à l'œil nu ou par l'intermédiaire d'une loupe binoculaire à travers un hublot spécialement conçu pour stopper les émissions de rayons X provenant du microscope. Durant de nombreuses années, les clichés de microscopie étaient enregistrés

sur des négatifs photographiques présentant une qualité suffisante. Il faut attendre les années 90 pour équiper les microscopes électroniques de caméra CCD (Charged Coupled Device) ou de plaques numériques. La caméra CCD est composée d'un scintillateur (émettant de la lumière *via* un dépôt d'énergie par interaction d'un rayonnement) et d'une matrice d'éléments semi-conducteurs. Ces éléments correspondent à un pixel sur l'image. La caméra peut être rétractable, dans ce cas elle se positionne au-dessus de la chambre d'observation du microscope, ou bien peut être placée sous l'écran phosphorescent. La caméra CCD présente l'avantage de fournir une image et de l'enregistrer instantanément. Cependant, elle possède un champ limité et un prix élevé. Les plaques numériques sont utilisées comme des négatifs et se positionnent sous l'écran phosphorescent du microscope dans un emplacement spécifique. L'image formée de l'échantillon est stockée dans la plaque numérique composée de cristaux enrobés dans une résine. L'enregistrement numérique de l'image est ensuite effectué par un lecteur. Les plaques numériques, réutilisables 1000 fois, ont l'avantage d'être très grandes et engendrent moins de bruit de fond que les caméras CCD, dû à leur grande sensibilité à faible dose d'électrons. Cependant, il est à noter que l'enregistrement des images est long et ne permet donc pas une acquisition des données de façon instantanée. Certains paramètres tels que la mise au point de l'image, les agrandissements, la lumière ou la focalisation et la position du faisceau sont modifiables grâce aux pupitres de commande.

Le MET est un instrument très couteux et demande un entretien constant. La tension et les courants utilisés pour les bobines des lentilles doivent être les plus stables possibles. Le vide doit être pompé constamment et le microscope doit être refroidi en continu par un circuit d'eau. Le microscope électronique dégage beaucoup de chaleur, il doit donc être installé dans une pièce climatisée afin de réguler au mieux la température. Enfin, le MET est un instrument très sensible aux vibrations et aux champs magnétiques.

Formation des images MET :

L'image d'un échantillon observé au microscope électronique en transmission présente des différences de contraste permettant à l'utilisateur d'obtenir des informations sur la morphologie, la taille, la densité et/ou sur la composition de l'objet observé. Il existe deux origines au contraste. La première dépend de l'échantillon en lui-même, c'est-à-dire son épaisseur, sa composition et sa densité. La seconde met en jeu les différentes manipulations de l'utilisateur de microscope pour améliorer la qualité des images MET. Le contraste est ainsi lié à la tension d'accélération des électrons et des divers diaphragmes présents dans la colonne. Il existe trois types de contraste dépendant de la nature du composé : le contraste de diffusion, le contraste de diffraction et le contraste de phase.

Les interactions des électrons avec la matière engendrent des déviations du faisceau d'électrons à la sortie de l'échantillon. Le faisceau forme alors un cône de diffusion. Les divers diaphragmes

présents dans la colonne du microscope permettent l'obtention d'images exploitables présentant des contrastes suffisants. **En jouant sur les différents paramètres des diaphragmes, l'utilisateur peut varier les contrastes en sélectionnant une partie du faisceau d'électrons et de ce fait, améliorer la qualité des clichés MET.** Le diaphragme de contraste, également appelé diaphragme objectif, permet la différenciation de deux points sur l'échantillon observé présentant des propriétés différentes telles que la nature des atomes constituant le matériau et l'épaisseur. La différence de contraste résultante est appelée contraste d'absorption, également appelé contraste de diffusion ou d'amplitude, observable pour les composés amorphes ou biologiques. Les zones sombres sur les clichés MET correspondent alors à des régions diffusant fortement les électrons. L'image obtenue est dite en champ clair.

Dans le cas de matériaux cristallins, un phénomène de diffraction peut être observé. Le diagramme de diffraction du composé cristallin peut être visualisé sur l'écran en mode diffraction et sans diaphragme de contraste. L'image de l'échantillon peut également être observée sur l'écran en mode image. Le contraste de diffraction présent sur les clichés MET est étroitement lié à l'orientation du cristal par rapport au faisceau d'électrons mais également aux diverses irrégularités présentes sur le cristal telles que des dislocations ou des inclusions. L'utilisateur du microscope a la possibilité de jouer sur différents paramètres comme les différents diaphragmes présents dans la colonne. Ainsi, en centrant le diaphragme objectif sur le faisceau transmis, seuls les électrons non diffractés vont contribuer à la formation de l'image. Les parties cristallisées vont alors apparaître en zones sombres. L'image est dite en champ clair. Lorsque le diaphragme est centré sur le faisceau diffracté par l'échantillon, l'image formée est dite en champ sombre, les zones cristallines apparaissent alors en clair sur l'image. Les images en champ clair et en champ sombre apportent à l'utilisateur des informations complémentaires.

Enfin, le contraste de phase est produit par une modulation de phase de l'onde d'électrons incidents lorsque ceux-ci traversent l'échantillon. Cette modification de phase est étroitement liée à la masse des atomes rencontrés par le faisceau et de l'épaisseur de l'échantillon. L'observation d'un échantillon présentant une composition inhomogène aboutit à un contraste de phase.

Microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) :

La microscopie électronique à balayage en transmission reprend les principes des microscopes électroniques en transmission et à balayage. Le faisceau d'électrons est ici focalisé en une sonde très fine, de quelques dizaines de nanomètres, qui explore l'échantillon point par point. Ce type de microscope peut également être équipé de spectromètres à rayons X et à pertes d'énergie des électrons. **Il est alors possible de réaliser des analyses par perte d'énergie d'électrons (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy) ou bien des analyses chimiques EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) grâce aux rayons X caractéristiques.**

L'EELS étudie la distribution en énergie des électrons ayant traversé l'échantillon. Cette technique permet de déterminer la composition chimique locale de l'échantillon à une échelle nanométrique mais également de fournir des informations sur la structure électronique de l'échantillon. Il est également possible de réaliser des cartographies des divers éléments chimiques présents dans l'échantillon. La sonde électronique balaye l'échantillon et enregistre un spectre X à chaque point d'arrêt. Les signaux collectés sont ensuite représentés en cartes de distribution d'éléments chimiques pour chaque position de la sonde électronique.

L'EDXS, également nommée EDX ou EDS, utilise les rayons X caractéristiques générés par l'échantillon irradié par le faisceau d'électrons afin de déterminer les éléments chimiques. Cette technique est plus limitée que l'EELS en termes de résolution. Il est donc impossible d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques. Elle sert alors uniquement à la détermination de la composition chimique élémentaire.

Dans la partie V de ce manuscrit, nous avons employé la technique du STEM pour mettre en évidence la présence de certains éléments en surface de particules à TS à base de Fe(II) et de ligand triazole. Des cartographies de certains éléments chimiques ont été réalisées.

Avantages et inconvénients :

Un échantillon observé au microscope électronique en transmission doit être relativement mince afin que le faisceau d'électrons puisse le traverser. Pour cela, l'épaisseur de l'échantillon doit être comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres pour des faisceaux d'intensité de 100 ou 300 keV. Il est cependant possible d'observer des échantillons plus épais, de l'ordre du micromètre, en utilisant des microscopes plus puissants de haute énergie (1,2 ou 3 MV). **L'échantillon doit également être plat et transparent aux électrons, stable dans un milieu sous vide et relativement petit pour être placé sur la grille MET de 3 mm.** Si l'échantillon est trop épais, il peut se produire un effet de superposition rendant l'exploitation des images délicate.

En comparaison au microscope optique, le microscope électronique en transmission permet l'observation d'objets beaucoup plus petits, de l'ordre du nanomètre. Le grossissement est donc plus important et donne accès à plus de détails. Les clichés MET sont en noir et blanc. La densité, la taille, la forme et la composition chimique de l'objet observé provoquent une différence de contraste rendant possible la distinction entre deux matériaux de nature différente. Cette distinction est d'autant plus importante lorsque les matériaux sont de natures différentes : à taille équivalente, les matériaux inorganiques seront plus facilement distinguables lorsqu'ils seront mis en présence de matériaux organiques ou moléculaires par exemple. La différence de contraste sera cependant plus faible entre deux composés organiques. Les électrons traversent l'échantillon, apportant ainsi des informations sur la structure interne du matériau. Il est donc possible de déterminer si le matériau est creux, poreux ou

bien constitué de plusieurs éléments comme par exemple des particules de type cœur@écorce ou de type Janus. **Le MET est une technique d'observation qui fournit des informations en deux dimensions, il n'est donc pas possible de connaître le relief.** La colonne est sous vide, il faut donc faire attention aux composés sensibles aux différences de pression.

La lentille objectif limite la résolution de l'image par l'apparition d'aberrations pouvant déformer l'image. Il existe quatre types d'aberration qui vont limiter la résolution :

- L'aberration sphérique : le point image attendu est remplacé par une surface floue.
- L'aberration chromatique : différentes mises au point peuvent être produites à partir d'une longueur d'onde engendrant alors une image floue aux contours irisés.
- L'aberration de diffraction : elle correspond à la diffraction des ondes électroniques par le diaphragme objectif.
- L'astigmatisme : une lentille magnétique n'est pas parfaitement symétrique ce qui engendre alors des déformations de l'image dans une direction.

Ces aberrations peuvent déformer l'image de l'échantillon et ainsi rendre l'interprétation des clichés MET difficile. En effet, la morphologie et la taille de l'objet peuvent être faussées. Une particule sphérique, par exemple, peut alors apparaître légèrement ovale avec des contours flous rendant difficile la mise au point de l'image. Les différences de contrastes sont également impactées par ces aberrations. Une image floue présentera moins de contraste et il sera donc délicat de distinguer avec certitude les divers composants du matériau.

Echantillons :

Certains objets ou composés doivent être préparés avant d'être observés au MET. Pour certains matériaux massifs, une étape de polissage, de broyage ou encore de grattage peut être nécessaire. Il est également possible de réaliser des couches minces de ces matériaux afin de faciliter l'observation au microscope. Dans le cas des matériaux inorganiques (métaux, matériaux magnétiques, alliages, composites...), l'observation de matériaux massifs au microscope requiert un amincissement par des procédés mécaniques ou chimiques, comme le polissage électrolytique généralement utilisé pour les métaux et les alliages. Le polissage chimique est également employé et consiste à dissoudre progressivement le matériau par un produit dissolvant. Ce procédé est couramment employé pour les semi-conducteurs. La technique d'amincissement sous bombardement d'ions primaires, adaptée pour tout type de matériau, permet d'éroder de façon progressive un échantillon. Une dernière méthode de préparation est le polissage mécanique doux mais cette technique est délicate à mettre en œuvre.

Les matériaux organiques, comme certaines cellules ou des tissus biologiques sont constitués majoritairement d'eau et peuvent donc se dégrader rapidement et irréversiblement *via* le faisceau d'électrons et/ou du vide dans la colonne d'observation. Il est donc possible de fixer chimiquement ces matériaux et de les déshydrater ou bien de les emprisonner dans des résines qui seront ensuite réduites

sous forme de couches minces. Pour les matériaux organiques ou biologiques ne présentant pas un fort contraste, comme par exemple les polymères, les clichés MET réalisés peuvent alors être difficiles à interpréter. Il est donc courant de déposer, sur les échantillons, des éléments plus lourds comme du tungstène ou de l'acétate d'uranyle favorisant ainsi le contraste des images. Il existe également des procédés de fixation physique comme la cryogénie qui permet de réaliser des couches minces de l'échantillon. Dans le cas de polymères solides par exemple, la microtomie est couramment employée afin de réaliser des couches minces d'une cinquantaine de nanomètres d'épaisseur. Les polymères sont coupés à l'aide d'une lame de verre ou de diamant. Cette technique permet l'observation de structures dans les échantillons massifs.

Dans le cas d'une observation d'un milieu colloïdal de particules dispersées dans un liquide, il suffit de déposer une goutte de la suspension sur une grille MET et de la laisser sécher. Lorsque le solvant n'est pas volatil, comme par exemple une huile, il convient de procéder à un échange de solvant avant le dépôt sur la grille. **Afin d'éviter tout problème d'agglomération lors du séchage de la goutte, il est parfois nécessaire de séparer les particules grâce à des ultrasons.** Un autre moyen d'éviter l'agglomération des objets et de vitrifier une couche mince de la suspension de particules en refroidissant rapidement et/ou d'enlever le solvant par sublimation ou séchage au point critique.

La microscopie électronique en transmission a été, dans ce travail de thèse, la technique de caractérisation principale pour les composés à transition de spin étudiés. Ces quelques éléments techniques sur ce microscope, présentés précédemment, permettent de mieux comprendre les diverses observations et hypothèses émises au cours de ce travail. Nous allons, dans les paragraphes suivants, décrire les différentes étapes utilisées pour la préparation et l'observation des particules à TS ainsi que l'importance de la mise en place d'un protocole expérimental pour la comparaison des divers lots de particules synthétisés. La grande sensibilité de ces matériaux est un facteur non négligeable à prendre en compte pour l'interprétation des clichés MET. Nous signalerons alors nos différentes observations concernant cette sensibilité afin de décrire au mieux les images des particules obtenues par MET.

II.2.2.2. Observation des matériaux à transition de spin au MET

Depuis l'intérêt grandissant de la réduction de la taille des composés à transition de spin et de leur mise en forme, la microscopie électronique en transmission est devenue l'outil incontournable pour l'observation de particules et la détermination de leur taille et de leur morphologie [10-15]. Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'élaboration et le design de particules à transition de spin. Nous avons donc utilisé massivement la microscopie électronique afin de caractériser les matériaux et de confirmer ou non la faisabilité des synthèses.

Les matériaux sont obtenus sous la forme d'une poudre, facilement redispersable dans un solvant comme de l'éthanol. Les informations récoltées dans la littérature et l'expérience acquise par le

groupe Molécules et Matériaux Commutables sur l'observation des matériaux à TS au MET a permis de mettre un point un protocole de préparation des échantillons afin d'observer et de comparer l'ensemble des lots de particules synthétisés.

Préparation des échantillons :

Des grilles MET de cuivre de 3 mm de diamètre recouvertes d'un film de carbone sont utilisées comme support pour l'observation des particules (Figure 4). Environ 0,5 à 1 mg de particules est dispersé dans 2 mL d'éthanol. Le tout est placé dans un bain à ultrasons pendant 1 à 2 minutes pour homogénéiser la suspension et casser les agrégats. Une goutte de la suspension est ensuite déposée sur une grille MET puis est laissée sécher. Ce protocole a été appliqué pour l'ensemble des lots de particules synthétisés au cours de cette thèse et a permis la réalisation d'un peu plus de 3500 clichés MET comparables.



Figure 4 : Photographie d'une grille de microscopie électronique en transmission à base de cuivre recouverte d'un film de carbone.

Le choix du solvant pour la mise en suspension est très important. L'utilisation d'un mauvais solvant engendre la précipitation et/ou une agrégation des particules. Les clichés de microscopie peuvent alors révéler des particules regroupées en amas, faussant alors l'interprétation sur l'homogénéité et les mesures de la taille des particules.

Observation des échantillons :

Les matériaux étudiés au cours de cette thèse ont été observés au Bordeaux Imaging Center (BIC) à l'aide d'un microscope électronique en transmission HITACHI H7650. Il est composé d'un filament en tungstène, la tension maximale d'utilisation est de 120 kV et présente une résolution de l'ordre du nanomètre. Il est possible de réaliser des grossissements en mode « low mag » de x50 à x1000, des grandissements en haut contraste de x2000 à x200000 et en mode haute résolution de x4000 à x600000. L'appareil est équipé d'une caméra ORIUS SC1000 de 11 MPx (GATAN) et est géré par le logiciel Digital Micrograph.

La dégradation des particules sous le faisceau d'électrons est connue et a été rapportée par Wang et coll. au début des années 2000 [8]. Elle peut être la conséquence d'une ionisation des atomes, de ruptures de liaisons et/ou d'un échauffement local. Ces dégradations, associées aux radiations électroniques sont souvent inévitables au MET. Un des moyens pour éviter la détérioration des particules est de régler la tension du microscope à 60 kV. Le mode haute résolution est préconisé surtout pour la visualisation de particules de taille nanométrique. Enfin, les diaphragmes objectif et condenseur sont réglés en position 2 afin d'améliorer la qualité de l'image. Les matériaux moléculaires sont extrêmement

fragiles et peuvent facilement être détériorés par le faisceau électronique. Cependant, ces déformations dépendent d'un échantillon à l'autre. En effet, les particules de plus petites tailles (de quelques nanomètres à 100-200 nm) sont plus fragiles et fondent plus rapidement. Lorsque le faisceau d'électrons est trop puissant, ou que le faisceau est focalisé et centré trop longtemps sur le matériau, les particules ont tendance à se déformer et à fondre. Ceci a été observé pour des temps compris entre quelques secondes et 30 secondes, et dépend fortement de la taille des particules. **Ainsi, des particules sous forme de bâtonnets peuvent se déformer ou des particules sphériques regroupées en amas sur la grille MET peuvent fondre et se regrouper en une seule particule polymorphe de plus grande taille.** La fonte du matériau rend les contours des particules flous faussant alors la mise au point. Nous avons ainsi observé l'apparition d'une zone creuse au centre des particules laissant supposer un échauffement local du matériau. Il est à noter que les particules agrégées fondent et se déforment plus rapidement que des particules isolées. A titre d'illustration, la Figure 5 regroupe quelques particules dégradées lors du passage au MET.

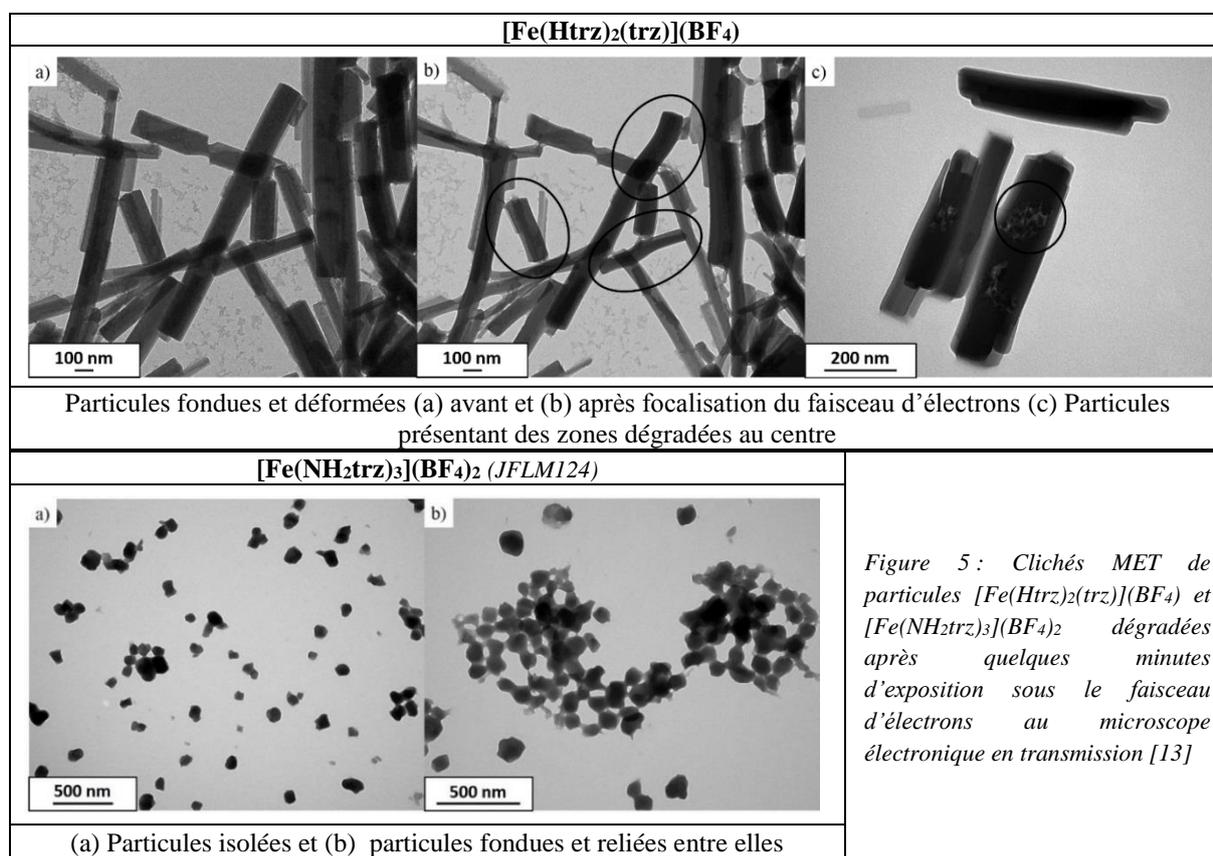


Figure 5 : Clichés MET de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ dégradées après quelques minutes d'exposition sous le faisceau d'électrons au microscope électronique en transmission [13]

Lors de la prise des clichés MET, il est possible de jouer sur le temps de prise de la photo. Ainsi, en diminuant manuellement le temps de prise, le temps d'exposition des particules sous le faisceau d'électrons diminue et le phénomène de fonte est moins prononcé. **La dégradation des particules est un paramètre à prendre en compte pour l'analyse des clichés MET et pour les mesures des tailles moyennes des particules.**

Analyses des images MET :

Les clichés MET sont ensuite traités à l'aide du logiciel Image J [16]. Les divers clichés MET réalisés pour un lot de particules sont traités un par un. Afin d'obtenir une taille moyenne représentative de l'échantillon, la totalité des particules observées sur les clichés est mesurée manuellement à l'aide du logiciel. Dans l'idéal, un nombre minimum de 100 particules est préconisé. Pour les particules sphériques, le diamètre de chaque particule est mesuré et pour les particules sous forme de bâtonnet, la largeur et la longueur sont mesurées. Une distribution statistique est ensuite réalisée à l'aide du logiciel Origin [17]. Un schéma représentant les mesures effectuées selon la morphologie des particules et les distributions statistiques sont représentées sur la Figure 6. Les distributions statistiques des divers lots de particules présentés dans ce manuscrit sont rassemblées en annexe (annexe I).

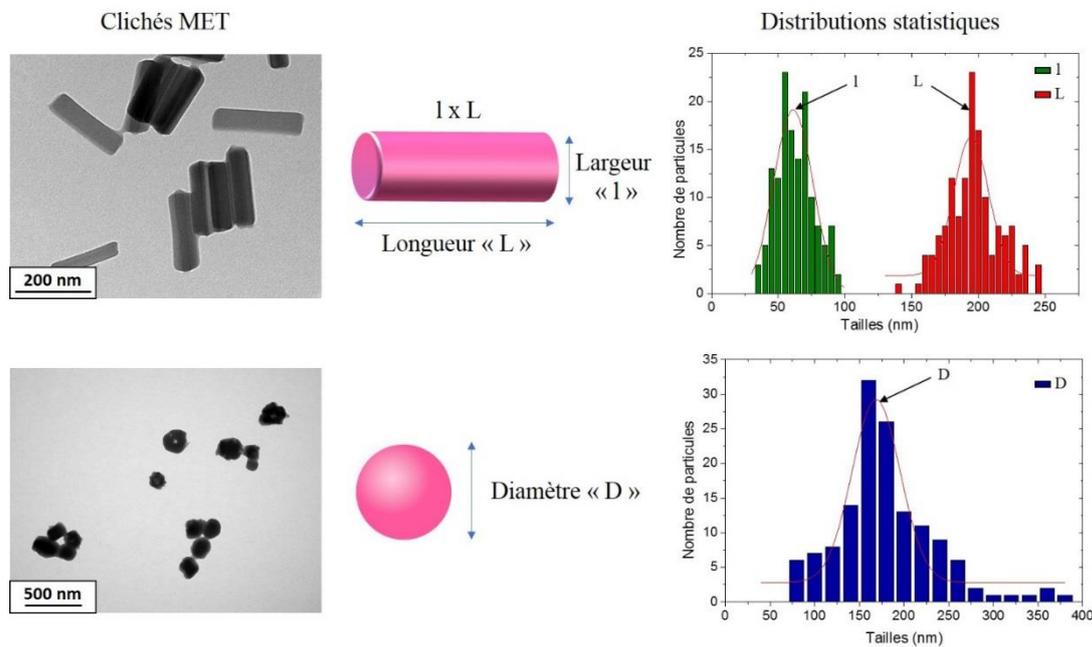


Figure 6 : Schéma explicatif des mesures effectuées grâce au logiciel Image J pour obtenir la taille moyenne des particules selon la morphologie des particules et exemples de distribution statistique pour chaque morphologie de particules

Dans le cas des bâtonnets, deux zones sont présentes sur le graphe des distributions statistiques : la première, en vert, correspond aux mesures des largeurs, et la seconde, en rouge, aux mesures des longueurs. Dans le cas des sphères, seule une zone (bleue) est présente sur le graphe. Le maximum de chaque zone correspond alors à la taille moyenne de la largeur et de la longueur pour les bâtonnets et du diamètre pour les sphères. Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur la comparaison des différents lots de particules, validée par la répétition des mesures.

L'analyse de la morphologie des particules observée au MET doit être réalisée avec précaution. Le faisceau électronique traverse l'échantillon permettant de déterminer la forme globale 2D des particules. Il ne donne donc aucune information sur la morphologie 3D des particules. Une particule

ronde observée au MET peut être en réalité une sphère, un disque ou encore un cylindre en position verticale (Figure 7).

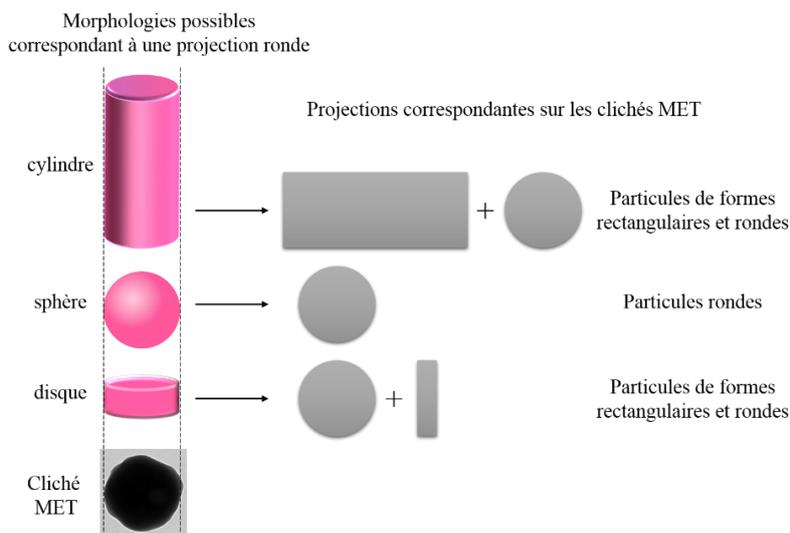


Figure 7 : Schéma représentatif des diverses morphologies de particules possibles pour une particule ronde observée au microscope électronique en transmission

Dans le cas de particules cylindriques, nous observerions des bâtonnets mais également des particules rondes qui représenteraient des cylindres en position debout. Il est à noter que lorsque nous avons obtenu des particules cylindriques, nous n'avons jamais observé ces deux configurations. Seule la projection rectangulaire a été observée. Dans le cas des particules sous forme de disque, nous observerions alors des particules rondes mais également des bâtonnets dont la longueur correspondrait au diamètre des particules rondes. La configuration rectangulaire de ces particules correspondrait à un disque placé sur sa « tranche ». Lors des observations au microscope électronique en transmission de particules rondes, nous n'avons jamais observé de bâtonnets, ce qui suggère la présence de particules sphériques uniquement. **Il est donc judicieux de coupler cette technique d'observation avec le microscope électronique à balayage (MEB) qui permet d'apporter des informations sur la morphologie et le relief des particules.**

Lors des diverses observations MET, nous avons constaté des différences de contraste pour des particules de tailles similaires. Un exemple est présenté sur la Figure 8. La différence de contraste observée sur cette figure peut provenir d'une superposition de particules lors du séchage de la goutte de suspension sur la grille MET. Ceci peut alors fausser l'interprétation des clichés MET mais également la mesure de la taille des particules. Nous avons donc été prudents lors de la réalisation de la distribution statistique des particules en écartant les agrégats de particules lors des mesures des tailles.

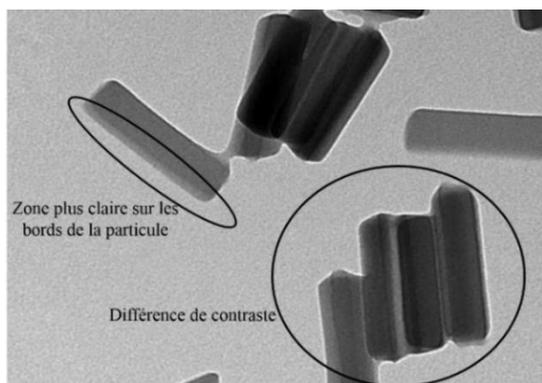


Figure 8 : Cliché MET de particules à transition de spin présentant des différences de contraste pour des particules de même taille

En conclusion, le microscope électronique en transmission pour l'analyse des composés à transition de spin est une caractérisation essentielle pour notre travail de synthèse et de design de particules. La vérification après chaque synthèse nous permet de confirmer la faisabilité d'un protocole expérimental. L'uniformisation des étapes de préparation des échantillons et de la visualisation au microscope nous permet de comparer les nombreux clichés MET obtenus au cours de ces travaux de thèse. Cependant, le MET est une technique qui présente certaines limites à prendre en compte lors des mesures et de l'interprétation des clichés MET. Rappelons tout d'abord que le MET apporte des informations 2D sur l'échantillon observé. La résolution du microscope est relativement élevée (de l'ordre du nanomètre), nous pouvons donc avoir accès à des clichés MET de bonne qualité. **Il est également important de mentionner que l'échantillon est placé dans un environnement sous vide, bombardé et chauffé par un faisceau d'électrons. Les composés à transition de spin sont sensibles à la pression ainsi qu'à la température. Des dégradations peuvent alors être observées (fonte du matériau, déformations) susceptibles de fausser l'interprétation des clichés MET.** L'échantillon est traversé par un faisceau d'électrons, celui-ci doit alors être le plus fin possible afin de récupérer un maximum d'informations. Les composés à TS présentés ici possèdent, dans la majorité des cas, une taille inférieure à 1 μm . Plus la particule est petite (inférieure à 200 nm), plus nous aurons d'informations sur la morphologie. Notons également qu'il est difficile de visualiser des particules de plusieurs micromètres dans son ensemble (limite du microscope). Nous avons également vu que la morphologie est à déterminer avec précaution. La projection de la particule sur les clichés MET peut aboutir à des morphologies différentes mais l'expérience acquise au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables nous a permis de d'identifier plus facilement ces morphologies. Nous avons couplé les informations du microscope électronique en transmission avec des analyses MEB afin de déterminer avec plus de précisions les morphologies des particules.

II.2.3. Microscopie électronique à balayage

Le MEB est une technique d'observation complémentaire au MET car elle permet d'accéder à des informations concernant la surface et le volume des particules. Cette technique est moins utilisée que le MET mais reste indispensable lors d'une étude sur la synthèse, le design et la mise en forme des particules à TS [13, 14, 18, 19]. Cette caractérisation a largement été employée dans les parties III et IV de ce manuscrit.

II.2.3.1. Description de l'appareil et préparation des échantillons

La microscopie électronique à balayage, appelée en anglais « Scanning Electron Microscopy » (SEM), est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Contrairement au MET qui utilise les électrons transmis, le MEB utilise les électrons secondaires émis par la surface d'un objet sous l'impact d'un faisceau d'électrons (*Figure 1*). Cette technique d'observation a été mise au point en 1938 par Van Ardenne et Knoll à partir d'un microscope électronique en transmission.

Description de l'appareil :

Le MEB est constitué de plusieurs éléments semblables à ceux présents dans un MET : une colonne électronique, une chambre « objet », un ensemble de détecteurs, un système de visualisation des images et enfin un ensemble de pilotage et de contrôle informatique (*Figure 9*) [6, 7].

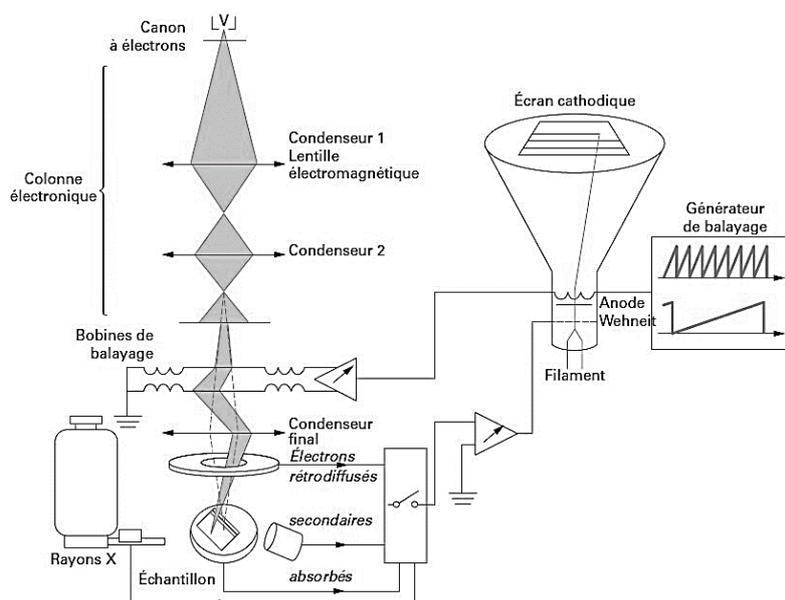


Figure 9 : Schéma d'un microscope électronique à balayage [6]

La colonne électronique présente un vide de niveau minimal de 10^{-3} Pa. Le faisceau d'électrons est généré par un canon à électrons composé d'un filament, généralement en tungstène, en forme de pointe, qui par effet thermoélectronique, va émettre un faisceau électronique. Le filament peut également être couplé à un cristal en hexaborure de lanthane (LaB_6) ou de cérium (CeB_6). Certains microscopes peuvent également être équipés d'une source à émission de champ qui permet d'améliorer de façon

notable la qualité et la brillance du faisceau. Le faisceau généré par le canon à électrons est ensuite acheminé vers un ensemble de lentilles condenseurs. Les deux premières lentilles ont pour rôle d'adapter l'intensité du faisceau et la troisième, également appelée objectif, permet la focalisation du faisceau sur l'objet à analyser. Un système de balayage formé de bobines électromagnétiques permet ensuite de balayer la zone à analyser. Ce balayage, effectué ligne par ligne, est possible grâce à un générateur de tension en « dent de scie » qui alimente les bobines. Les lentilles électromagnétiques présentent des aberrations, telles que l'astigmatisme, des aberrations sphériques, de chromaticité ou encore de diffraction, pouvant provoquer une augmentation du diamètre du faisceau impactant alors la résolution de l'image formée. Afin de régler les problèmes liés à l'astigmatisme, il est possible d'équiper le microscope d'un stigmatiseur.

L'échantillon à analyser est déposé sur une platine porte-objet puis placé dans la chambre « objet ». La platine porte-objet permet de déplacer verticalement, horizontalement l'échantillon afin de faciliter l'observation. Il est également possible de réaliser des rotations et des inclinaisons pour apporter plus d'information concernant la forme de l'échantillon.

Les interactions électrons-matière sont les mêmes que celles présentées dans la partie II.2.1. Les émissions électroniques issues des interactions entre le faisceau et le matériau sont ensuite recueillies par un ensemble de détecteurs à électrons. Au sein d'un microscope se trouvent des détecteurs à électrons secondaires, rétrodiffusés, absorbés et transmis et des détecteurs de photons X et du rayonnement de cathodoluminescence. Les électrons rétrodiffusés et les rayons X peuvent être utilisés pour réaliser des analyses chimiques et structurales.

Enfin, en fin de parcours se situe le système de visualisation des images et d'exploitation des informations ainsi qu'un système de pilotage et de contrôle (ordinateur). L'intensité du signal issu d'un des détecteurs et les informations issues du balayage vont être transcrites point par point sur l'écran pour former l'image de l'objet analysé. La durée du balayage doit être suffisante afin de former une image de qualité, lumineuse, nette et contrastée.

La résolution du MEB est de l'ordre de 3 à 10 nm, avec un grandissement possible de 10000 à 40000 et d'une grande profondeur de champ. La tension d'accélération des électrons est de 10 à 30 kV. Il est possible d'améliorer le contraste de l'image en réduisant la tension.

Avantages et inconvénients :

Le microscope électronique à balayage présente des avantages majeurs : l'obtention d'images en relief de l'échantillon observé et la possibilité d'observer l'état de surface d'un objet afin d'obtenir une image en relief [6, 7, 20-22]. **En comparaison du MET, le MEB permet de visualiser des objets massiques et/ou plus volumineux (quelques mm³).**

Comme le microscope électronique en transmission, le MEB est constitué de lentilles engendrant des aberrations. Celles-ci sont identiques à celles rencontrées dans un MET et sont décrites dans la partie II.2.1.1. Le faisceau d'électrons ne traverse pas l'échantillon, il n'est donc pas possible de visualiser l'intérieur de l'objet observé. Par ailleurs, il est difficile de déterminer la porosité interne du matériau observé ou bien de savoir si celui-ci est creux ou composé de divers éléments. Le MEB ne permet pas, de par le principe même de la technique, de connaître le contenu de l'échantillon [7]. Par exemple, il est difficile de distinguer une nano-aiguille pleine d'un nanotube. Une autre limitation de cette caractérisation découle de la résolution du microscope. L'observation d'objet de taille relativement grande (millimètre, centimètre) est possible et aisée au MEB. Cependant, les objets de taille nanométrique peuvent poser problème. **En effet, les nano-objets ont parfois une taille du même ordre de grandeur, voire plus petite, que la résolution du microscope utilisé.** Cela rend donc difficile la perception des détails ou de la morphologie de l'objet étudié ainsi que la distinction des objets les uns des autres. La résolution dépend du microscope, il est donc nécessaire de bien choisir l'appareil en fonction des besoins et des objets à analyser.

Les échantillons observés au MEB doivent être conducteurs afin d'éviter les effets de charge. L'étape de métallisation permet de déposer une couche métallique sur l'échantillon. L'épaisseur de cette couche est d'une dizaine de nanomètre ce qui n'est pas négligeable et peut parfois être supérieure à la taille des nano-objets à observer. **La métallisation peut donc masquer des détails de surface et fausser la détermination de la taille des objets.** Il peut se produire des dégâts d'irradiation lors d'une observation au microscope. Ces dégâts sont liés à des phénomènes comme la désorption stimulée des électrons, la diffusion accélérée et/ou la localisation des charges entraînant alors des effets néfastes sur l'échantillon comme par exemple la destruction des hydrocarbures, la décomposition d'oxydes ou des croissances d'oxyde sur les métaux. Sur les clichés MEB, ces destructions entraînent alors un noircissement des images. Enfin, l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons, la nature chimique des composés présents et la structure cristallographique de l'échantillon vont grandement influencer les contrastes observés dans les clichés MEB. L'interprétation des clichés MEB est donc délicate.

Préparation des échantillons :

Des matériaux de tout type peuvent être observés au MEB mais il est nécessaire au préalable de préparer ces matériaux [20, 23]. La préparation des échantillons est une étape importante avant toute observation au MEB [6, 20-22]. En effet, le nettoyage des échantillons permet de révéler des contrastes d'images inexistantes en présence de couches de contamination.

Les matériaux massifs métalliques sont de très bons conducteurs électriques et thermiques. Ils ont également la propriété d'être non volatils, qui est très important afin éviter que les matériaux se détachent du porte-objet et contaminent le microscope. Ces matériaux sont également insensibles aux

électrons. Le microrelief de ces matériaux est donc facilement observable. Les cassures, les surfaces corrodées, les dépôts de surface ou encore les zones polies sont des éléments facilement identifiables au MEB. Il faut cependant faire attention à la propreté de ces matériaux avant toute analyse de surface.

Le faisceau électronique généré par la colonne et le filament traverse l'échantillon. Celui-ci doit alors être conducteur. Les matériaux non métalliques comme les polymères, les composites ou les céramiques peuvent également être observés au MEB. **Ils conduisent cependant très peu les électrons et la chaleur et peuvent présenter des effets de charge lors de l'observation, il est donc préconisé de recouvrir l'échantillon d'une couche mince métallique conductrice.** Les effets de charge correspondent à une accumulation de charges négatives à la surface de l'échantillon engendrant des artefacts dans le signal des électrons secondaires comme une instabilité de la position du faisceau ou de l'émission des électrons secondaires se traduisant par l'apparition de zones/lignes blanches sur les clichés MEB. La couche métallique est généralement à base d'or ou d'un alliage or-palladium (Au-Pd) et est réalisée par évaporation ou par pulvérisation cathodique[21]. Elle présente une épaisseur de 30 à 50 nm ne modifiant pas le microrelief de l'échantillon. L'or et l'alliage or-palladium sont des éléments lourds qui permettent d'exalter la réémission des électrons secondaires et améliorer ainsi la résolution de l'image. Lors des observations de matériaux isolants ou très peu conducteurs à des tensions très faibles du faisceau d'électrons, l'émission secondaire est maximale et évite ainsi les effets de charge de l'échantillon. Certains matériaux sont très sensibles au faisceau d'électrons et peuvent facilement se dégrader au cours de l'observation. Il est donc préconisé de réduire l'intensité du faisceau et d'augmenter la vitesse du balayage.

Dans le cadre de ce travail, nous avons eu recours à la microscopie électronique à balayage afin de confirmer les morphologies observées au MET et d'apporter des informations supplémentaires sur le relief des particules (parties III et IV).

II.2.3.2. MEB et matériaux à transition de spin

Les composés à transition de spin sont peu caractérisés au microscope électronique à balayage. Cependant, dans une étude consacrée à la synthèse, la mise en forme et au design de particules, il nous a semblé judicieux d'étudier ces composés au MEB. 200 clichés MEB ont été réalisés et nous ont permis de mieux comprendre la formation des particules lors des synthèses (Partie III) et d'obtenir des détails sur la morphologie des composés présentant des tailles micrométriques (Partie IV).

Préparation des échantillons :

Les particules à transition de spin étudiées au cours de cette thèse sont sous forme de poudre. L'échantillon MEB est préparé en déposant un peu de poudre sur du scotch double face en carbone préalablement positionné sur un plot en aluminium. Il est nécessaire de tapoter légèrement le plot afin

d'enlever le surplus. Cette procédure est importante car la poudre non fixée peut contaminer le microscope. Il est également possible d'observer des particules déposées sur des grilles MET. Pour cela, la grille est placée sur du scotch double face en carbone. Une fois la grille MET fixée au scotch, il est impossible de la récupérer. Le film carbone de la grille s'arrache et la grille est alors inutilisable. Trois plots en aluminium peuvent être positionnés sur le porte-objet permettant ainsi l'observation de plusieurs échantillons à la fois. Les matériaux à TS étudiés ne sont pas très bons conducteurs, des phénomènes de charge sont alors observés. Il est donc nécessaire de les métalliser avec un alliage Au/Pd pendant un temps court de 15 secondes, permettant ainsi d'améliorer l'observation des particules et la qualité des clichés.

Caractéristiques du MEB :

La préparation des échantillons et les analyses MEB ont été réalisées par Sonia Buffière (PLACAMAT/ICMCB) sur un microscope électronique à balayage haute résolution JEOL 6700F. Une tension relativement basse de 5 kV est utilisée afin de ne pas dégrader les matériaux à TS. Les particules à TS synthétisées au cours de cette thèse ont souvent une taille nanométrique, il est donc nécessaire de positionner l'échantillon à analyser à une distance de travail de 6 mm. La distance de travail, notée WD, correspond à la distance entre l'échantillon et la lentille objectif. L'augmentation de la distance de travail permet d'obtenir une plus grande profondeur de champ mais diminue la résolution. Les aberrations sphériques y sont alors augmentées. Pour obtenir une meilleure résolution, il faut donc diminuer WD. Pour les nanoparticules, il est peu recommandé de diminuer cette distance. Le diaphragme est en position 4 et le courant de la sonde de balayage est de 7 A. Des grossissements de 100, 500, 2000, 5000, 10000, 20000 et 50000 sont possibles avec une résolution de l'ordre du nanomètre.

Exemple de particules à transition de spin observées au MET et au MEB : comparaison des données :

Afin d'illustrer le MEB, deux exemples de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ sont présentés sur la Figure 10.

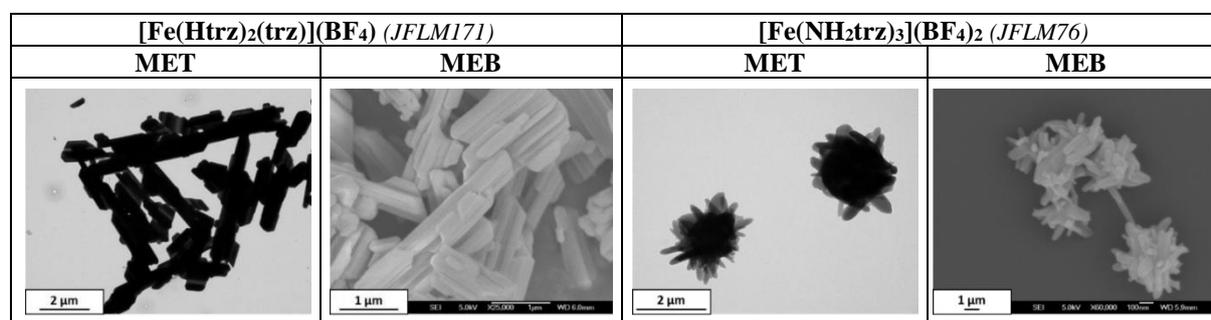


Figure 10 : Clichés MET (à gauche) et MEB (à droite) de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ synthétisées par la voie micellaire

Pour les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, il est difficile de déterminer sur le cliché MET la morphologie exacte des particules. Le cliché MEB apporte des données supplémentaires comme l'état de surface des particules, le relief et la forme. Ainsi, nous pouvons dire que ces particules sont de formes irrégulières présentant une surface bien lisse. Elles semblent également être composées de plusieurs bâtonnets. Les particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ présentent une morphologie de type oursin sur le cliché MET. L'analyse MEB montre que ces oursins sont en réalité un assemblage de bâtonnets.

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation complémentaire à la microscopie électronique en transmission et permet d'obtenir des informations sur le relief des particules à TS. Le MET permet d'observer des matériaux de taille nanométrique mais lorsque l'échantillon est trop grand (plusieurs micromètres), il devient alors difficile de réaliser des observations correctes. Le MEB permet donc de pallier ce problème car il est possible d'observer des matériaux de plus grande taille avec une bonne résolution. Cette technique nous permet également d'observer avec plus de détails la morphologie des particules à TS. Ainsi, dans la partie III de ce manuscrit, nous avons pu obtenir des informations sur la morphologie des particules et dans la partie IV, nous avons eu recours au MEB pour caractériser des particules à TS de plusieurs micromètres de diamètre et dont les clichés MET étaient difficiles à interpréter. Le MEB ne donne que des informations sur le relief des particules, il ne donne donc pas accès au contenu des particules. Ainsi, il est préférable d'observer des particules de type cœur@écorce, par exemple, au MET. Le MEB est une technique tout à fait recommandée pour l'étude des particules à transition de spin. Il faut cependant faire attention à certains points pour étudier au mieux ces composés. Comme pour le MET, les particules sont placées dans un environnement sous vide et sont chauffées *via* le faisceau d'électrons. Tout ceci peut entraîner des dégradations et fausser alors l'interprétation des clichés MEB. De plus, ces matériaux sont peu conducteurs, il faut donc les métalliser avant de les observer. **C'est consciente des capacités et des limites de ces méthodes d'observation que seront décrites les tailles et les morphologies des particules obtenues dans la suite de ce travail (parties III, IV et V).**

Chapitre II.3. Caractérisations complémentaires

Les composés à transition de spin synthétisés au cours de cette thèse ont également été analysés par d'autres techniques de caractérisation. Ces techniques sont le magnétomètre à SQUID qui permet de mesurer des propriétés magnétiques des composés, la réflectivité qui donne accès aux propriétés optiques, la diffraction de rayons X sur poudre, permettant l'obtention d'informations sur l'état cristallin des particules ainsi que sur les phases cristallines propres à chaque matériau et enfin, des analyses chimiques ont été menées afin de contrôler les propriétés des produits obtenus lors des synthèses. Toutes ces techniques sont complémentaires et apportent des informations sur les propriétés de commutation et structurales et sur la composition chimique des matériaux à transition de spin. Au cours de ces travaux de thèse, tous les lots de particules ont systématiquement été analysés par ces techniques de caractérisation dans les mêmes conditions expérimentales afin de pouvoir comparer tous les lots entre eux. Ce chapitre est donc consacré à une brève description des appareils mais surtout à une description des protocoles mis en place pour chaque caractérisation et des comportements des matériaux à TS lors des mesures.

II.3.1. Mesures des propriétés de commutation par analyses magnétiques et optiques

Le magnétomètre à SQUID et la réflectivité sont deux techniques complémentaires permettant, respectivement, d'effectuer des investigations en volume et en surface du matériau à analyser [1, 3]. De nombreuses mesures ont été réalisées notamment dans les études des parties III, IV et V de ce manuscrit.

II.3.1.1. Mesures des propriétés magnétiques par magnétomètre à SQUID

Les composés à base de Fe(II) et de ligand triazole possèdent une transition de spin induisant un passage entre un état diamagnétique et un état paramagnétique. Cette transition peut être étudiée par des analyses magnétiques à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device).

Principe et appareillage :

Le magnétomètre à SQUID est un appareil de mesures magnétiques permettant la détermination de l'aimantation d'un matériau sur une large gamme de température et de champ magnétique. Cet instrument est le plus sensible pour la mesure de l'intensité des champs magnétiques. La réponse magnétique de l'échantillon est caractéristique de son moment orbital et du spin intrinsèque.

Cet instrument est composé de cinq parties :

- Un système de contrôle de la température qui permet de réaliser des mesures sur une large gamme de température de 2 K à 400 K.
- Un aimant supraconducteur et une alimentation permettant de générer des champs magnétiques entre 0 et 7 teslas.
- Un système de détection basé sur un amplificateur à SQUID supraconducteur qui est l'élément principal de l'appareil.
- Un système informatique permettant de gérer les fonctions de base et d'exploiter des résultats expérimentaux.

Cet appareil de mesure est basé sur un détecteur supraconducteur, nommé SQUID, qui est un anneau supraconducteur de faible épaisseur. Cet anneau est un instrument sensible pour la détection de changement de flux magnétiques. Le champ magnétique appliqué à l'échantillon est généré par un aimant supraconducteur capable d'atteindre des champs très intenses. Un écran supraconducteur cylindrique est placé tout autour de l'aimant et de l'échantillon afin d'éviter toute fluctuation du champ magnétique appliqué. L'échantillon, suspendu au bout d'une canne, se déplace le long de l'axe du circuit de détection entourant l'échantillon. La mesure consiste donc à détecter la variation de flux du champ magnétique dans le circuit de détection lors du déplacement de l'échantillon. En effet, lorsque l'échantillon se déplace dans les bobines de détection supraconductrices à une température donnée et dans un champ magnétique homogène, le champ magnétique est alors perturbé et produit une variation de flux magnétique induisant un courant au sein des bobines. Un transformateur de flux transmet ensuite le signal au SQUID qui se comporte alors comme un convertisseur flux-tension. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au signal magnétique de l'échantillon. Chaque modification de courant correspond à un point de la courbe. La courbe est ensuite fittée pour obtenir la valeur de l'aimantation. Une photographie d'un des appareils utilisé au cours de cette thèse est présente sur la Figure 11.



Figure 11 : Photographie d'un des magnétomètres à SQUID présent au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables de l'ICMCB

Il est possible de mesurer tout type d'échantillon comme des poudres, des céramiques, des couches minces, du verre ou des liquides. L'échantillon est positionné dans une paille en plastique présentant un moment magnétique non nul.

SQUID et matériaux à transition de spin :

Dans la littérature, les mesures des propriétés magnétiques des composés à TS sont couramment utilisées pour la détermination de la susceptibilité magnétique et de la transition de spin. L'obtention des courbes $\chi_M T = f(T)$ est une action incontournable permettant l'étude des caractéristiques des transitions de spin [2]. Au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables, deux magnétomètres à SQUID Quantum Design MPMS-5 S et MPMS-7 S sont mis à disposition. Ces deux magnétomètres à SQUID sont utilisés selon la nature de l'échantillon à mesurer ainsi que les températures appliquées lors des mesures. La gamme de température pour les mesures s'échelonne entre 1,7 K et 395 K et il est possible d'appliquer des champs magnétiques compris entre 0 et 50 kOe pour le MPMS-5 S et entre 0 et 70 kOe pour le MPMS-7 S. La variation de la température est gérée par un réservoir d'hélium liquide, présent au sein de l'appareil, émettant un gaz d'échange circulant dans le compartiment de l'échantillon. Il est possible de réaliser des mesures sur une large gamme de température de 2 K à 400 K.

Le moment EMU mesuré est ensuite utilisé pour la détermination du produit $\chi_M T$ du matériau. Le calcul est le suivant :

$$\chi_M T = \frac{\text{EMU} \times T \times M_w}{H \times m}$$

avec EMU, le moment magnétique, T, la température (K), M_w , la masse molaire de l'échantillon (g/mol), H, le champ magnétique (Oe) et m, la masse de l'échantillon (g). Chaque point de la courbe correspond à une moyenne de trois mesures réalisées à la même température. **La valeur de $\chi_M T$ est donc une fonction de la température $\chi_M T=f(T)$ mais elle est également dépendante de la masse molaire et de la masse de l'échantillon.** Un problème lors de la pesée de l'échantillon pourrait alors fausser l'interprétation des données. En théorie, avant toute analyse d'un échantillon, il est nécessaire de connaître la formule chimique du composé. Il faut donc réaliser dans un premier temps des analyses chimiques pour connaître la composition chimique du matériau et donc sa masse molaire, utilisée lors des calculs de $\chi_M T$. **Le composé à mesurer doit être homogène pour ne pas fausser les mesures.** Les particules à TS sont généralement sous forme de poudre. Lors de la pesée et de la réalisation de la paille, il est donc nécessaire d'avoir une poudre homogène pour obtenir une propriété magnétique moyenne de l'échantillon. La pesée a également son importance car elle participe au calcul pour la réalisation de la courbe de magnétisme. Dans le cadre de notre étude comparative, nous n'avons pas pris en compte la contribution diamagnétique. Ceci a été volontairement omis pour l'ensemble des lots de particules mesurés. Notons également que les particules à TS mesurées au SQUID sont dans un environnement sous vide.

L'expérience acquise par le groupe Molécules et Matériaux Commutables sur les mesures magnétiques des composés à transition de spin a permis l'élaboration d'un protocole fiable de mesure permettant une comparaison des divers lots de particules synthétisés au cours de cette thèse [13, 14]. Ce

protocole est conventionnel et toujours utilisé au sein du groupe. Les composés étudiés se présentent sous la forme d'une poudre fine : 10 à 20 mg de poudre sont placés à l'intérieur d'une gélule. La gélule est fermée à l'aide de scotch pour éviter que le composé ne s'échappe de la gélule et contamine l'appareil lors des mesures. La gélule est ensuite placée et fixée à l'intérieur d'une paille à une hauteur de 5 cm. La paille est positionnée au bout de la canne et les mesures sont réalisées à 5000 Oe. Une fois l'échantillon positionné dans l'appareil, un centrage est effectué à 290 K. Pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, les mesures sont réalisées sur le MPMS-7 S qui permet une variation de température plus importante. Après 30 minutes à 380 K, la température est augmentée à 395 K. Se déroule ensuite un cycle 395 K \rightarrow 300 K \rightarrow 395 K à une vitesse de 1 K.min⁻¹. Le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ est mesuré à l'aide du MPMS-5 S. Une fois l'échantillon centré, un premier cycle 290 K \rightarrow 100 K \rightarrow 380 K est effectué à une vitesse de 1 K.min⁻¹. Il est ensuite laissé 30 minutes à 380 K et un second cycle 380 K \rightarrow 100 K \rightarrow 380 K est réalisé (1 K.min⁻¹). Le temps de pause à 380 K permet de s'affranchir du phénomène de mise en forme et de déplacement de cycle observé pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ [24] et pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ cela permet d'obtenir les transitions du composé hydraté et déshydraté [14]. La courbe $\chi_M T = f(T)$ est ensuite obtenue à l'aide du calcul présenté précédemment. La masse molaire utilisée dans notre étude correspond à la masse molaire du matériau anhydre, soit 348,84 g/mol pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et 481,7 g/mol pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$. Deux exemples de courbes obtenues pour les composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Ref. interne : JFLM110) et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ (Ref. interne : JFLM68) sont regroupés sur la Figure 12.

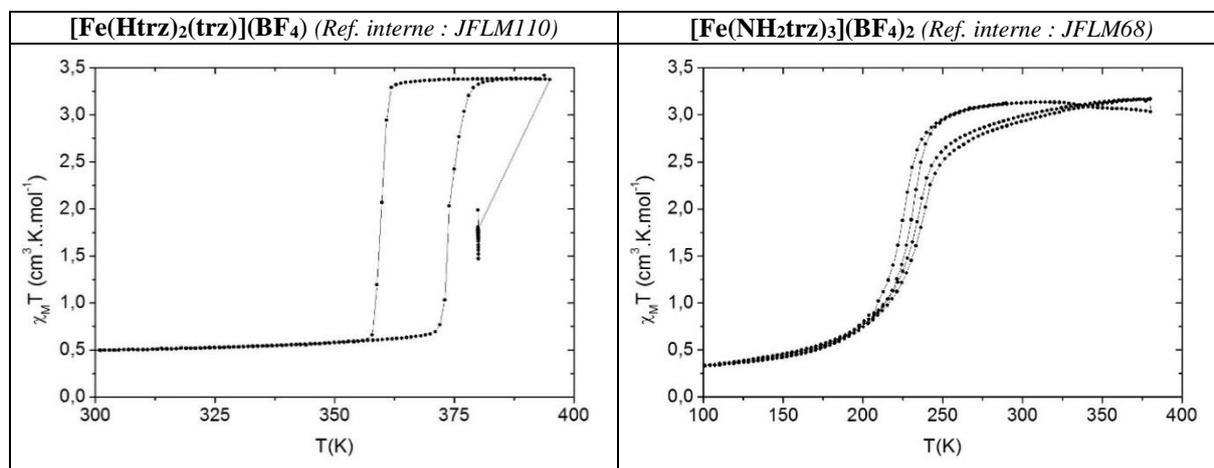


Figure 12 : Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Ref. interne : JFLM110) et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ (Ref. interne : JFLM68)

Les températures de transition $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$, correspondant aux valeurs des températures de montée et de descente à mi-transition, sont déterminées à partir du premier cycle pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et du second cycle stabilisé pour le composé déshydraté $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$. Le saut observé entre 380 K et 395 K sur la courbe du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est lié à un centrage à 395 K.

Toutes les mesures magnétiques des composés à transition de spin ont été réalisées dans les mêmes conditions, suivant le protocole expérimental décrit précédemment afin d'avoir une approche comparative. Les matériaux à TS étudiés ici sont relativement bien connus et leurs propriétés de commutation sont acquises. Nous avons donc réalisé dans ce travail une comparaison des différents lots de particules synthétisés. Nous avons rencontré certains problèmes lors des caractérisations. Certaines particules à TS de grande taille, supérieure à 1 μm , présentent une transition de spin décalées vers les hautes températures. Le magnétomètre à SQUID utilisé lors des mesures ne peut pas chauffer à plus de 400 K. Nous avons donc été limités par l'instrument pour la détermination de la TS dans certains cas. Les composés synthétisés ont également été mesurés par réflectivité. Cette technique complémentaire au SQUID, permet une analyse en surface des propriétés optiques des composés.

II.3.1.2. Mesures des propriétés optiques par réflectivité

Les trois composés étudiés dans ce manuscrit présentent des propriétés de thermochromisme qui peuvent être suivies par des mesures de réflectivité [25-27]. Les propriétés optiques de ces matériaux peuvent être étudiées par deux appareils en fonction de la température de transition. Ainsi, les composés présentant une transition de spin supérieure à l'ambiante sont analysés par réflectivité azote (RN_2) et les composés transitant à des températures inférieures à la température ambiante sont mesurés par réflectivité hélium (RHe). **La réflectivité permet de mesurer le changement de couleur des matériaux lors d'une variation de la température.** Le principe repose alors sur la différence d'absorption entre l'état BS et l'état HS du matériau (Partie I) permettant ainsi de déterminer la transition de spin d'un matériau. La réflectivité est une mesure qualitative car l'investigation de la lumière réfléchi est menée sur la surface de l'échantillon, apportant ainsi des données supplémentaires et complémentaires aux analyses de volume réalisées par magnétomètre à SQUID. Les mesures sont rapides et très faciles d'accès, rendant cette technique incontournable pour la caractérisation des matériaux à TS présentant un thermochromisme. Un schéma de la réflectivité est présenté sur la Figure 13 [26].

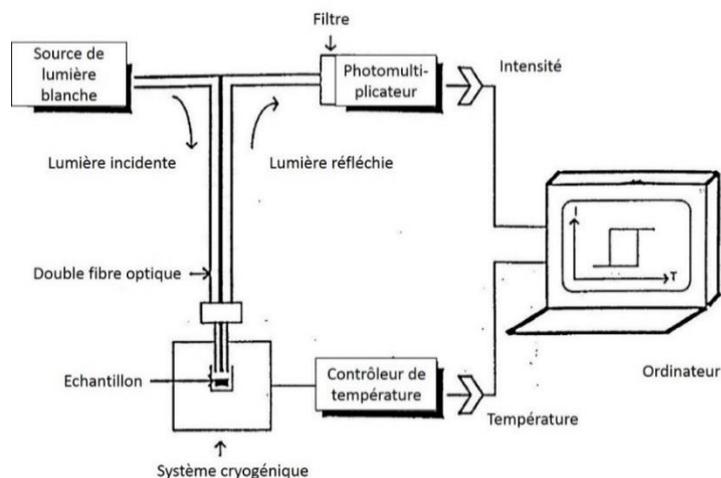


Figure 13 : Schéma simplifié de l'appareil pour les mesures de réflectivité [26]

II.3.1.2.a. Réflectivité azote

La réflectivité azote : principe et appareillage :

La RN_2 permet de mesurer l'intensité lumineuse réfléchiée d'un échantillon sur une large gamme de température allant de 150 K à 395 K. L'appareil est composé d'un cryostat où est insérée une canne au bout de laquelle est positionné l'échantillon, de deux pompes, d'une lampe halogène, d'un contrôleur de température, d'un multimètre et d'un photomultiplicateur (Figure 13). Un schéma et une photographie de la RN_2 utilisée au cours de cette thèse sont regroupés sur la Figure 14.

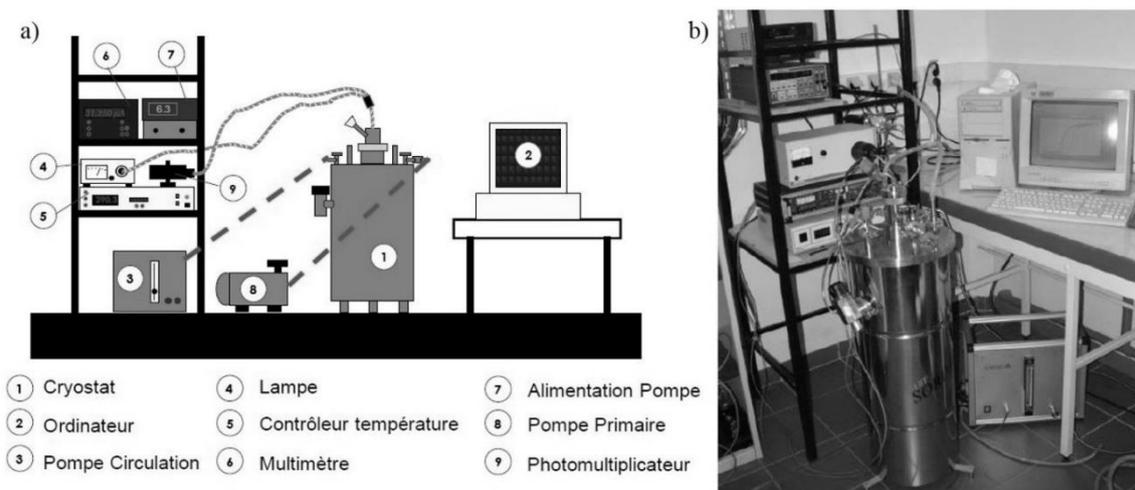


Figure 14 : (a) Schéma et (b) photographie de la réflectivité azote utilisée à l'ICMCB pour l'analyse des composés à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole

Une lampe halogène de 100 W produit une lumière envoyée sur l'échantillon à analyser à travers une fibre optique multibrins insérée dans la canne. Le bout de la fibre optique se positionne au-dessus de l'échantillon à analyser. La lumière réfléchiée par l'échantillon est ensuite mesurée par un photomultiplicateur relié à un multimètre. Seule la réflectivité totale est obtenue. La mesure est réalisée à une vitesse de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et la température est ajustée grâce à un système de refroidissement à base d'azote liquide. Ce réservoir d'azote liquide doit constamment être approvisionné pour permettre aux mesures de se dérouler correctement.

La réflectivité azote et les matériaux à transition de spin :

L'objectif de ces travaux de thèse est de comparer les matériaux synthétisés et de vérifier leurs propriétés. Il est donc indispensable d'établir un protocole de mesure identique pour chaque mesure. Celui-ci a été établi par les travaux précédents du groupe Molécules et Matériaux Commutables [13, 14, 28]. Les mesures ont été réalisées par Olivier Nguyen. Les composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont sous forme d'une poudre rose à température ambiante, il est donc nécessaire de chauffer pour observer le changement de couleur et déterminer les températures $T_{1/2}$. Une nacelle en verre est positionnée au bout de la canne dans laquelle se situe la fibre optique. Une quantité suffisante de poudre est placée dans la nacelle de sorte que le fond de celle-ci soit entièrement tapissé.

Les cycles de température programmés sont différents selon la nature de l'échantillon. Une première montée en température est réalisée afin de déshydrater ou de mettre en forme le matériau. Trois cycles en température sont ensuite effectués. Pour le matériau $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, une première montée en température jusqu'à 395 K est réalisée puis trois cycles en température entre 395 K et 290 K sont effectués. Pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, après une première montée en température jusqu'à 360 K, trois cycles compris entre 360 K et 260 K sont réalisés. En fin de mesure, le système est redescendu à température ambiante. A partir de trois cycles, nous considérons que les cycles se stabilisent. Un exemple de courbe de réflectivité azote pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Ref. interne : JFLM122) est présenté sur la Figure 15.

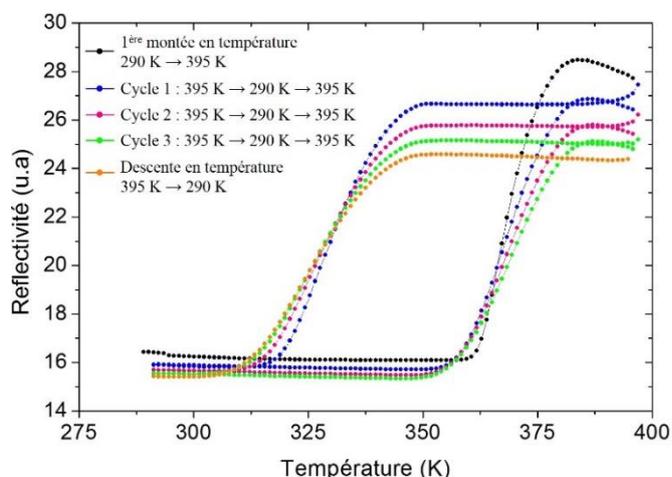


Figure 15 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Ref. interne : JFLM122); En noir : première montée en température 290 K - 395 K; En bleu : 1^{er} cycle 395 K - 290 K - 395 K; En rose : 2^{ème} cycle 395 K - 290 K - 395 K; En vert : 3^{ème} cycle 395 K - 290 K - 395 K; En orange : descente en température 395 K - 290 K

Les courbes obtenues traduisent le thermochromisme du composé lié au phénomène de transition de spin. L'intensité lumineuse stabilisée aux basses températures correspond à l'état BS et l'intensité lumineuse aux hautes températures décrit l'état HS de l'échantillon. Les températures de transition $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ sont déterminées, par calcul de la moyenne entre la réflectivité maximum et la réflectivité minimum sur le troisième cycle stabilisé (en vert sur la Figure 15).

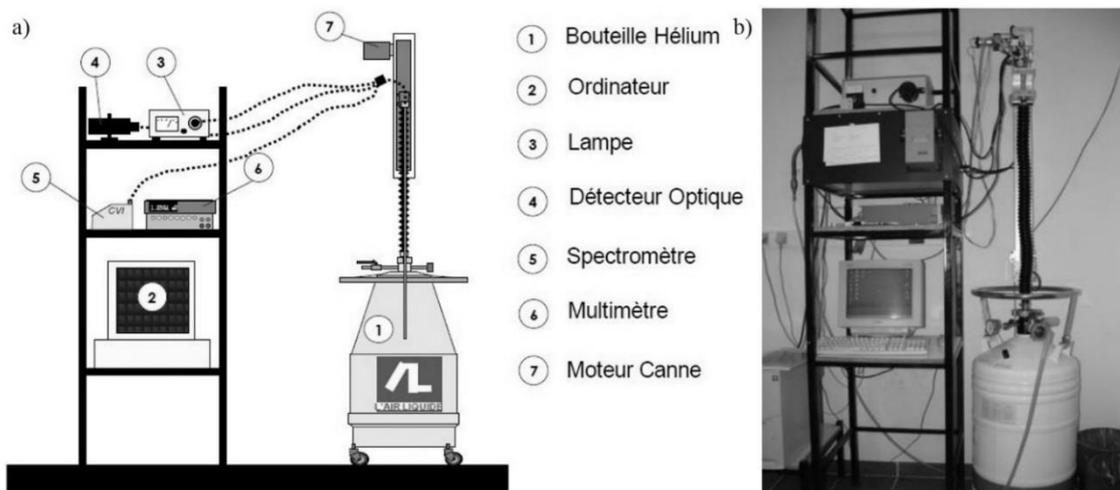
II.3.1.2.b. Réflectivité hélium

La réflectivité hélium permet de mesurer l'intensité lumineuse réfléchie d'un échantillon entre 5 K et 295 K, elle est donc généralement utilisée pour les matériaux thermochromes à transition de spin présentant un changement de couleur à une température très inférieure à la température ambiante. C'est le cas du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ qui se présente sous la forme d'une poudre de couleur blanche à température ambiante (état haut spin).

La réflectivité hélium : principe et appareillage :

La source lumineuse utilisée en réflectivité hélium est une lampe halogène (Fiber Optic Illuminator Model 77501) de 100 W. L'instrument est également composé d'un spectromètre compact SM240 (Opton Laser International), permettant de réaliser des mesures d'absorption entre 400 et

800 nm, d'un détecteur optique et d'un système de régulation en température à base d'hélium (Figure 13). Un schéma du montage de la réflectivité hélium et une photographie de l'appareil sont regroupés sur la Figure 16.



Une canne, au bout de laquelle est fixée une nacelle en verre contenant l'échantillon, est traversée par une fibre optique multibrins alimentée par une lumière blanche continue émise par une lampe halogène. La lumière réfléchiée par l'échantillon va ensuite être analysée par le détecteur optique et le spectromètre compact. Un enregistrement des spectres de réflexion diffuse (entre 450 et 950 nm) à une température donnée et l'évolution en fonction de la température (10 – 290 K) du signal réfléchi sont enregistrés de façon simultanée. Il est également possible de suivre la réflectivité totale et la réflectivité à deux longueurs d'ondes choisies sur le spectre d'absorption avant la mesure. La variation de la température est effectuée grâce au positionnement de l'échantillon dans le système de refroidissement à base d'hélium liquide et gazeux. En effet, il existe, au sein même de la bouteille, un gradient de température variant de la température ambiante (290 K) jusqu'à la température de l'hélium liquide (4,2 K). L'ordinateur et le contrôleur de température permettent de piloter la position de l'échantillon dans la bouteille d'hélium. En modifiant la position de la nacelle contenant l'échantillon dans la zone gazeuse d'hélium, la température de l'échantillon peut alors varier entre 10 et 290 K.

La lumière réfléchiée doit être calibrée régulièrement. La référence de la couleur noire est assurée par du noir de charbon et du sulfate de Baryum ($BaSO_4$) est utilisé pour la référence de la couleur blanche, choisis arbitrairement depuis des années. Par ailleurs, le remplissage de la bouteille d'hélium est à effectuer toutes les trois semaines. Il est important de mesurer la quantité d'hélium chaque semaine. Une bouteille vide se réchauffe rapidement et nécessite alors une remise à froid avant le remplissage d'hélium. Cette procédure consomme une quantité très importante d'hélium, il est donc important de maintenir un taux minimal de 6 L d'hélium dans la bouteille pour éviter tout problème.

La réflectivité hélium et les matériaux à transition de spin :

Le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$, sous forme de poudre blanche, est systématiquement mesuré par réflectivité hélium. La poudre est déposée au fond de la nacelle en verre en tapissant bien le fond. Deux cycles en température entre 290 K et 100 K sont effectués à une vitesse de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les longueurs d'onde sont fixées à 530 nm pour λ_1 et 840 nm pour λ_2 . Ces valeurs n'ont pas été exploitées dans le cadre de notre étude comparative. Un exemple de courbe de réflectivité totale pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ (Ref. interne : JFLM38) est représenté sur la Figure 17. Les températures de transition $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ sont déterminées par calcul de la moyenne entre les valeurs maximum et minimum de la réflectivité sur le deuxième cycle (en bleu sur la Figure 17).

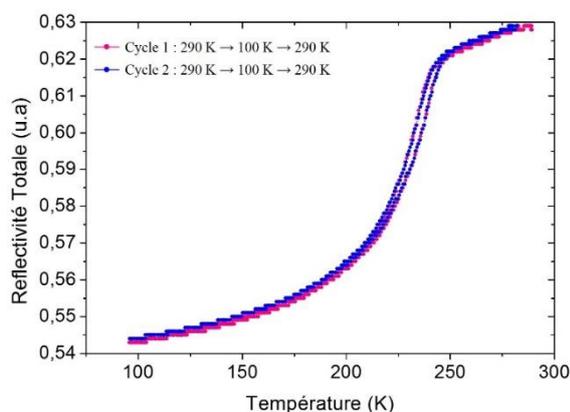


Figure 17 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ (Ref. interne : JFLM38) ; En rose : 1^{er} cycle 290 K – 100 K – 290 K ; En bleu : 2^{ème} cycle 290 K – 100 K – 290 K

Les réflectivités hélium et azote présentent un mode de détection et des vitesses de mesures différents. Il n'est donc pas possible de comparer des courbes réalisées avec les deux réflectivités. Seules les mesures effectuées sur un même appareil et dans les mêmes conditions peuvent être comparées. Ces deux réflectivités sont rapides et faciles d'accès et d'utilisation, elles ont donc été largement employées pour la caractérisation des matériaux à TS. Nous avons cependant rencontré des problèmes lors des mesures de matériaux présentant des transitions aux alentours de la température ambiante. Dans ces conditions, le suivi en température du signal optique est donc difficile. Par exemple, le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ est habituellement mesuré en RHe. Cependant, dans certains cas, nous avons dû utiliser la RN_2 pour visualiser la transition. C'est le cas des lots de particules présentant deux transitions : une aux faibles températures, détectable en RHe et l'autre, à des températures plus élevées, incomplète en RHe mais mesurable en RN_2 . Dans ce cas, nous avons réalisé une première montée en température de 290 K à 380 K puis trois cycles 380 K – 150 K – 380 K. La descente en température en réflectivité azote nécessite un temps de mesure beaucoup plus long.

Les mesures magnétiques et optiques permettent d'analyser et de vérifier les propriétés des composés synthétisés. Chaque composé possède sa propre transition de spin, il est donc possible de comparer des matériaux entre eux. La présence d'une transition est un excellent moyen de valider une nouvelle voie de synthèse pour les composés à TS. De plus, l'allure de la transition donne des indications sur la coopérativité des matériaux et indirectement sur les tailles des particules. Les mesures optiques et

magnétiques sont complémentaires et permettent d'apporter respectivement des informations sur la surface et le volume de l'échantillon. Il est également à noter que les mesures réalisées au magnétomètre à SQUID sont effectuées sous vide alors qu'en réflectivité l'échantillon est dans une atmosphère d'hélium ou d'azote. Les vitesses de chauffe et de refroidissement pour ces deux techniques sont différentes, ainsi que la stabilisation de la température lors des mesures. Les données de ces deux techniques de caractérisation ne sont donc pas directement comparables. Les composés à transition de spin possèdent également une signature d'un point de vue structural. La diffraction de rayons X sur poudre est un outil indispensable pour la comparaison de composés. C'est une technique qui permet d'identifier la nature du composé obtenu lors des synthèses.

II.3.2. Mesures des propriétés structurales par diffraction de rayons X sur poudre

L'intérêt de réaliser des mesures par diffraction de rayons X pour les composés à TS est la possibilité d'obtenir de nombreuses informations telles que la structure cristalline, des données structurales comme la taille de domaine, la relation structure/propriété et permet également d'étudier les transitions de phase [29-31]. **Dans le cadre de cette thèse, nous avons employé la diffraction de rayons X sur poudre dans l'optique de contrôler la nature des phases cristallines des composés obtenus au cours des synthèses afin de réaliser une comparaison des matériaux.** Cette technique nous a également permis d'estimer la cristallinité des matériaux mais également de calculer, lorsque la cristallinité des composés le permettait, les tailles de domaine. Il est à noter que la faible cristallinité des matériaux synthétisés ne nous a pas permis de mener des investigations structurales.

Les particules ont été analysées par diffraction de rayons X sur poudre (DRX). Grâce aux données cristallographiques, il est également possible de comparer et d'identifier les composés synthétisés. Cette technique de caractérisation a largement été employée dans les parties III, IV et V de ce manuscrit.

La diffraction de rayons X sur poudre :

Le principe de la diffraction de rayons X sur poudre repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique sur un échantillon. Les rayonnements diffractés provenant de cette interaction vont alors être détectés afin de former un spectre de diffraction, appelé diffractogramme. La diffraction des rayons X permet de réaliser des investigations sur le volume et de déterminer différentes informations à l'échelle atomique telles que les structures cristallines c'est-à-dire la nature, la position ou l'organisation des atomes au sein de l'échantillon, les symétries présentes dans le solide, les transitions de phase et les défauts mais également à l'échelle microscopique comme la taille des domaines cohérents. Cependant, l'investigation DRX ne peut être réalisée que si l'échantillon à analyser est cristallin. Il est possible d'analyser des monocristaux ou des poudres cristallines où chaque grain

peut être composé de plusieurs monocristaux. L'extraction des domaines cohérents sur une poudre ne peut être menée que si la taille de l'échantillon est comprise entre 5 nm et 1 µm environ. L'échantillon doit également être homogène et ne présenter qu'une seule phase cristalline. Si des impuretés ou une autre phase est présente au sein de l'échantillon, l'investigation structurale sera alors plus délicate et sortira largement de la caractérisation dite « de routine ». Une photographie d'un diffractomètre sur poudre est représentée sur la Figure 18.



Figure 18 : Photographie du diffractomètre sur poudre utilisé pour la caractérisation des composés à transition de spin à l'ICMCB : Diffractomètre PANalytical X'pert PRO MPD

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la comparaison des tailles de domaines de certains lots de particules. Pour cela, les diffractogrammes obtenus ont été analysés et exploités selon la loi de Scherrer [29, 31]. En effet, des études plus complexes comme les méthodes de Willison-Hall (WH) et Warren-Averbach (WA) avaient, au préalable, été menées sur les composés à TS [12]. Les résultats obtenus étaient très similaires à ceux observés avec la loi de Scherrer et la divergence moyenne de la taille des domaines cohérents ne dépasse pas 2,4 nm. L'utilisation de la loi de Scherrer, très simple, a donc été privilégiée ici. Les méthodes WH et WA permettent également d'accéder à des informations sur les microdistorsions alors que la méthode Scherrer néglige ces caractéristiques. Il est à noter que les méthodes WH et WA ne peuvent être utilisées uniquement si une indexation fiable du diffractogramme est possible.

Une poudre est considérée comme un échantillon polycristallin constitué d'une multitude de cristallites (monocristaux) orientées de façon aléatoire. Chaque cristallite correspond à un domaine cohérent dont le volume peut être inférieur à celui de la cristallite. D'après l'équation de Scherrer, il est possible de déterminer la taille des cristallites :

$$\langle L_V \rangle = \frac{\lambda}{\beta_{\text{mat}} \times \cos \theta}$$

avec λ la longueur d'onde utilisée, θ l'angle de Bragg considéré, $\langle L_V \rangle$ la taille moyenne apparente de la cristallite et β_{mat} la largeur intégrale du pic de Bragg considéré due au matériau. L'équation de Scherrer néglige la contribution des microdistorsions, β_{mat} est donc supposé provenir uniquement de la taille des cristallites. L'élargissement des pics de Bragg est inhérent au matériau et à l'instrumentation (β_{inst}) et est

déduit à partir des largeurs intégrales observées (β_{obs}). La contribution instrumentale est considérée comme une équation Gaussienne :

$$\beta_{\text{mat}}^2 = \beta_{\text{obs}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2$$

Pour simplifier la démarche, nous supposons que les domaines cohérents sont sphériques, ce qui diffère évidemment de la réalité. Dans le cas de domaines sphériques, le diamètre moyen du domaine, noté $\langle D \rangle$, est donné par l'équation suivante :

$$\langle D \rangle = \frac{4}{3} \langle L_V \rangle$$

Cette démarche simplifiée nous permet de comparer les tailles des domaines cohérents de certains lots de particules. La démarche réelle est bien plus complexe [12, 29]. Une investigation plus poussée nécessite des composés présentant une meilleure cristallinité. Dans notre optique de comparaison, une telle démarche n'a pas été utile. Le schéma présent sur la Figure 19 permet de comprendre la distinction entre la taille d'une particule mesurée par MET et la taille du domaine cohérent, ou cristallite, obtenue par DRX.

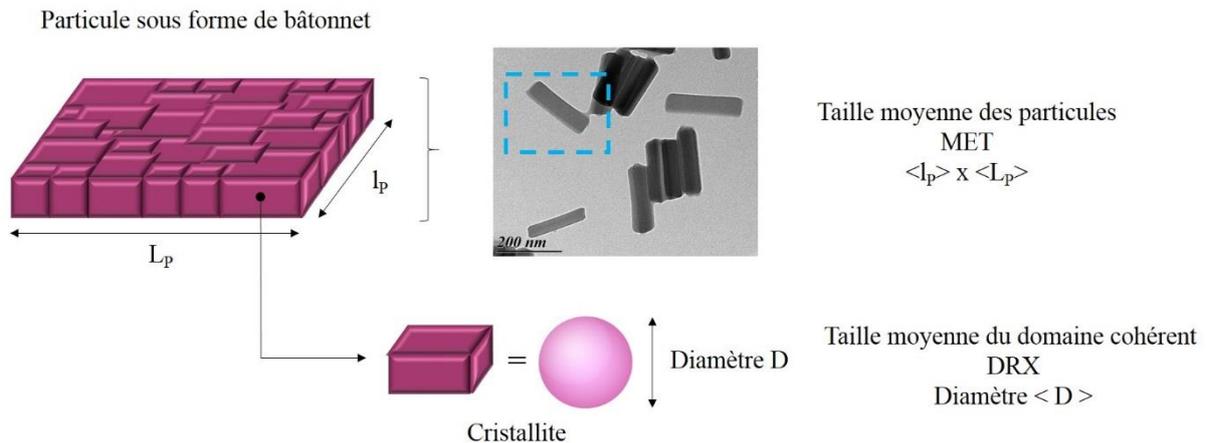


Figure 19 : Schéma explicatif de la mesure des tailles moyennes par microscopie électronique en transmission et des tailles moyennes des cristallites obtenues par DRX

Précautions expérimentales

Les poudres de particules sont placées sur un porte-échantillon en aluminium. Le positionnement du porte-échantillon dans le diffractomètre est délicat et nécessite un aplanissement de la poudre à l'aide d'une lame de verre. Cette opération peut toutefois engendrer la présence d'une forte orientation préférentielle des cristallites. **Les matériaux à transition de spin sont très sensibles à la pression, l'aplanissement est donc à réaliser avec précaution.** Il est important de bien nettoyer les bords du porte échantillon afin de ne pas polluer le diffractomètre lors des mesures. **Tous les échantillons de DRX ont été préparés suivant le même protocole permettant ainsi une comparaison plus simple.** Les mesures sont réalisées par Eric Lebraud du service des rayons X de l'ICMCB avec un protocole identique à chaque mesure. L'appareil utilisé est un diffractomètre

PANalytical X'pert PRO MPD possédant une géométrie Bragg-Bentano, équipé d'un monochromateur arrière graphite, d'un spinner et d'un passeur d'échantillon (3x15). Cet instrument présente un large domaine angulaire est de 8 à 80 °, un pas de 0,017, une source de cuivre $K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ et une acquisition de 1 ou 10 secondes. Dans le cas d'une investigation structurale plus complète, les particules à TS doivent posséder une bonne cristallinité. Or ce n'est pas le cas dans ce travail.

La valeur de β_{inst} a été déterminée en utilisant un échantillon de poudre de LaB_6 de référence présentant des tailles de cristallites très grandes, supérieures à 1 μm . Dans ces conditions, l'élargissement des pics de Bragg proviennent uniquement de l'instrumentation. Le paramètre β_{inst} est une fonction de l'angle de Bragg sauf dans la région d'angle étroite utilisée au cours de cette étude ($2\theta < 20^\circ$). Dans ce cas, β_{inst} est alors constante et égale à $0,110^\circ$ pour le diffractomètre utilisé.

Trois exemples de diffractogrammes sur poudre pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sont regroupés sur la Figure 20.

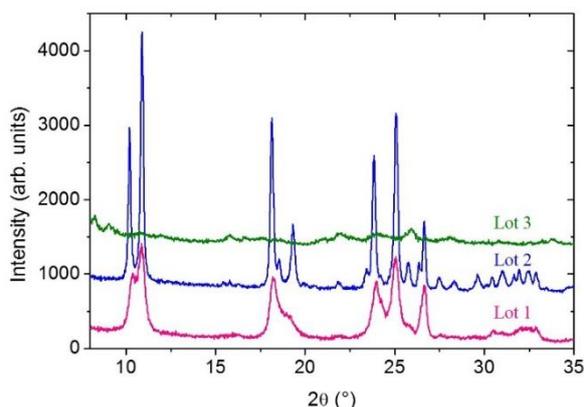


Figure 20 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre de trois lots de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Ref. interne : lot 1 JFLM85, lot 2 JFLM108 et lot 3 NDCF06)

Les lots 1 et 2 présentent des diffractogrammes similaires, ces deux composés possèdent donc la même phase cristalline. Ils possèdent cependant un taux de cristallinité différent : le lot 2 est plus cristallin que le lot 1, les pics sont fins et mieux définis. A l'opposé, le lot 3 présente un très faible taux cristallin et une phase cristalline différente. L'exploitation avancée des diffractogrammes n'étaient pas l'objet de cette thèse. Cependant, l'exploitation fine de certains matériaux à transition de spin présentés au cours de cette thèse a été menée par Grosjean et coll. [32].

II.3.3. Analyses chimiques

De nombreux composés à TS ont été synthétisés au cours de cette thèse par des techniques de synthèses différentes. Les procédés de synthèse et les nombreux paramètres expérimentaux testés peuvent avoir un impact sur la composition chimique des particules. Afin de comparer les composés entre eux, et de confirmer la nature chimique des particules, des analyses chimiques ont été réalisées. Deux techniques complémentaires ont été utilisées : les analyses centésimales pour les taux de C, H, N et S et l'ICP (Induced Coupled Plasma) qui permet de mesurer les taux de fer et de bore. Les analyses chimiques de l'ensemble des lots de particules sont rassemblées en annexe (annexe I).

II.3.3.1. Analyses centésimales

Principe des analyses centésimales CHNS :

Le principe des analyses élémentaires des atomes C, H, N et S repose sur une décomposition chimique d'un échantillon, préalablement conditionné dans une capsule en étain, suivie d'une analyse des produits de décomposition. L'échantillon est placé dans une enceinte fermée sous atmosphère inerte et chauffé à des températures élevées proches de 900 °C. L'échantillon brûle et subit une décomposition thermique favorisée par un apport en oxygène. L'oxygène réagit avec les capsules d'étain engendrant une réaction exothermique qui augmente la température à 1800 °C. Certains éléments présents au sein de l'échantillon sont convertis en gaz élémentaires qui vont subir de nombreuses réactions de réduction et d'oxydation. Ces gaz, convertis en N₂, CO₂, H₂O et SO₂, sont ensuite séparés par chromatographie sur colonne puis décelés à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique. La quantité de gaz mesurée permet de déterminer les pourcentages massiques de C, H, N et S. Cette technique d'analyse est fiable mais présente une limite de détection. Certains éléments ne peuvent se transformer en gaz, comme les métaux qui vont plutôt former des oxydes sous l'effet de la chaleur. Les analyses se font donc principalement sur le carbone, l'azote, l'hydrogène, le soufre et l'oxygène. Une autre limite est la stabilité du composé face à la chaleur. Si l'échantillon reste stable à haute température, la décomposition thermique ne pourra se faire ou sera incomplète faussant alors l'analyse [7]. Cette technique d'analyse est également bien adaptée aux nano-objets. Plus l'échantillon est finement divisé, plus la réaction de décomposition est facilitée. Les échantillons sous la forme d'une poudre très fine sont idéaux pour les analyses.

Les analyses chimiques permettent de déterminer la composition chimique moyenne d'un échantillon. Pour cela, le matériau doit être homogène. Il est donc nécessaire de réaliser deux pesées pour obtenir une moyenne. Si les données des deux prises d'essais sont différentes cela peut provenir soit d'une erreur de pesée, soit d'un échantillon non homogène. Deux prises d'essais supplémentaires permettent d'écarter l'une ou l'autre hypothèse.

CHNS et matériaux à transition de spin

Les analyses élémentaires CHNS sont largement utilisées au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables [13, 14, 28, 33]. Les analyses ont été réalisées par Laetitia Etienne (ICMCB) sur un analyseur élémentaire automatique FlashEA_{TM}1112. 1 à 2 mg de poudre sont pesés, à l'aide d'une microbalance Mettler Toledo MX5, et placés dans une capsule en étain. Deux pesées similaires sont réalisées pour chaque lot de particules afin de calculer une moyenne. Des pesées réalisées sur une poudre non homogène engendrent des valeurs différentes selon les pesées et impactent alors la précision des pourcentages moyens. Les composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ possèdent en leur structure des atomes de fluor susceptibles de dégrader l'appareil de mesure par réaction entre le fluor et les éléments en verre présents dans l'appareil. Une session dite « CHNF » est donc prévue spécialement pour ces composés fluorés. Dans ce cas, un absorbeur de fluor est installé et la colonne d'analyse changée.

Cette technique permet de comparer les poudres obtenues pour une même famille de composé afin de repérer d'éventuelles différences indiquant des composés de natures différentes. Quelques exemples de composition chimique de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sont présents dans le Tableau 1.

		$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$			
		% N	% C	% H	Référence
Exp.		32,98	20,50	2,58	JFLM90
		33,35	20,55	2,56	JFLM110
		24,45	15,70	2,96	NDCF06
Théo.		36,10	20,66	2,29	$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$
		34,36	19,65	2,73	$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$
		32,75	18,73	3,12	$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		31,29	17,89	3,48	$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
		28,87	16,51	2,06	$[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$

Tableau 1 : Analyses élémentaires expérimentales obtenues pour divers lots de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ synthétisés par voie micellaire (Partie III) et valeurs théoriques pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Dans ce tableau, les deux premiers composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ obtenus (Partie III – Ref. interne : JFLM90 et JFLM110) sont issus d'un même protocole de synthèse et le dernier composé (Partie IV – Ref. interne NDCF06) est synthétisé l'aide d'une autre voie. Un écart important des valeurs de N et C apparaît pour un des composés. Dans ce cas, cela indique que ce composé n'est pas, ou n'est pas uniquement, le matériau attendu. Les différences notables observées mettent alors en évidence la nature chimique différente des composés analysés. Dans le cas de notre étude, nous considérons des différences significatives entre les lots au-delà d'un écart de 2 % pour les taux d'azote et de carbone.

II.3.3.2. Spectroscopie à torche plasma

Principe de l'ICP :

La spectroscopie à torche plasma, appelée ICP (en anglais : Induced Coupled Plasma) est une technique d'analyse chimique qui permet de doser les éléments chimiques. Le principe est simple : une solution aqueuse contenant l'échantillon est injectée dans l'appareil de mesure vers une chambre de nébulisation. Un aérosol contenant un mélange de gaz et de gouttes est formé sous une pression d'argon de 0,7 bar. Les gouttes vont alors se subdiviser en gouttelettes qui vont entrer en collision avec la paroi de la chambre. L'aérosol de gouttelettes est ensuite envoyé vers une torche à plasma à haute température (6000 à 8000 K). Sous l'action du plasma, les composés vont se retrouver sous forme gazeuse puis sous forme d'ions excités. Les ions excités ont une durée de vie très courte, ils vont donc subir des transitions les ramenant dans un état plus stable. Les transitions sont accompagnées d'une émission de lumière (photon) présentant un spectre propre à l'élément qui l'a émise. Les éléments présents au sein de l'échantillon sont alors identifiés et quantifiés. La mesure de la concentration des éléments nécessite au préalable la réalisation d'une gamme étalon avant chaque mesure. L'intensité émise par l'échantillon sera alors comparée à la gamme de concentration afin de déduire la concentration des ions étudiés. Cette technique d'analyse est très rapide et permet la détection d'un grand nombre d'éléments du tableau périodique. Il est également possible de détecter des isotopes d'un même élément. Cependant c'est une technique onéreuse, nécessitant des échantillons sous forme liquide [7].

ICP et matériaux à transition de spin :

Les analyses ICP ont été réalisées par Laetitia Etienne (ICMCB) sur un analyseur Varian 720-ES. Une photographie de l'appareil est présentée sur la Figure 21.



Figure 21 : Photographie de l'analyseur Varian 720-ES utilisé à l'ICMCB

Les composés sont sous forme de poudre, il est donc nécessaire de les transformer en une solution liquide. Pour cela, 2 à 10 mg de poudre sont dissous dans 2 à 3 mL d'acide chlorhydrique HCl à 37 %. Si les particules ont du mal à se dissoudre, il est possible d'utiliser de l'acide nitrique. Une fois que la poudre est bien dissoute, la solution est transférée dans une fiole jaugée de 100 mL et complétée avec de l'eau déminéralisée. 20 mL de cette solution diluée est ensuite

injectée dans l'appareil de mesure. Les composés polymériques à TS étudiés se dissolvent généralement assez bien dans l'acide chlorhydrique, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser de l'acide nitrique. Les composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ nécessitent une séance particulière à cause de la présence de fluor qui peut interagir avec les éléments en verre présents dans l'appareil de mesure. Il est également conseillé de conditionner les solutions diluées contenant les poudres dissoutes dans des

piluliers en plastique pour éviter toute interaction avec le verre qui pourraient largement fausser les mesures. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à la quantification du bore, du fer et du silicium. Quelques exemples sont donnés dans le Tableau 1.

		% Fe	% B	% Si
[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)	Théo.	16,01	3,10	0
<i>JFLM68</i>	Exp.	11,24	5,10	0,27
<i>JFLM54</i>	Exp.	11,75	5,08	0,47
<i>JFLM56</i>	Exp.	11,05	4,71	0,44

Tableau 2 : Exemples d'analyses ICP théoriques, calculées en fonction des pesées, et expérimentales pour divers lots de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)

Les analyses ICP nous ont permis de détecter et de quantifier la présence du silicium dans certains composés à transition de spin. C'est donc une technique très utile nous permettant de mettre en évidence la composition chimique des échantillons ainsi que la présence, ou non, d'autres éléments.

Les analyses chimiques pour les composés à transition de spin sont plus que nécessaires. Elles apportent de nombreuses informations concernant la nature et la composition chimique des composés et permettent une comparaison fiable de ceux-ci. Cependant, les échantillons doivent être homogènes afin d'obtenir une moyenne correspondante au matériau dans son ensemble. De plus, les composés fluorés demandent une préparation particulière due aux réactions possibles entre le fluor et les éléments en verre présents dans les appareils.

Chapitre II.4. Récapitulatif des techniques de caractérisation

Les aspects les plus importants de chaque technique de caractérisation utilisée dans cette thèse sont regroupés dans le Tableau 3.

		MET	MEB	Réflectivités	SQUID	DRX	Analyses chimiques
Echantillon	Préparation contraignante	X	X				
	Type d'échantillon	Particules sur grille	Particules sur grille	Poudre	Poudre dans gélule et paille	poudre	poudre
	Contrôle de la température sur l'échantillon			X	X	X	
	Echantillon sous vide	X	X		X		
	Non destructif			X	X	X	
	Optimisé pour l'étude des nano-objets (< 10 nm)	X		X	X		X
Résultats	Principales informations obtenues en TS	Morphologie 2D et taille des particules	Morphologie, taille et topographie des particules	T _{1/2} et caractéristiques de la TS	T _{1/2} et caractéristiques de la TS	Phases cristallines et microstructures	Composition chimique
	Principales limitations	2D et effet de chauffe sur l'échantillon	Effets de charge et de chauffe sur l'échantillon	Uniquement informations de surface	Comportement moyen	Etat cristallin requis	Inadaptées aux mélanges

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des techniques employées dans cette thèse pour la caractérisation des matériaux à transition de spin

Les différences d'environnement d'une technique à une autre, comme par exemple le magnétomètre à SQUID où les mesures sont réalisées sous vide et la réflectivité où les échantillons sont plongés dans une atmosphère d'azote ou d'hélium, engendrent alors des comportements différents. D'une technique à une autre, les vitesses de refroidissement, de chauffe et les vitesses de mesure diffèrent également rendant alors difficile la comparaison de propriétés issues de caractérisations différentes. Il est donc judicieux de ne pas comparer des données et des propriétés issues de techniques de caractérisation différentes. Seule la comparaison de données mesurées par une même technique et avec le même protocole est rigoureuse.

Bibliographie

1. P. Gütllich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, *Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes*, Chem. Soc. Rev., **2000**, 29, 419-427
2. O. Kahn, in *Molecular Magnetism*, V. publisher, Editor 1993: New-York
3. P. Gütllich, H.A. Goodwin, *Spin Crossover—An Overall Perspective*, Top. Curr. Chem., **2004**, 233, 1-47
4. J. Thibault-Desseaux, P. Guyot, F. Louchet, J.-L. Verger-Gaugry, *Microscopie électronique en transmission : Transmission conventionnelle et balayage en transmission*, Technique de l'ingénieur, **1988**, p875
5. M. Karlik, B. Jouffrey, *Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillon et diffraction*, Technique de l'ingénieur, **2008**, m4134
6. J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*, Technique de l'ingénieur, **2013**, p865
7. S. George, N. Lamproye, *Caractérisations des nano-objets*, Technique de l'ingénieur, **2014**, k70
8. Z. L. Wang, *Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies*, J. Phys. Chem. B, **2000**, 104, 1153-1175
9. Electronique, B.-B.I.C.-I., *Guide d'utilisation du microscope électronique en transmission HITACHI H7650*
10. A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, G. Molnar, A. Bousseksou, *Synthesis of spin crossover nano-objects with different morphologies and properties*, New J. Chem., **2011**, 35, 2081-2088
11. C. M. Quintero, G. Felix, I. Suleimanov, J. Sanchez Costa, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, *Hybrid spin-crossover nanostructures*, Beilstein J Nanotechnol, **2014**, 5, 2230-2239
12. T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Letard, *Nanoparticles of $[Fe(NH_2-trz)_3]Br_2 \cdot 3H_2O$ ($NH_2-trz=2$ -amino-1,2,4-triazole) prepared by the reverse micelle technique: influence of particle and coherent domain sizes on spin-crossover properties*, Chem. Eur. J., **2009**, 15, 6122-6130
13. C. Etrillard, *Synthèse de nanoparticules à transition de spin et étude des propriétés - application en électronique moléculaire - Thèse n° 4421*, **2011**, Université de Bordeaux.
14. N. Daro, *Polymères de Fe(II) à transition de spin à base de triazole : synthèse, étude des propriétés et nouvelles potentialités - Thèse n°4994*, **2013**, Université de Bordeaux
15. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Matinez, P. Pardo-Ibáñez, *Bistable Spin-Crossover Nanoparticles Showing Magnetic Thermal Hysteresis near Room Temperature*, Adv. Mater., **2007**, 19, 1359-1361
16. ImageJ. *Image Processing and Analysis in Java* <http://imagej.nih.gov/ij/>
17. OriginLab. *Graphing and Analysis* <http://www.originlab.com/>
18. A. Rotaru, J. Dugay, R. P. Tan, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, P. Demont, J. Carrey, G. Molnar, M. Respaud, A. Bousseksou, *Nano-electromanipulation of Spin Crossover Nanorods: Towards Switchable Nanoelectronic Devices*, Adv. Mater., **2013**, 25, 1745-1749
19. V. Nagy, K. Halász, M. -T. Carayon, I. A. Gural'skiy, S. Tricard, G. Molnár, A. Bousseksou, L. Salmon, L. Csóka, *Cellulose fiber nanocomposites displaying spin-crossover properties*, Colloids Surf., A, **2014**, 456, 35-40
20. J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements*, Technique de l'ingénieur, **2013**, p866
21. C. Colliex, *La Microscopie Electronique*, ed. P.U.d. France 1996
22. C. J. G. Plummer, *Caractérisation des polymères par microscopie électronique*, Technique de l'ingénieur, **2001**, am3282

23. H. Paqueton, J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements*, Technique de l'ingénieur, **2006**, p866
24. J. Krober, 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, *Spin Transitions and Thermal Hystereses in the Molecular - Based Materials [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂.H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4- triazolato)*, Chem. Mater., **1994**, 6, 1404-1412
25. W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Codjovi, J. Linares, A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *Optical detection of the spin transition by reflectivity: application to [Fe_xCo_{1-x}(btr)₂(NCS)₂].H₂O*, Meas. Sci. Technol. , **1998**, 9, 1311–1315
26. O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P. J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, *Spin-Transition Molecular Materials for Display and Data Processing*, Adv. Mater., **1996**
27. J. Jeftic, N. Menéndez, A. Wack, E. Codjovi, J. Linares, A. Goujon, G. Hamel, S. Klotz, G. Syfosse, F. Varret, *A helium-gas-pressure apparatus with optical-reflectivity detection tested with a spin-transition solid*, Meas. Sci. Technol., **1999**, 10, 1059-1064
28. T. Forestier, *Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné - Thèse n°3679*, **2008**, Université de Bordeaux
29. P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction de rayons X sur poudre*, ed. U.d. Bordeaux **2012**
30. J. Protas, *Diffraction des rayonnements - Introduction aux concepts et méthodes*, ed. Dunod **1999**
31. P. Guionneau, *Crystallography and spin-crossover. A view of breathing materials*, Dalton Trans., **2014**, 43, 382-393
32. A. Grosjean, *Matériaux polymériques 1D à transition de spin : investigations structurales multiéchelles - Thèse n°4998*, **2013**, Université de Bordeaux.
33. Paradis, N., *Transition de spin photo-induite : vers une synergie entre stabilité et metastabilité - Thèse n°4914*, **2013**, Université de Bordeaux.

Partie III. Rationalisation des synthèses micellaires de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Chapitre III.1. Généralités sur la synthèse de particules et les milieux micellaires	105
III.1.1. Synthèse de particules en solution – Modèles de LaMer et stabilité thermodynamique.....	105
III.1.2. Généralités sur les systèmes micellaires : tensioactifs, propriétés de micellisation et micelles inverses.....	107
Chapitre III.2. Contexte et objectifs de travail	111
III.2.1. Choix du système micellaire.....	116
III.2.2. Protocole expérimental.....	117
III.2.3. Paramètres expérimentaux influençant la synthèse des particules.....	118
Chapitre III.3. Paramètres de synthèse vs taille et morphologie des particules	119
III.3.1. Particules à base de 4-amino-1,2,4-triazole : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	119
III.3.2. Particules à base de 4 <i>H</i> -1,2,4-triazole : $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	141
Chapitre III.4. Discussion et conclusions sur la synthèse micellaire des matériaux $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	153
III.4.1. Bilan de l'influence du temps et de la température de réaction sur la morphologie des particules.....	153
III.4.2. Hypothèses de croissance des particules.....	155
III.4.3. Corrélation entre les tailles des particules et leurs propriétés magnétiques.....	158
III.4.4. Conclusions.....	160
Bibliographie.....	161



Chapitre III.1. Généralités sur la synthèse de particules et les milieux micellaires

Le travail décrit dans cette partie concerne la synthèse rationnelle et contrôlée des particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ via les micelles inverses. Nous allons d'abord rappeler dans ce chapitre quelques généralités sur la synthèse de particules en solution, les tensioactifs et leurs propriétés de micellisation ainsi que les micelles inverses. Les éléments décrits dans ce chapitre pourront être utiles au lecteur pour mieux appréhender les discussions subséquentes.

III.1.1. Synthèse de particules en solution – Modèles de LaMer et stabilité thermodynamique

De façon générale, la croissance des particules en microémulsion ainsi que la taille finale des particules peuvent être décrites selon deux modèles [1].

Le premier, basé sur le diagramme de LaMer [2], permet d'expliquer la précipitation en milieu aqueux et peut être également appliqué aux microémulsions [3].

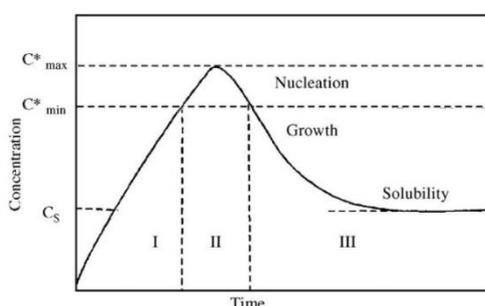


Figure 1 : Diagramme de LaMer avec C_s , la concentration en soluté et C^*_{min} et C^*_{max} , les concentrations minimum et maximum où l'étape de nucléation se produit. I, II et III représentent respectivement les étapes de pré-nucléation, de nucléation et de croissance [2]

Dans ce diagramme (Figure 1) il est montré l'évolution de la concentration des espèces actives (soluté) avec le temps de réaction. La nucléation apparaît être l'étape déterminante et limitante dans le processus de précipitation. Lors de la première étape de pré-nucléation (I), la concentration augmente continuellement avec le temps. Lorsque celle-ci atteint une concentration critique de sursaturation, la nucléation démarre spontanément. Il est alors observé une chute de la concentration : la nucléation se produit entre la valeur C^*_{max} et C^*_{min} (étape II). La diminution de la valeur de la concentration peut être expliquée par l'apparition des premiers germes initiant la croissance des particules par diffusion et stoppant ainsi la phase de nucléation. Il est à noter que l'étape de croissance ne peut se produire qu'une fois l'étape de nucléation achevée et si la concentration en espèces actives atteint la valeur de solubilité. La croissance par diffusion de soluté vers les particules peut se faire jusqu'à épuisement des réactifs en solution ou bien être prolongée par ajout contrôlé et très lent de réactifs. Cette croissance par diffusion du soluté vers la surface des particules engendre alors des particules de tailles homogènes. Lors de cette étape, il est possible de voir apparaître une agrégation des particules par un phénomène de coalescence entraînant des tailles polydisperses. Une des voies possibles pour pallier ce problème est l'ajout de

molécules tensioactives qui vont permettre une répulsion électrostatique ou stérique entre les particules. **Selon ce modèle, le nombre de nucléi formés reste constant et la taille des particules augmente de façon continue avec la concentration en précurseurs.** Ce modèle peut être appliqué pour de nombreuses synthèses. Cependant, pour les systèmes micellaires, ce modèle ne prend pas en compte l'effet de stabilisation des tensioactifs sur les particules formées.

Le second modèle se base sur la stabilité thermodynamique des particules par des molécules tensioactives. **La variation de la concentration en précurseurs ou de la taille des gouttes n'influe pas sur la taille finale des particules, qui reste constante.** Contrairement au modèle de LaMer, l'étape de nucléation se produit tout au long de la réaction. Ce modèle est cependant limité car il ne prend pas en compte la difficulté de l'étape de nucléation par rapport à l'étape de croissance des particules par diffusion. Dans une majorité des cas, les particules organiques suivent ce modèle de nucléation/croissance [1].

Dans certains cas, la synthèse de particules monodisperses nécessite de séparer les étapes de nucléation et de croissance des particules. Sans cela, de nouveaux germes vont se créer pendant que d'autres seront en train de croître donnant alors des particules de tailles différentes. **Selon la nature des particules synthétisées ainsi que le diagramme de la microémulsion, les modèles de nucléation et de croissance des particules vont suivre soit le diagramme de LaMer, soit le modèle de la stabilisation thermodynamique.**

Dans la littérature, la formation des particules est largement étudiée ainsi que l'influence des conditions de synthèse. Les mécanismes de nucléation et de croissance des particules sont gouvernées par les paramètres thermodynamiques (température, potentiel de réduction) et cinétiques (concentration des réactifs, diffusion, solubilité, temps de réaction) [4]. **La température a donc une influence déterminante sur les morphologies et les tailles des particules.** Il est connu, pour certains matériaux, que l'augmentation de la température peut modifier la forme des nanocristaux. Par exemple, pour des nanocristaux de TiO₂, les particules évoluent d'une forme anisotrope à une forme isotrope [5]. Cette variation peut être attribuée à la balance entre les régimes de croissance cinétique et thermodynamique. Dans le régime cinétique, une croissance rapide de certaines faces de haute énergie de surface favorise la formation de particules linéaires. Cependant, lorsque l'énergie thermique est suffisante ou bien lorsque le système est chauffé pendant un temps de réaction long, la forme thermodynamiquement la plus stable est alors obtenue. Généralement, les particules adoptent une forme sphérique. Cette modification de la morphologie se fait *via* des échanges inter-particules gérés par les processus de coalescence ou de mûrissement d'Ostwald [6].

III.1.2. Généralités sur les systèmes micellaires : tensioactifs, propriétés de micellisation et micelles inverses

III.1.2.1. Les tensioactifs : définition

Les tensioactifs, également appelés surfactants, sont des molécules amphiphiles constituées d'une tête polaire hydrophile et d'une queue apolaire hydrophobe pouvant contenir une ou plusieurs chaînes aliphatiques plus ou moins longues (Figure 2). Le caractère amphiphile confère aux tensioactifs la propriété de stabiliser par exemple un mélange constitué d'une phase huileuse et d'une phase aqueuse.

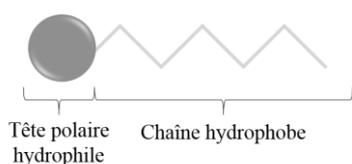


Figure 2 : Schéma d'une molécule de tensioactif comportant une partie polaire hydrophile et une partie constituée d'une ou plusieurs chaînes aliphatiques hydrophobes.

Les propriétés physico-chimiques des molécules tensioactives sont généralement gérées par la tête polaire. Ainsi, selon la nature de celle-ci et la charge qu'ils possèdent une fois mis en solution aqueuse, les surfactants peuvent être classés en deux grandes catégories : ioniques et non-ioniques.

La première classe concerne les tensioactifs ioniques, incluant les molécules **anioniques** et **cationiques**. Leur solubilisation dans l'eau entraîne l'ionisation de leur tête polaire libérant un contre-ion dans la solution. Dans le domaine industriel, les tensioactifs anioniques sont les plus couramment employés, à cause de leur faible coût de production. Les têtes polaires anioniques les plus courantes sont des carboxylates ($-COO^-$), des sulfates ($-OSO_3^-$) ou des sulfonates (SO_3^-). Concernant les tensioactifs cationiques, il existe deux grandes familles : les triméthylalkylammoniums ($C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+X^-$, avec $X^- = Cl^-, Br^-$) et les alkyropyridiniums. Une sous-catégorie de cette classe de tensioactifs ioniques concerne les molécules possédant à la fois des propriétés cationiques et anioniques : les zwitterioniques ou tensioactifs amphotères. Les dérivés d'acides aminés ou les phospholipides appartiennent à cette sous-catégorie. Leur charge et leurs propriétés dépendent étroitement du pH de la solution : à pH basique, les tensioactifs sont anioniques, à pH acide ils sont cationiques et à leur point isoélectrique ils portent les deux charges. Comme exemple de tensioactif inionique, nous pouvons citer le bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium (ou AOT) qui est une molécule anionique largement utilisée pour la synthèse de particules à transition de spin en microémulsion [7, 8].

La seconde classe regroupe les tensioactifs **non-ioniques**. Ces molécules possèdent un groupement polaire non chargé dont l'affinité avec l'eau se fait *via* des interactions fortes de type dipôle-dipôle résultant de liaisons hydrogène. La tête polaire non chargée est constituée d'hétéroatomes comme l'azote ou l'oxygène assurant ainsi l'hydrophilie du tensioactif.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un tensioactif de cette classe, le Tergitol NP9 (Figure 3), pour la synthèse des particules à TS.

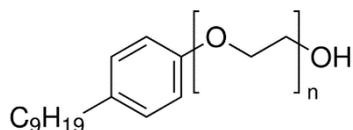


Figure 3 : Formule chimique du tensioactif Tergitol NP9, avec $n=9$

III.1.2.2. Concentration Micellaire Critique et morphologies des micelles

La principale propriété des tensioactifs est leur capacité à s'adsorber et à se concentrer aux interfaces afin de diminuer les tensions interfaciales entre deux phases solides, liquides ou gazeuses. C'est cette propriété qui est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence ou encore d'émulsification.

Les tensioactifs ont également la propriété de s'autoassembler en solution à partir d'une certaine concentration appelée **Concentration Micellaire Critique, ou CMC**. En solution aqueuse, les tensioactifs ont pour rôle de baisser la tension superficielle interfaciale appelée γ en se plaçant à l'interface eau/air. Cette propriété permet donc de réduire le contact de leur partie hydrophobe avec l'eau tout en gardant la partie hydrophile dans l'eau. A faible taux de tensioactif dans le milieu, les molécules amphiphiles vont préférentiellement s'adsorber à la surface de l'eau et vont ensuite se solubiliser dans l'eau. Une fois la solubilisation maximale en tensioactif dans l'eau atteinte (CMC), les molécules vont s'agréger entre elles pour former des micelles. L'interface eau/air est alors saturée en tensioactif et les molécules en excès vont former des micelles. Chaque tensioactif possède sa propre CMC, qui dépend de la nature de celui-ci. A titre d'exemple, les CMC des tensioactifs non ioniques sont nettement plus faibles que les CMC des molécules ioniques.

Le phénomène de micellisation fait intervenir deux forces opposées : la force d'attraction entre les blocs insolubles, qui entraîne leur agrégation, et la force répulsive entre les blocs solubles conduisant à une limitation des tailles des objets formés. La nature du solvant est particulièrement importante et va déterminer la forme des micelles. En effet, en milieu aqueux les queues hydrophobes vont se regrouper à l'intérieur des micelles, laissant alors les têtes polaires former l'interface entre la micelle et l'eau. Ce sont les **micelles directes**, dont le diamètre dépendra de la longueur de la chaîne carbonée [9]. Lorsque le solvant est organique ou huileux, l'orientation des molécules de tensioactif est inversée : les chaînes apolaires sont alors en contact avec le solvant et les têtes polaires vont former le cœur des micelles. **Les micelles seront dites inverses**. En règle générale, pour former une micelle inverse, la tête polaire doit être petite par rapport à la taille de la chaîne hydrophobe [9]. Les agrégats micellaires formés peuvent adopter **différentes morphologies supramoléculaires** selon les interactions locales entre les molécules tensioactives [10]. Il est alors possible de jouer sur la forme des micelles en modifiant certains paramètres expérimentaux tels que la température, la force ionique, la composition de l'agrégat

supramoléculaire (par ajout d'un cotensioactif) ou la concentration en tensioactif (Figure 4) [11]. Dans ce dernier cas, une faible concentration en tensioactif engendre une phase micellaire directe : les agrégats sont sphériques. L'augmentation de la concentration en surfactant va modifier la morphologie des micelles qui vont alors s'allonger pour donner des agrégats cylindriques [12]. Si la concentration en tensioactif devient très élevée, les micelles cylindriques deviennent infinies et vont s'organiser sous forme d'un réseau bidimensionnel hexagonal et/ou en phase lamellaire constituée de bicouches empilées les unes sur les autres avec en alternance une couche de solvant. Dans un système où la concentration en tensioactif est très élevée et que la quantité d'eau est très faible, les agrégats micellaires vont former des micelles dites inverses.

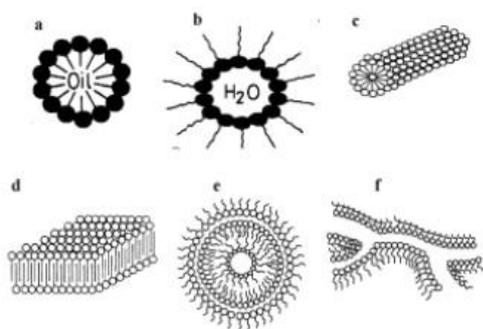


Figure 4 : Schémas représentant différentes morphologies de micelles : (a) micelle directe, (b) micelle inverse, (c) micelle cylindrique, (d) phase lamellaire plane, (e) phase lamellaire de type oignon, (f) cylindres interconnectés [11]

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons plus spécifiquement aux micelles inverses utilisées dans la synthèse de nanoparticules de composés à TS à base de Fe(II) et de ligand 1,2,4-triazole.

III.1.2.3. Les micelles inverses : nanoréacteurs, échange micellaire et « templates »

Les micelles inverses sont couramment employées comme stabilisants ou émulsifiants dans de nombreux domaines tels que la catalyse, les cosmétiques, l'alimentation et les peintures [13]. Elles peuvent également être considérées comme des **nano-réacteurs** et/ou des **templates** et sont, de ce fait, de bonnes candidates pour la synthèse de nanoparticules de natures diverses [9, 14]. Les deux propriétés qui permettent l'utilisation des micelles comme nano-réacteurs sont leur taille et l'échange de matière. Cet échange est largement utilisé pour la synthèse de nanoparticules de diverses natures telles que des semi-conducteurs, des métaux, des oxydes ou encore des alliages [15]. D'un point de vue cristallin, les nanoparticules formées par cette technique peuvent être amorphes ou cristallines [9]. Contrairement aux micelles directes, les micelles inverses possèdent en leur structure un nombre plus petit de molécules tensioactives, elles n'ont donc pas la même dynamique que les micelles directes [16]. **Dans un système eau/tensioactif, les micelles inverses subissent, via le mouvement brownien, des fusions avec la formation de dimères et des séparations mélangeant alors les tensioactifs et le cœur des micelles** (Figure 5) [17-19]. La vitesse de fusion et de séparation des micelles et donc de l'échange des cœurs micellaires est de l'ordre de 10^{-7} secondes à température ambiante [16].

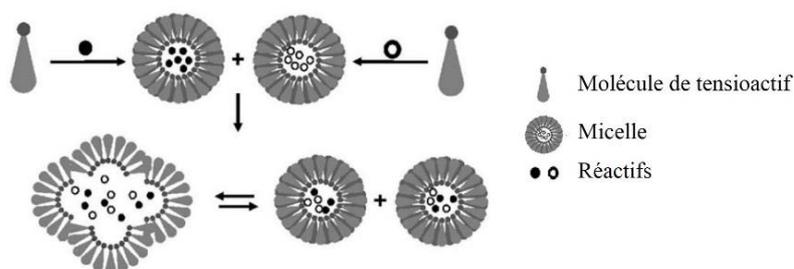


Figure 5 : Représentation schématique de la dynamique d'échange des micelles inverses. Lors de la fusion et de la séparation des agrégats micellaires, les contenus présents au cœur des micelles vont se mélanger [17]

De plus, lorsqu'une réaction a lieu dans un système micellaire inverse, il peut se produire une accélération ou une inhibition de la vitesse de réaction en comparaison à la même synthèse produite en milieu aqueux. L'effet micellaire peut donc être considéré dans certains cas comme une « catalyse micellaire » [12].

Enfin, il est à noter qu'un système micellaire reste fragile et peut aisément être détruit par ajout de solvants organiques [12]. Cette caractéristique est mise à profit en fin de synthèse pour récupérer les particules formées.

III.1.2.4. Contrôle de la morphologie des particules par voie micellaire inverse

L'avantage principal des systèmes micellaires inverses est qu'il est en principe possible de synthétiser des nanoparticules ou des nano-cristaux de taille contrôlée en jouant sur la taille des micelles. Le paramètre clé dans ce contrôle de taille est la quantité d'eau présente au sein des micelles [15, 20]. En effet, la taille des micelles inverses croît proportionnellement avec la quantité d'eau ajoutée dans le milieu [15, 19]. **Le rapport $W_0 = [Eau]/[Tensioactif]$ apparaît donc comme un facteur décisif pour la synthèse des particules** [20].

La morphologie des micelles impacte grandement la forme finale des particules synthétisées. La nature du tensioactif ainsi qu'une fonctionnalisation de celui-ci permettent de modifier le « template » micellaire et donc la morphologie des particules [21]. D'autres éléments sont à prendre en compte dans le contrôle de la morphologie comme l'adsorption de molécules sur les particules en croissance, l'addition d'agent réducteur ou le pH de la solution [9, 22].

Chapitre III.2. Contexte et objectifs de travail

A travers ce court rappel bibliographique, il est intéressant de constater que la technique des micelles inverses est couramment employée pour la synthèse de nanoparticules de tout genre et dans des domaines très divers.

Cette thèse est une continuité des travaux menés par Thibaut Forestier et Céline Etrillard au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables (ex : Sciences Moléculaires 1995-2014) du laboratoire de l'ICMCB soutenues en 2008 et en 2011 respectivement [23, 24]. Lors de ces deux thèses, des essais ponctuels ont été réalisés sur la synthèse de particules à TS à base de Fe(II) et de ligand triazole par la voie micellaire mais aucune étude rationnelle n'a été accomplie. En parallèle à ce présent travail, deux thèses ont été soutenues en 2013 par Arnaud Grosjean et Nathalie Daro qui se sont concentrés respectivement sur les propriétés structurales des composés à base de Fe(II) et de ligand triazole et sur l'impact des paramètres de synthèse sur la morphologie des particules synthétisées par la voie traditionnelle [25, 26].

Au cours de sa thèse, Thibaut Forestier a mis au point une synthèse micellaire inverse à base d'un tensioactif neutre, l'Ifralan D205® (mélange de polyéthylène glycol C₁₀ et C₁₂). Il travailla en partie sur le composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot nH_2O$ et **réalisa des synthèses de nanoparticules de ce composé par voie micellaire** (Figure 6a) [23].

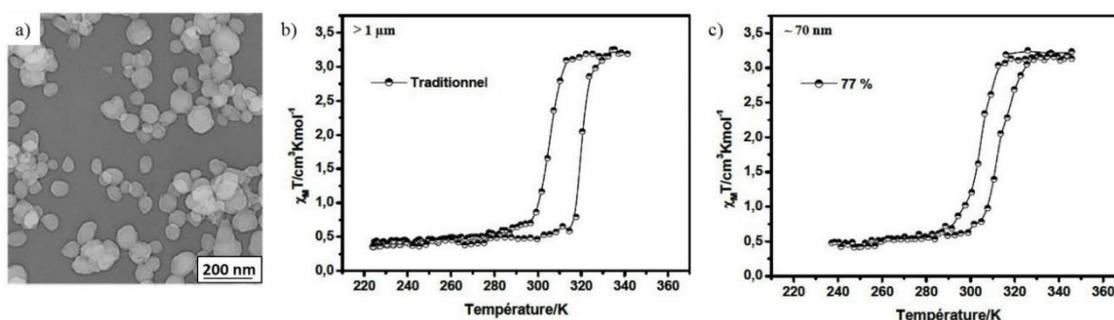
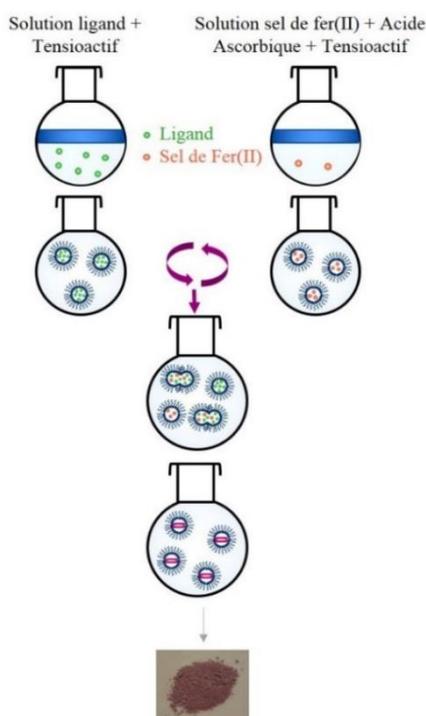


Figure 6 : (a) Cliché de microscopie électronique à balayage de particules $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot nH_2O$; (b) Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour des particules $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot nH_2O$ issues d'une synthèse traditionnelle et (c) d'une synthèse micellaire inverse à base d'ifralan [23]

En faisant varier le taux de tensioactif présent au sein du milieu micellaire, il a observé des particules de morphologie et de taille différentes : disques, sphères et bâtonnets avec des tailles comprises entre le micromètre et 30 nm. **Dans ce cas, plus le taux de tensioactif augmente, plus les particules diminuent en taille et deviennent monodisperses.** Les mesures magnétiques révèlent des transitions abruptes, similaires à la TS observée pour un composé macroscopique synthétisé de manière traditionnelle (Figure 6b et c). Pour des particules de tailles supérieures 30 nm, le matériau conserve l'hystérèse thermique et le $T_{1/2}$ moyen reste similaire quelle que soit la taille des particules. La largeur de l'hystérèse

tend cependant à diminuer au fur et à mesure que les particules diminuent en taille [23, 27]. Une brève étude a également été menée sur deux autres composés à base de ligand 4-amino-1,2,4-triazole : [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ et [Fe(NH₂trz)₃]Cl₂. Il a été observé des particules sphériques bien définies dans les deux cas et a été montré une diminution de la valeur de T_{1/2} avec une réduction de la largeur de l'hystérèse lorsque la taille des particules diminue.

Suite aux travaux pionniers et encourageants de Thibaut Forestier sur la synthèse des nanoparticules [Fe(NH₂trz)₃]Br₂, **Céline Etrillard se concentra pendant sa thèse à une étude de la synthèse par voie micellaire inverse, à base de Tergitol NP9, pour quatre composés : [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄), [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂, [Fe(NH₂trz)₃]Cl₂ et enfin [Fe(NH₂trz)₃]Br₂ [24].**



La synthèse, représentée sur la Figure 7, consiste à dissoudre dans deux ballons distincts le sel de Fe(II) et le ligand dans de l'eau puis à incorporer le tensioactif. Les deux ballons sont alors agités à l'aide d'un vortex durant un temps défini, qui correspond au temps de création des micelles. Les deux réactifs sont ensuite mélangés pendant un temps de réaction et une température de réaction donnés. Une fois les particules formées, elles sont ensuite récupérées par centrifugation. Le temps compris entre l'arrêt de l'agitation et la récupération des particules est appelé temps de vieillissement.

Figure 7 : Schéma du protocole de synthèse de particules à TS par la voie micellaire

Une étude sur la synthèse du [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) a été menée dans un premier temps avec la modification de plusieurs paramètres de synthèse :

- La concentration en sel de Fe(II) : de 0,5 à 6 mmol de fer pour 1,6 g d'eau
- Le taux de tensioactif : entre 50 et 85 % massique en Tergitol NP9
- Le temps de création des micelles : des temps compris entre 1 et 15 minutes ont été testés
- Le temps de réaction, de 30 s à 7 h (différents types d'agitation ont été testés) : de 30 s à 15 min au vortex, de 30 s à 7 h aux ultrasons
- La technique d'agitation : vortex, ultrasons, agitation magnétique
- La température de réaction : de 5 à 80 °C
- Le temps de vieillissement : entre 0 et 48 h.

L'étude semble montrer que, parmi tous ces facteurs, certains ont des impacts plus ou moins importants sur la synthèse des particules. Les variations du temps de création des micelles et le temps de vieillissement n'ont aucun impact sur la taille et la morphologie des particules ni sur leurs propriétés de transition. A contrario, **la concentration en réactif, le taux de tensioactif, le temps et la température de réaction et enfin le mode d'agitation semblent être des paramètres qui peuvent influencer sur la morphologie et les propriétés de ces matériaux à TS.**

Quelques essais sur la concentration en sel de fer et le taux de tensioactif ont permis de mettre en évidence une modification possible de la taille et de la morphologie des particules. En effet, l'augmentation de la concentration en sel de fer conduit à la réduction de la taille des particules. Les mesures magnétiques montrent des transitions abruptes avec une large hystérèse dans l'ensemble des cas. Un léger décalage des températures de transition vers les basses températures est notable lorsque la concentration en réactif augmente. **De plus, la variation de la quantité de surfactant au sein du système micellaire semble influencer la morphologie et la taille des particules** (Figure 8a et b). A faible taux de Tergitol (50 %), les particules sont mal définies et ont une taille moyenne de 100 nm. A 60 %, les particules sont cubiques avec une taille de 70 nm et enfin entre 70 % et 85 %, les particules sont sous forme de bâtonnets avec des tailles moyennes similaires comprises entre 35 et 45 nm pour la largeur et entre 95 et 140 nm pour la longueur. Dans chaque cas, les transitions sont abruptes, avec une large hystérèse, et centrées en moyenne vers 360 K (Figure 8c).

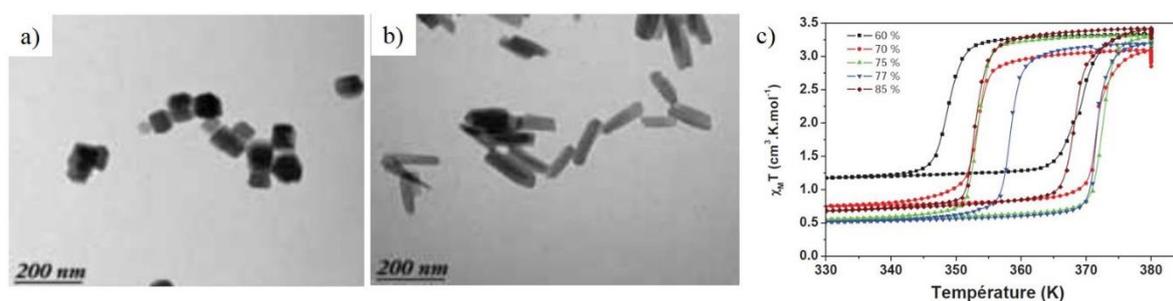


Figure 8 : Clichés de microscopie électronique en transmission de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisées à 60 % Tergitol NP9 (a) et 85 % (b) ; (c) Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ à des taux de tensioactif de 60 %, 70 %, 75 %, 77 % et 85 % [24]

L'étude sur le **temps de réaction** a été réalisée pour des temps différents mais avec des techniques d'agitation variées, ce qui restreint les conclusions. Cependant, certaines observations ont pu être réalisées. En ce qui concerne la taille et la morphologie des particules, il a été observé des particules de formes assez mal définies aux temps de réactions très courts et des particules sous forme de bâtonnets dont la taille augmente lorsque le temps de réaction croît. La technique d'agitation, étudiée en parallèle, montre que l'agitation magnétique et le vortex semblent produire des particules beaucoup plus homogènes en taille et en forme que la technique des ultrasons. Pour les propriétés, plus le temps de réaction augmente, plus la transition de spin est décalée vers les hautes températures et plus la largeur de l'hystérèse augmente. Aux temps très courts, la TS est centrée vers 350 K avec une hystérèse de 16

K alors qu'aux temps plus longs, l'hystérèse augmente et atteint pour certains essais 30 K de large et les températures de transition sont centrées en moyenne à 365 K. Notons que cette étude préliminaire sur l'impact du temps de réaction sur la taille, la morphologie et les propriétés des particules été réalisée sur peu d'essais. Il semble donc utile d'approfondir ce travail avant de généraliser les interprétations et les conclusions de cette étude.

Enfin, le dernier paramètre qui semble avoir un impact réel sur la synthèse des particules est la **température de réaction**. Les essais réalisés à 5°C, 20°C, 50°C et 80 °C semblent montrer que plus la température de réaction est élevée, plus la taille des particules augmente et plus la transition de spin semble se décaler légèrement vers les hautes températures. En effet, des particules synthétisées à 20 °C présentent une transition centrée vers 357 K tandis que celles obtenues à 80 °C transitent vers 361 K (Figure 9). Là aussi, peu d'essais ont été réalisés, il est donc difficile de rationaliser et de généraliser ces résultats

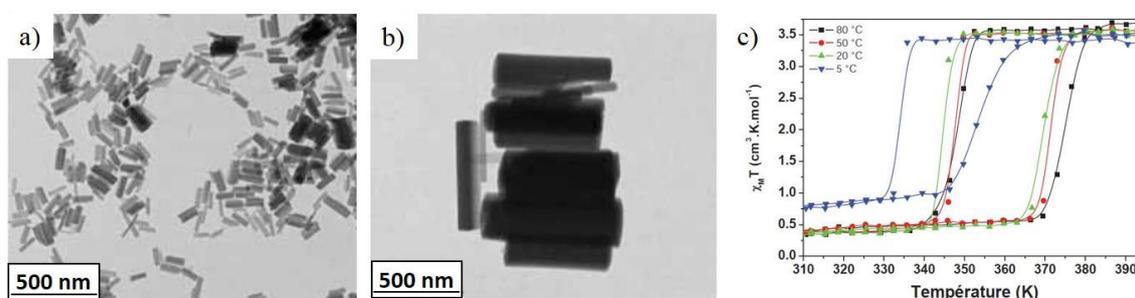


Figure 9 : Clichés de microscopie électronique en transmission de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisées à 20 °C (a) et 80 °C (b) ; (c) Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ à des températures de réactions différentes : 5 °C, 20 °C, 50 °C et 80 °C [24]

En parallèle, quelques essais ponctuels ont été menés pour tenter de généraliser les conclusions faites pour $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ aux composés $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$, $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ de la famille des triazoles.

Les résultats obtenus à des taux de tensioactif différents montrent un comportement similaire entre les trois composés et seraient en accord avec ceux observés pour $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. En ce qui concerne la concentration en sel de fer, la variation de la concentration semble avoir un impact différent selon la nature du contre-ion du composé. Ainsi deux conclusions ont été émises. La première, qui concerne le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$, met en évidence une diminution de la taille des particules ainsi qu'un décalage de la TS vers les basses températures. Ces observations sont similaires au premier matériau étudié, mises à part des morphologies des particules moins bien définies dans le cas du composé à base d'aminotriazole. La seconde concerne les composés $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$. La variation de la concentration ne paraît pas modifier pas la taille des particules ni les propriétés de transition. Les résultats obtenus concernant l'influence de la température de réaction sur $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ suivent la même tendance que le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

L'augmentation de la température de réaction semble modifier la morphologie des particules. Ainsi, des particules sphériques sont obtenues à T_{Amb} et des morphologies type oursin sont observées à 80 °C. Les morphologies et les tailles des composés $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ restent inchangées quelle que soit la température de réaction. Enfin, l'augmentation de temps de réaction, pour des synthèses à 50 °C sous ultrasons, provoque une légère diminution de la taille des particules pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ alors que pour $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$, les particules semblent augmenter en taille.

L'étude des composés $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$, $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$ et $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ est très succincte, les résultats observés et les conclusions sont donc à prendre avec précaution tant que la rationalisation de ce travail n'a pas été réalisée.

La Figure 10 reprend les différentes étapes de la synthèse micellaire et les paramètres expérimentaux étudiés au cours de la thèse de Céline Etrillard.

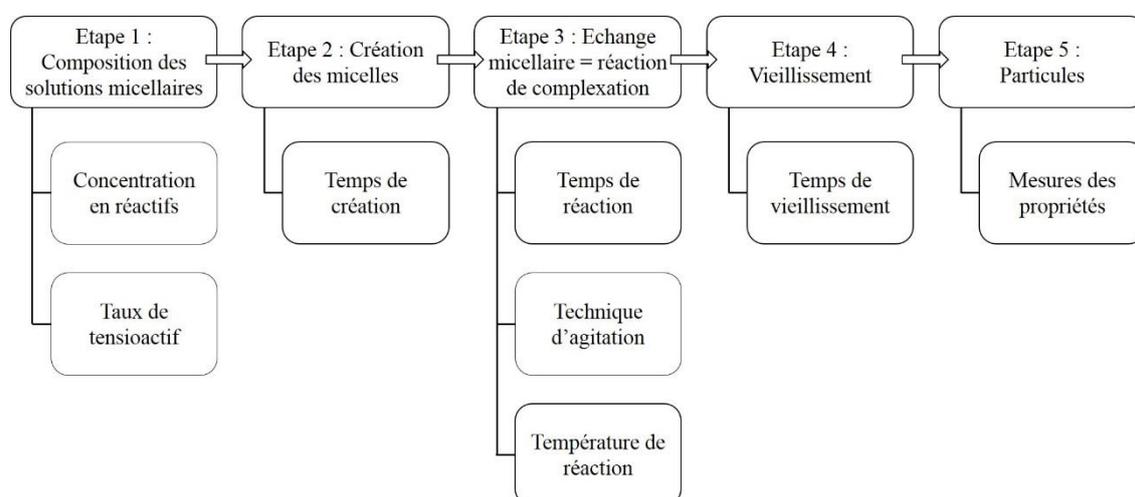


Figure 10 : Protocole résumant les différents paramètres de synthèse définis au cours de la thèse de Céline Etrillard [24]

L'étude de l'impact des paramètres de synthèse, et notamment la température, sur les particules a également été réalisée au cours de la **thèse de Nathalie Daro**, qui a étudié ces composés synthétisés par la **voie traditionnelle** [26]. Cette synthèse consiste à mélanger deux solutions aqueuses et/ou éthanoliques de sel de fer et de ligand. En fin de synthèse, le précipité obtenu est filtré, lavé, puis laissé sécher afin de récupérer une poudre. Dans son étude sur le matériau $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, Nathalie Daro a fait **varier la température de réaction et a observé un effet notable de ce paramètre sur la morphologie et la taille des particules**. En élevant la température de réaction, les particules sont beaucoup mieux définies, régulières et de taille homogène. Une des conclusions de sa thèse est que les paramètres de synthèse (concentration, vitesse d'addition, température de réaction, etc.) influencent de façon notable les tailles et les morphologies des particules et leurs propriétés. L'augmentation de la température de réaction a donc un impact réel sur la taille et la morphologie des particules.

Notre étude s'inscrit donc dans la continuité de ces précédents travaux. **La synthèse micellaire permet l'élaboration de particules de tailles et de morphologies variées**, ce qui la rend plus qu'intéressante. Au-delà des résultats préliminaires évoqués ci-dessus, notre objectif est donc de **rationaliser** cette synthèse par voie micellaire inverse afin de **contrôler** réellement la taille et la morphologie des particules afin d'obtenir des caractéristiques « à la carte ». Nous tenterons alors de fournir un large panel de tailles et de morphologies sans en modifier les propriétés de commutation des matériaux. Pour cela, nous nous focaliserons sur deux composés, [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ et [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄), qui possèdent des propriétés de transition et des propriétés structurales différentes. Nous venons de voir que les aspects thermodynamique et cinétique de la synthèse sont des paramètres importants pour l'élaboration des particules. Nous allons donc nous intéresser aux paramètres temps et température de réaction afin de les optimiser, les autres paramètres de synthèse restant fixes. Une étude préliminaire s'avère nécessaire pour le composé [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ pour fixer les paramètres concentration en sel de fer, taux de tensioactif et technique d'agitation.

III.2.1. Choix du système micellaire

Les quelques groupes travaillant sur la synthèse de particules à transition de spin optent généralement pour une microémulsion à base de tensioactifs ioniques, comme par exemple le bis-(2-ethylhexylsulfosuccinate) de sodium ou AOT qui est un surfactant anionique [1, 8, 28]. L'inconvénient de ces surfactants est que leurs têtes polaires chargées libèrent un contre-ion dans la solution. Celui-ci peut interférer, lors de la synthèse des particules, avec les autres espèces chargées. En effet, les particules [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ et [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) sont constituées d'espèces chargées : Fe²⁺, BF₄⁻ et Htrz pouvant se déprotoner en trz⁻. Ces composés sont très sensibles à l'oxydation et aux échanges ioniques. L'idéal est donc de travailler avec un tensioactif neutre. A titre d'exemple, le Triton X-100 et le Tergitol NP9, deux dérivés polyoxyéthylènes alkylphénols, sont souvent mis en œuvre lors des synthèses [1, 24, 28]. Ce type de tensioactif ne peut donc pas réagir avec les composés formés par échange cationique avec l'atome métallique Fe²⁺ ou anionique avec le contre-ion BF₄⁻.

Pour l'ensemble de l'étude, **le tensioactif retenu est le Tergitol NP9** (Figure 3), également utilisé par Céline Etrillard au cours de sa thèse [24]. Il s'agit d'un surfactant liquide à température ambiante, qui permet de travailler avec un système micellaire eau/tensioactif. Notons aussi qu'afin d'éviter toute oxydation de Fe²⁺ en Fe³⁺, il est nécessaire d'ajouter à la synthèse un agent réducteur, l'acide ascorbique.

III.2.2. Protocole expérimental

La synthèse des particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ s'effectue en présence de sel de fer et d'un ligand triazole. Pour ce faire, un protocole expérimental a été mis au point : il consiste à mélanger deux solutions micellaires, l'une contenant du sel de fer et l'autre un ligand. Comme vu précédemment, un mélange micellaire est régi par le mouvement brownien, permettant alors aux micelles de fusionner et d'échanger leurs contenus. Le sel de fer et le ligand se rencontrent et la réaction peut alors avoir lieu.

Le protocole, décrit sur la Figure 11, peut être découpé en cinq étapes : **(1) réalisation des systèmes micellaires des deux réactifs, (2) création des micelles, (3) échange micellaire, (4) croissance des particules et (5) extraction et lavages des particules synthétisées.**

- (1) Réalisation des systèmes micellaires contenant les réactifs : le premier ballon est constitué de 10 mg d'acide ascorbique dissous dans 1,6 mL d'eau. Sont ensuite ajoutés 2 mmol de sel de fer $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$. Dans le second ballon, 6 mmol de 4-Amino-4H-1,2,4-triazole pour les particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ ou de 1,2,4-triazole pour les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ sont dissous dans 1,6 mL d'eau. Lorsque les deux réactifs sont bien dissous (utilisation des ultrasons si besoin), 6,3 g de Tergitol NP9 (correspondant à un taux de 75 %) sont ajoutés dans chaque ballon.
- (2) Création des micelles : les contenus des deux ballons sont mélangés par agitation magnétique afin de former les micelles inverses. Un temps d'agitation de 5 minutes est préconisé afin de rendre les systèmes homogènes.
- (3) Echange micellaire : les deux systèmes micellaires contenant l'un le sel de fer et l'autre le ligand sont ensuite mélangés et agités par agitation magnétique. Les deux réactifs vont se rencontrer lors des fusions et des séparations des micelles au sein du système.
- (4) Croissance des particules : une fois l'échange micellaire réalisé, les réactifs vont réagir ensemble afin de former les particules.
- (5) Extraction et lavages des particules synthétisées : en fin de réaction, de l'éther diéthylique est ajouté au milieu réactionnel afin de déstabiliser les micelles, les particules vont alors sédimenter au fond du ballon. Une première centrifugation de 4 min à 15777 rcf est réalisée afin d'enlever le maximum de Tergitol NP9 des particules. Le dépôt est ensuite lavé trois fois à l'éther diéthylique à raison de 4 minutes à 15777 rcf. Une poudre est alors récupérée et laissée sécher à l'air libre toute une nuit.

III.2.3. Paramètres expérimentaux influençant la synthèse des particules

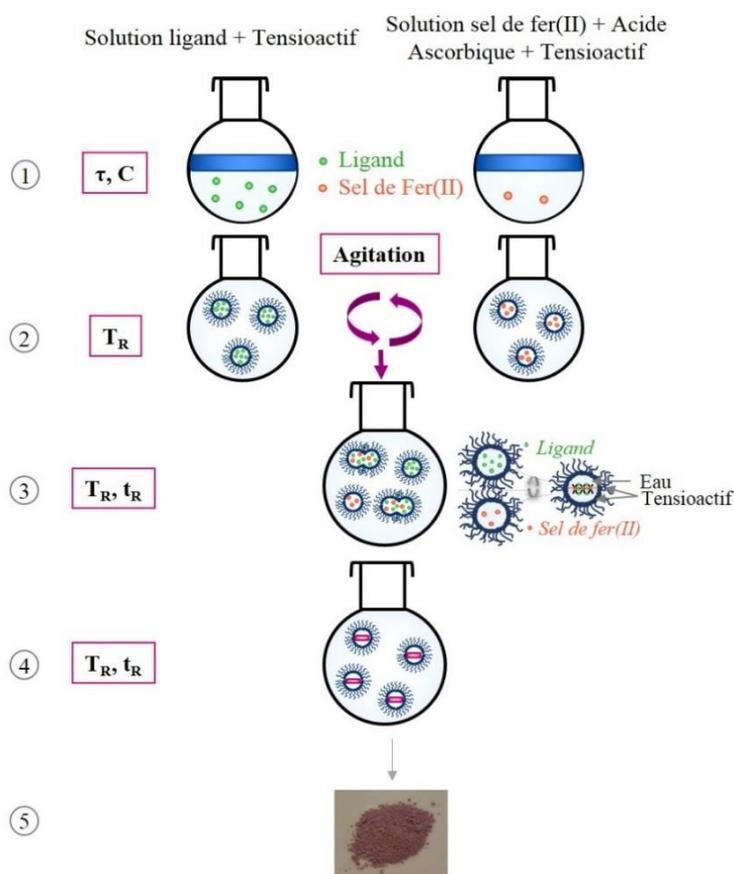


Figure 11 : Protocole expérimental utilisé pour la synthèse des particules à transition de spin de type $[Fe(R-trz)_3]X_2$

Encadrés : paramètres modifiables lors des synthèses :

- C , la concentration des réactifs,
- τ , le taux de tensioactif,
- l'agitation
- t_R , le temps de réaction,
- T_R , la température de réaction

Le rapport $W_0 = [Eau]/[Tensioactif]$ permet de jouer sur la taille des micelles et donc la taille des particules synthétisées. D'autres facteurs tels que la nature des réactifs ou encore leur concentration peuvent aussi être étudiés. Nous avons donc choisi de faire varier cinq paramètres expérimentaux (Figure 11) :

- C , la concentration en sel de Fe(II),
- τ , le taux de tensioactif incorporé pour la création des micelles,
- la technique d'agitation
- t_R , le temps de réaction
- T_R , la température de réaction

La température ambiante, mentionnée tout au long de ce manuscrit, correspond à une température de 21 °C. La climatisation dans le laboratoire permet de maintenir cette température tout au long de l'année. Les autres paramètres seront fixés pour l'ensemble des synthèses, nous permettant ainsi d'améliorer la reproductibilité des synthèses :

- la quantité d'acide ascorbique : 0,01 g
- la quantité d'eau : 1,6 mL
- le solvant utilisé pour la récupération des particules : l'éther diéthylique
- le nombre de lavages des particules : 3 à 15777 rcf pendant 4 minutes.

Chapitre III.3. Paramètres de synthèse vs taille et morphologie des particules

Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur deux polymères de coordination : $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Ces deux composés diffèrent par la nature du ligand triazole (cf. partie I). Le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ présente une transition de spin graduelle avec une hystérèse étroite de quelques kelvins en-dessous de la température ambiante et le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ possède une TS abrupte avec une large hystérèse de 30 à 40 K au-dessus de la température ambiante. L'objectif du chapitre est de déterminer l'influence des modifications du protocole expérimental sur la taille et la morphologie des particules dans le but de rationaliser et de contrôler la synthèse.

III.3.1. Particules à base de 4-amino-1,2,4-triazole : $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$

III.3.1.1. Optimisation des paramètres initiaux : C, τ , méthode d'agitation

Dans le chapitre précédent, nous avons montré l'importance de certains paramètres de synthèse sur les particules et leurs propriétés. Il est nécessaire dans un premier temps d'optimiser la synthèse en déterminant la concentration, le taux de tensioactif et la technique d'agitation les plus adaptés pour la synthèse des particules, et dont les valeurs seront fixées par la suite, dans l'optique de contrôler la taille et la morphologie des particules.

III.3.1.1.a. Etude de la concentration en sel de fer C

Le premier paramètre que nous avons étudié est la concentration en sel de fer dans les micelles. Nous avons donc testé trois concentrations différentes en sel de fer : 1 mmol/1,6 g, 2 mmol/1,6 g et 4 mmol/1,6 g. Les synthèses ont été réalisées à température ambiante, pour un temps de réaction de 5 minutes, et un taux de tensioactif fixe de 75 %. Pour ces essais, la méthode d'agitation utilisée est le vortex, technique employée à l'origine au sein du groupe. Les poudres récupérées en fin de synthèse sont de couleur blanche, caractéristique de l'état HS du composé.

La Figure 12 collecte les différents clichés de microscopie électronique en transmission (MET) pour chaque concentration étudiée. A travers ces trois clichés MET, nous constatons deux cas de figure. Le premier concerne les particules synthétisées à 2 mmol/1,6 g de sel de fer, notée **2**. D'un point de vue morphologique, les particules sont assez bien définies, de forme **sphérique** avec une taille moyenne de 230 nm. Le deuxième concerne les deux concentrations extrêmes à 1 mmol/1,6 g et 4 mmol/1,6 g, notées **1** et **4** respectivement.

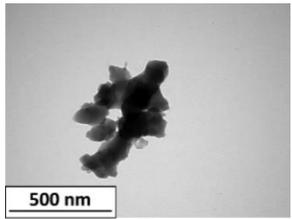
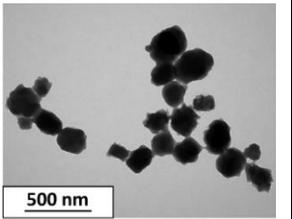
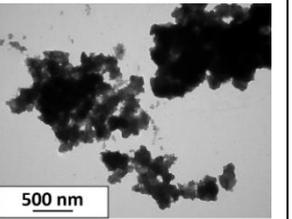
C = 1 mmol/1,6 g (JFLM32)	C = 2 mmol/1,6 g (JFLM31)	C = 4 mmol/1,6 g (JFLM29)
		
Taille indéfinie	Taille moyenne : 230 nm	Taille indéfinie

Figure 12 : Clichés MET des lots de particules synthétisés $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ à des concentrations en sel de fer différentes : 1, 2 et 4 mmol/1,6 g

Les particules sont de **forme indéfinie** et semblent agrégées les unes aux autres. D'après ces quelques essais, il semble que la concentration intermédiaire à 2 mmol/1,6 g soit la plus appropriée pour obtenir des particules homogènes.

Les différents diffractogrammes de poudre des particules **1**, **2** et **4** sont regroupés sur la Figure 13. A titre de comparaison, le diffractogramme de poudre de référence du composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ (Ref. interne : JFLM59) est également représenté.

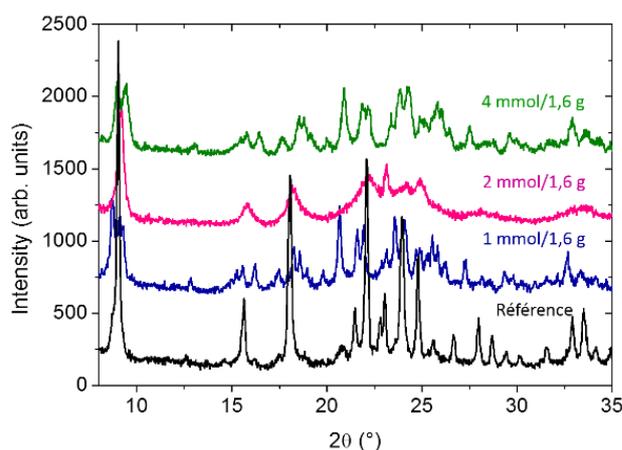


Figure 13: Diffractogramme de rayons X sur poudre des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à différentes concentrations en sel de fer (1, 2, et 4 mmol/1,6 g) ; en noir, diffractogramme de rayons X sur poudre de référence du composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ (JFLM59)

Chaque lot semble présenter une phase cristalline similaire. Nous remarquons cependant la présence de deux pics dans le premier massif de pic pour les particules **1** et **4**. Par ailleurs, les particules **2** sont moins bien cristallisées que les particules **1** et **4** ainsi que la référence. A ce stade, il est difficile de conclure sur la nature de la phase cristalline de ces trois lots.

Les propriétés de commutation ont été mesurées par réflectivité hélium sur deux cycles de température entre 280 K et 100 K (Figure 14), et les caractéristiques des transitions de spin sont regroupées dans le Tableau 1.

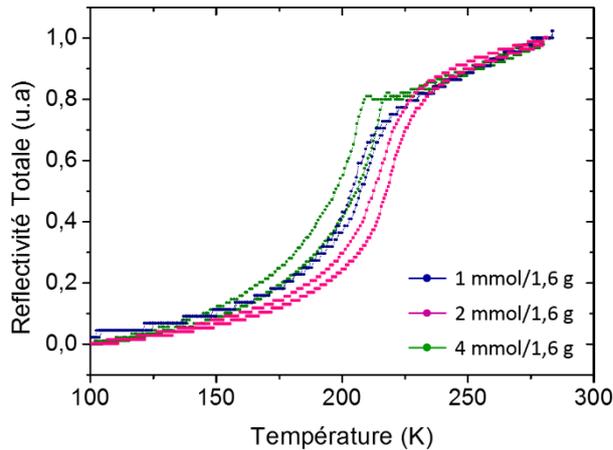


Figure 14 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de particules de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à des concentrations en sel de fer différentes (1, 2 et 4 mmol/1,6 g)

	1 mmol/1,6 g (JFLM32)	2 mmol/1,6 g (JFLM31)	4 mmol/1,6 g (JFLM29)
$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	202 – 206	215 – 219	196 – 206
$T_{1/2}$ (K)	204	217	201
ΔT (K)	4	4	10

Tableau 1 : Caractéristiques de la transition de spin des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à des concentrations en sel de fer différentes (1, 2 et 4 mmol/1,6 g) déduites des mesures de réflectivité

Nous observons de façon générale que les transitions suivent une même tendance. Les hystérèses sont relativement étroites et les transitions très graduelles s'étalant sur plus de 50 K. Les valeurs des $T_{1/2}$ des particules **1** et **4** sont très proches malgré une hystérèse plus large pour la concentration la plus élevée. Les particules **2** présentent des transitions légèrement décalées vers des températures plus élevées et une hystérèse plus étroite, centrée à 217 K.

En considérant principalement le critère morphologie des particules, la concentration retenue pour la suite de l'étude est 2 mmol/1,6 g.

III.3.1.1.b. Influence du taux de tensioactif τ

Le second paramètre étudié est le taux de tensioactif présent lors de la synthèse. Il est en effet connu que le rapport $W_0 = [Eau]/[Tensioactif]$ peut avoir une influence sur la taille et la morphologie des particules. Nous avons donc réalisé des synthèses pour des taux de Tergitol à 70 %, 75 %, 77 %, 80 % et enfin 85 %. La concentration est fixée à 2 mmol/1,6 g et les synthèses sont préparées à température ambiante pendant un temps de réaction de 5 minutes. Le vortex est également employé pour les diverses synthèses. Pour tous les essais, nous avons récupéré une poudre blanche en fin de synthèse.

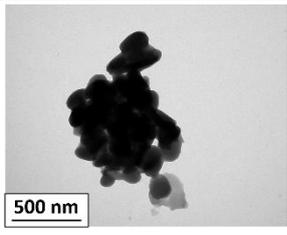
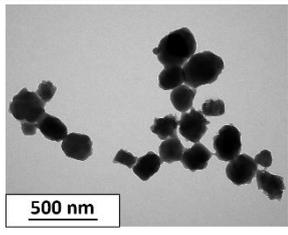
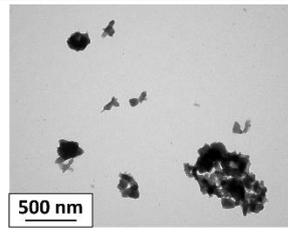
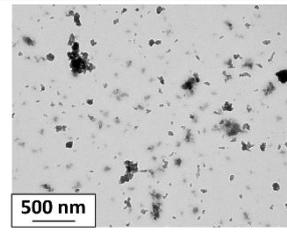
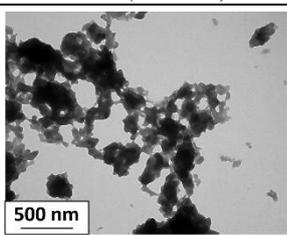
70 % (JFLM46)	75 % (JFLM31)	77 % (JFLM47)	80 % (JFLM43)
			
Taille indéfinie	Taille moyenne : 230 nm	Taille indéfinie	Taille indéfinie
85 % (JFLM33)			
			
Taille indéfinie			

Figure 15 : Clichés MET des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à des taux de tensioactifs de 70 %, 75 %, 77 %, 80 % et 85 %

Les clichés MET des différents lots sont regroupés sur la Figure 15. Dans l'ensemble des cas, les particules semblent agrégées. Les synthèses réalisées avec des taux de tensioactif faibles, 70 % et 75 %, conduisent aux particules les mieux définies avec des formes sphériques de 230 nm pour une synthèse à 75 %. De 77 % à 85 % les particules n'ont pas de formes définies, il est donc difficile de les mesurer.

La Figure 16 présente l'évolution des diffractogrammes de poudre des lots de particules en fonction du taux de tensioactif.

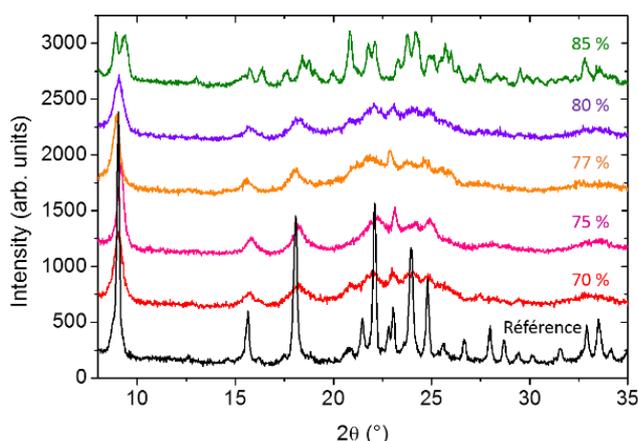


Figure 16: Diffractogrammes de rayons X sur poudre des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à différents taux de tensioactif : 70, 75, 77, 80 et 85 % en Tergitol NP9 ; en noir, diffractogramme de rayons X sur poudre de référence du $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ (JFLM59)

Dans l'ensemble, les différents lots de particules présentent une phase cristalline similaire, malgré la présence de deux pics avant 10° dans le cas des particules à 85 %. Les pics de Bragg apparaissent aux mêmes valeurs de 2θ , ils sont larges et étalés ce qui montre que ces composés ont un faible taux de cristallinité. Cependant, le lot obtenu à 85 % de tensioactif présente des pics plus nombreux et mieux définis. Le paramètre τ semble donc améliorer la cristallinité des particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ à partir d'un taux de tensioactif de 85 %.

Les propriétés de transition de spin des différents lots de particules, mesurées en réflectivité hélium, sont regroupées sur la Figure 17. Le Tableau 2 rassemble les températures de transition déduites des courbes.

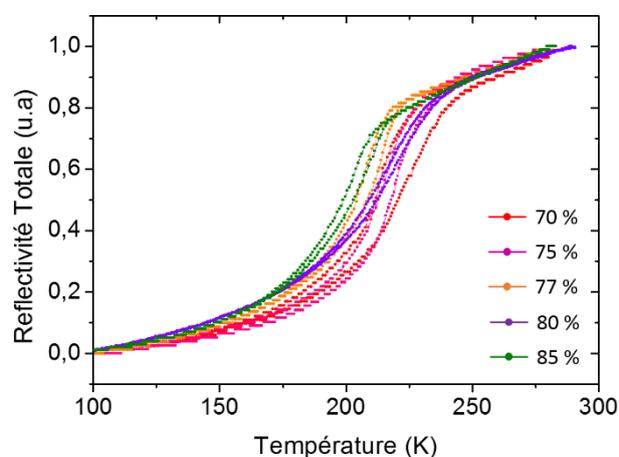


Figure 17 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de particules de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à des taux de tensioactif différents : 70 %, 75 %, 77 %, 80 % et 85 %.

	70 % (JFLM46)	75 % (JFLM31)	77 % (JFLM47)	80 % (JFLM43)	85 % (JFLM33)
$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	212 – 222	215 – 219	204 – 208	214 – 216	198 – 200
$T_{1/2}$ (K)	217	217	206	215	199
ΔT (K)	10	4	4	2	2

Tableau 2 : Caractéristiques de la transition de spin, déduites des mesures de réflectivité, des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à des taux de tensioactifs différents : 70 %, 75 %, 77 %, 80 % et 85 %

Les températures de commutation de tous les lots sont similaires, à savoir des transitions graduelles avec une hystérèse assez étroite de quelques kelvins. A des taux de 70 %, 75 % et 80 %, les valeurs de $T_{1/2}$ sont voisines tandis que la largeur de l'hystérèse diminue lorsque τ augmente. Les synthèses à 77 % et 85 % de Tergitol se différencient des autres avec une baisse notable des températures $T_{1/2}$. Il est donc difficile de dégager une réelle tendance.

En résumé, **la variation du taux de tensioactif n'a pas de réelle influence sur la taille et la morphologie des particules ni sur les propriétés de commutation.** Il en ressort cependant une valeur, 75 %, où les particules sont bien sphériques et les transitions apparaissent à 217 K, valeur moyenne de l'ensemble des lots. En conclusion, il semble que **le taux de 75 % semble être le mieux adapté pour la suite de l'étude.**

III.3.1.1.c. Méthode d'agitation : vortex vs agitation magnétique

Une des méthodes d'agitation utilisée au cours de la thèse de C. Etrillard est le vortex. Il permet une bonne homogénéisation des solutions micellaires mais son utilisation est fastidieuse. D'un point de vue pratique, il ne permet pas la préparation de plusieurs synthèses de façon simultanée et il est difficile de jouer sur les paramètres temps et température. Nous avons donc testé une autre méthode, l'agitation magnétique, qui permet un meilleur contrôle de l'agitation. Nous avons donc souhaité vérifier que l'agitation magnétique n'avait pas d'effets notables sur les particules formées. Pour cet essai, la

concentration est fixée à 2 mmol/1,6 g avec τ à 75 % et les synthèses sont préparées à température ambiante pendant un temps de réaction de 5 minutes. Les particules obtenues avec les deux modes d'agitation présentées sur la Figure 18 ont des morphologies identiques, et sont dans les deux cas sphériques. Les tailles sont voisines, avec une valeur moyenne de 230 nm pour les particules synthétisées avec le vortex et 300 nm pour celles obtenues par agitation magnétique.

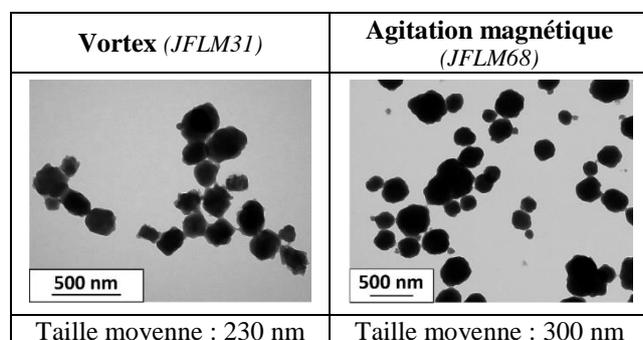


Figure 18 : Clichés MET des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ obtenus avec le vortex et l'agitation magnétique

La Figure 19 rassemble les diffractogrammes de poudre des deux lots de composés et de la référence (Ref. interne : JFLM59). Les deux composés présentent la même phase cristalline, celle-ci semble être identique à la phase de référence. Dans chaque cas, les pics sont larges et étalés, signe que les composés sont peu cristallins. La technique d'agitation ne paraît donc pas avoir d'effet sur les propriétés structurales des composés.

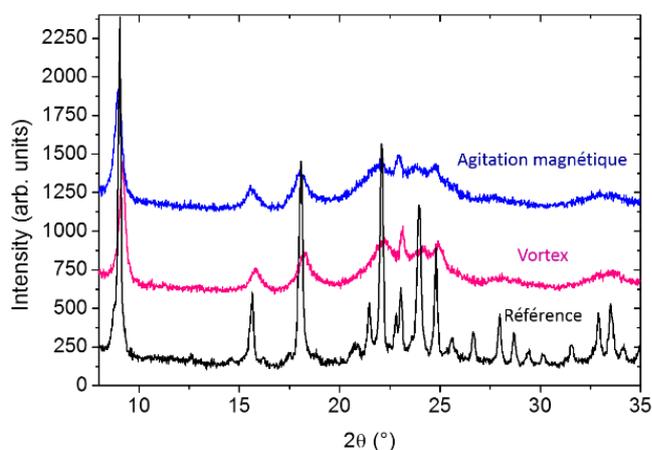


Figure 19 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés avec le vortex et l'agitation magnétique ; en noir, diffractogramme de rayons X sur poudre de référence du $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ (JFLM59)

Les propriétés de commutation mesurées par réflectivité hélium sont présentées sur la Figure 20. Le Tableau 3 regroupe les valeurs des températures déduites de ces courbes. Nous observons que pour les deux lots de particules les propriétés de transition sont relativement proches avec un $T_{1/2}$ centré à 217 K pour la technique du vortex et 221 K pour l'agitation magnétique. Les deux transitions sont graduelles avec une hystérèse étroite.

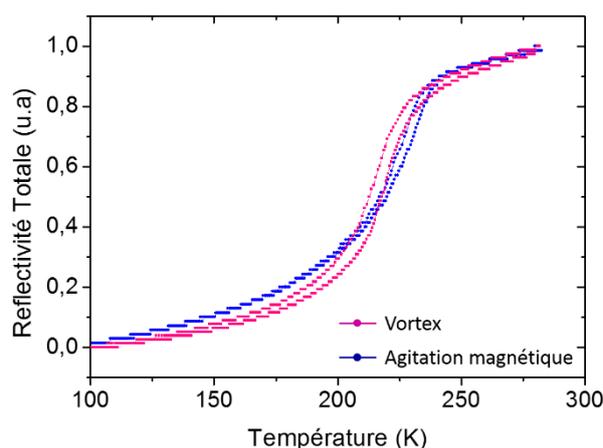


Figure 20 : Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés avec le vortex et l'agitation magnétique

	Vortex (JFLM31)	Agitation magnétique (JFLM68)
$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	215 – 219	220 – 222
$T_{1/2}$ (K)	217	221
ΔT (K)	4	2

Tableau 3 : Caractéristiques de la transition de spin déduites des mesures de réflectivité, des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés au vortex et à avec l'agitation magnétique

En résumé de cette étude, les deux modes d'agitation permettent d'obtenir des particules de formes et de tailles similaires, ayant des propriétés optiques et structurales très proches. Dans la suite de ce travail, les synthèses sont donc réalisées avec l'agitation magnétique.

Dans cette première partie, nous avons réalisé divers essais afin de fixer les paramètres optimaux pour la synthèse des particules. Le schéma du protocole expérimental vu en introduction de ce chapitre III.3 peut être complété avec les paramètres expérimentaux fixés précédemment, permettant ainsi d'optimiser et d'améliorer la synthèse des particules (Figure 21).

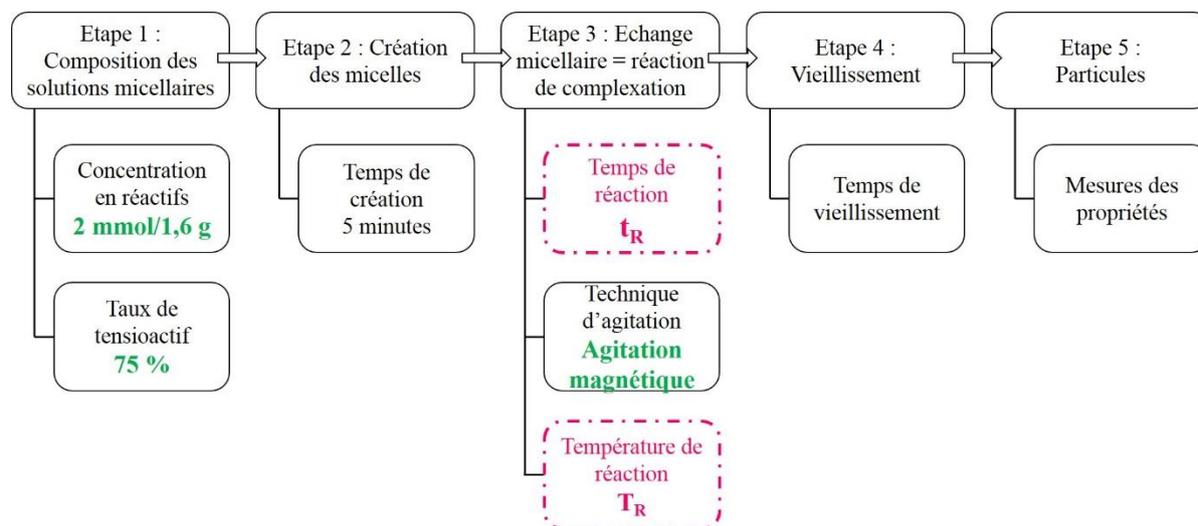


Figure 21 : En noir, protocole résumant les différents paramètres étudiés au cours de la thèse de Céline Etrillard [24] ; En vert, paramètres expérimentaux fixés suite aux essais préliminaires ; en rose, paramètres étudiés dans la suite de ce travail

Dans la suite de ce travail, et dans l'optique d'obtenir les particules les mieux définies, la concentration C en sel de fer sera donc fixée à 2 mmol/1,6 g, le taux τ de tensioactif à 75 % et enfin

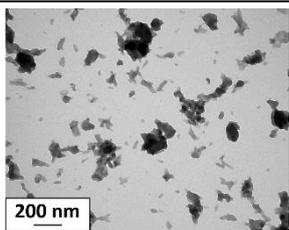
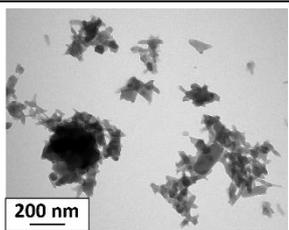
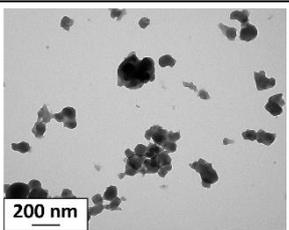
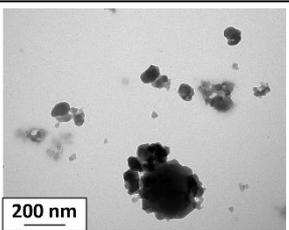
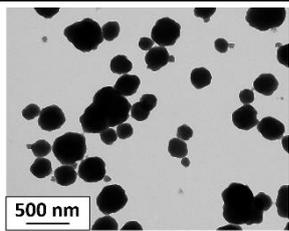
la technique d'agitation employée sera l'agitation magnétique. Ces paramètres étant fixés, il sera alors possible d'étudier les effets des autres paramètres.

III.3.1.2. Variation du temps de réaction, t_R , à température ambiante

Dans cette étude nous nous intéressons à l'influence du temps de réaction t_R sur la taille et la morphologie des particules et sur les propriétés magnétiques et structurales des différents lots de particules synthétisés à température ambiante. Tous les autres paramètres sont fixes. Nous avons alors réalisé une série de synthèses à des temps courts : 1, 2, 3, 4 et 5 minutes et des temps plus longs : 1 h, 2 h et une nuit.

III.3.1.2.a. Impact de la variation de t_R sur les morphologies et les tailles des particules

Les clichés MET des différents lots de particules synthétisés à des temps courts sont regroupés sur la Figure 22.

1 minute (JFLM86)	2 minutes (JFLM87)	3 minutes (JFLM75)	4 minutes (JFLM80)
			
Taille indéfinie < 100 nm	Taille indéfinie < 100 nm	Taille moyenne : 100 nm	Taille moyenne : 100 nm
5 minutes (JFLM68)	<p>Figure 22 : Clichés MET des différents lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à des temps de réaction de 1, 2, 3, 4 et 5 minutes</p>		
			
Taille moyenne : 300 nm			

Lorsque t_R diminue, la morphologie des particules change. A 5 minutes, les particules sont sphériques, par contre à des temps plus courts, les particules sont de formes indéfinies et semblent agrégées. Nous pouvons distinguer la présence de particules plus ou moins sphériques à des temps de 3 et 4 minutes en plus des nombreuses particules polymorphes. Nous remarquons également que la taille moyenne des particules diminue avec l'apparition de nanoparticules lorsque le temps de réaction diminue.

Les clichés MET des différents lots obtenus pour des temps de réaction supérieurs à 5 minutes sont regroupés sur la Figure 23. Le temps de 5 minutes est également représenté sur la figure à titre de comparaison.

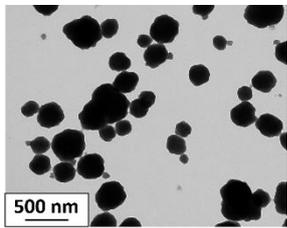
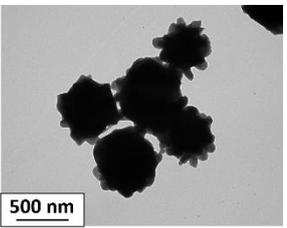
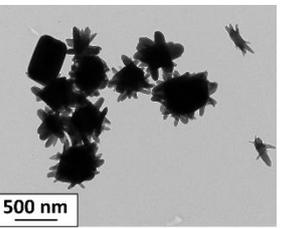
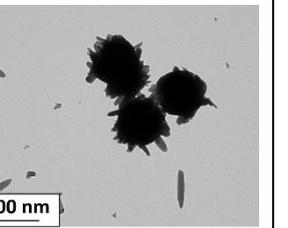
5 minutes (JFLM68)	1 h (JFLM73)	2 h (JFLM76)	Une nuit (JFLM84)
			
Taille moyenne : 300 nm	Taille moyenne : 600 nm	Taille moyenne : 600 nm	Taille moyenne : 800 nm

Figure 23 : Clichés MET des différents lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à des temps de réaction de 5 minutes, 1 h, 2 h et une nuit.

Nous observons, à partir d'une heure de réaction, l'apparition de particules sous formes d'oursins : elles semblent constituées de nombreuses particules sous forme de bâtonnets. La valeur moyenne indiquée sur la Figure 23 correspond au diamètre moyen des oursins. Ainsi, plus t_R augmente, plus les oursins grossissent. L'augmentation du temps de réaction a donc modifié les tailles et les morphologies des particules.

Cette étude de l'influence du temps de réaction sur les tailles et les morphologies des particules a permis de mettre en valeur une nouvelle morphologie de type oursin ainsi qu'une variation des tailles des particules. **Ainsi, à température ambiante, lorsque le temps de réaction augmente, les particules passent d'une morphologie indéfinie, puis sphérique à une configuration type « oursin ». Par ailleurs, les tailles varient de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres.**

III.3.1.2.b. Impact de la variation de t_R sur la structure cristalline et les propriétés magnétiques des particules

Les diffractogrammes de poudre de l'ensemble des lots obtenus à des temps de réaction différents sont regroupés sur la Figure 24. Dans la limite de ce que la faible cristallinité permet d'extraire comme information, il semble que les différents lots de particules présentent la **même phase cristalline**. La majorité des composés synthétisés montrent des pics de Bragg très étalés, signe d'une faible cristallinité.

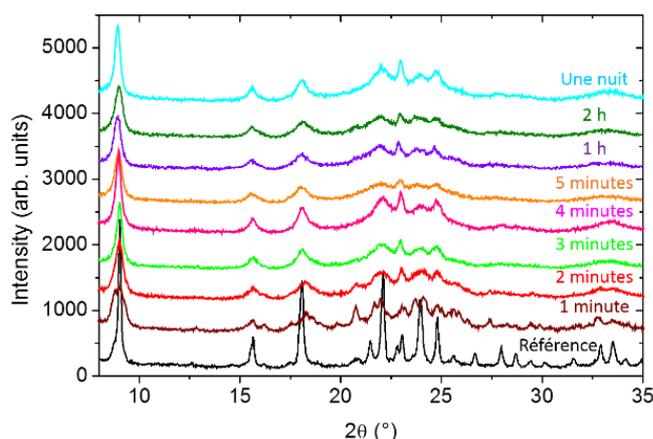


Figure 24: Diffractogrammes de rayons X sur poudre des lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ synthétisés à des temps de réaction différents : 1, 2, 3, 4 et 5 minutes ; 1 et 2 h ; une nuit ; en noir, diffractogramme de rayons X sur poudre de référence du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ (JFLM59)

Les mesures magnétiques en fonction de la température des lots de particules synthétisés avec des temps différents sont regroupées sur la Figure 25. Les caractéristiques des transitions de chaque lot sont présentes dans le Tableau 4.

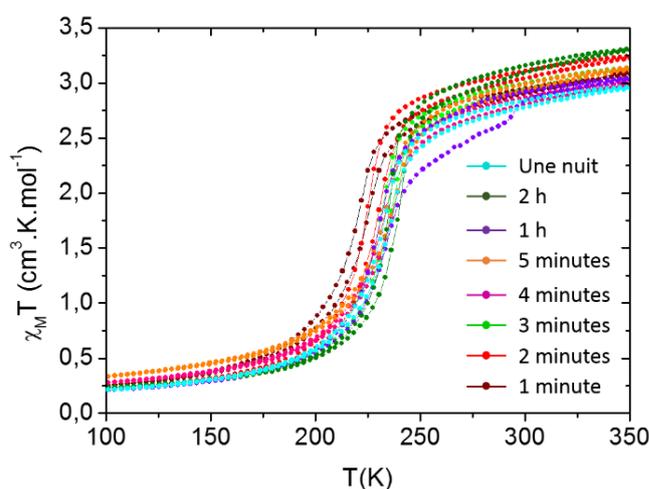


Figure 25: Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température des lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ synthétisés avec différents temps de réaction : 1, 2, 3, 4 et 5 minutes ; 1 et 2 h ; une nuit.

Temps de réaction	Taille des particules (nm)	$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)	Référence
1 minute	indéfinie	218 – 222	220	4	JFLM86
2 minutes	indéfinie	223 – 229	226	6	JFLM87
3 minutes	100	230 – 234	232	4	JFLM75
4 minutes	100	231 – 235	233	4	JFLM80
5 minutes	300	231 – 235	233	4	JFLM68
1 h	600	233 – 239	236	6	JFLM73
2 h	600	234 – 240	237	6	JFLM76
Une nuit	800	229 – 235	232	6	JFLM84

Tableau 4 : Temps de réaction et caractéristiques de la TS, des lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ synthétisés en faisant varier le temps de réaction à température ambiante, déduites des mesures magnétiques

De façon générale, les **propriétés de commutation** des différents lots de particules sont **similaires** : les transitions sont graduelles et décrivent une hystérèse assez étroite entre 2 et 6 K. Les $T_{1/2}$ oscillent entre 220 K et 238 K. Ainsi, pour des temps de réaction courts de 1 et 2 minutes, les températures de transition sont centrées à 220 K et 226 K respectivement. Pour des temps de réaction plus longs, les températures de transition sont décalées vers des $T_{1/2}$ comprises entre 232 et 238 K.

En résumé de l'ensemble de ces caractérisations, à température ambiante, la variation de t_R a un réel impact sur la taille et la morphologie des particules mais ne modifie significativement ni les propriétés de transition, ni les propriétés structurales. Ainsi, lorsque t_R augmente, les particules passent d'une forme sphérique à une configuration type oursin et augmentent en taille.

III.3.1.3. Etude de l'influence de la température de réaction T_R sur les particules pour $t_R = 5$ minutes

Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur l'influence de la température de réaction, T_R , sur la taille et la morphologie des particules pour un temps de réaction fixe de 5 minutes. Nous avons fait varier la température de réaction sur une gamme [Ambiante ; 110 °C]. Les particules sont ici synthétisées dans les mêmes conditions de synthèse que précédemment à savoir une concentration en sel de fer à 2 mmol/1,6 g, 75 % de tensioactif NP9 et sous agitation magnétique. A partir de 50 °C, les synthèses sont effectuées à reflux et sous flux d'azote afin d'éviter l'oxydation du fer. En fin de réaction, les solutions sont placées dans un bain d'eau glacée afin de diminuer la température des solutions avant l'ajout d'éther diéthylique. De cette façon, l'arrêt de la réaction permet de comparer les particules obtenues avec le lot synthétisé à température ambiante.

III.3.1.3.a. Impact de la variation de T_R sur les morphologies et les tailles des particules

Les clichés MET des différents lots de particules sont regroupés sur la Figure 26.

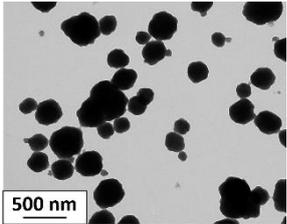
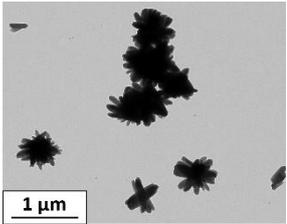
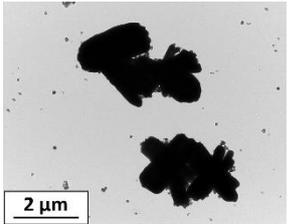
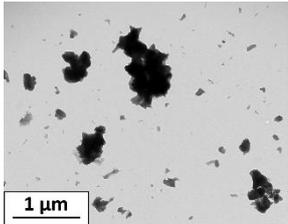
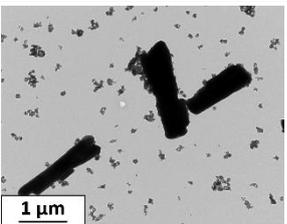
T_{Amb} (JFLM68)	50 °C (JFLM89)	80 °C (JFLM97)	100 °C (JFLM95)
			
Taille moyenne : 300 nm	Taille moyenne : 720 nm	Taille moyenne : 2200 et 70 nm	Taille moyenne : 550 et 80 nm
110 °C (JFLM104)			
			
Taille moyenne : 400 x 2600 et 75 nm			

Figure 26 : Clichés MET des différents lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à des températures de réaction différentes : T_{Amb} , 50 °C, 80 °C, 100 °C et 110 °C.

L'augmentation de la température de réaction semble avoir un impact notable sur les tailles et les morphologies des particules :

- Le lot obtenu à température ambiante présente des particules sphériques, bien définies avec une taille moyenne de 300 nm.
- Pour les réactions réalisées à 50 °C et 80 °C, la forme « oursin » est dominante avec l'apparition de bâtonnets isolés. Les tailles sont centrées à 720 nm pour les particules synthétisées à 50 °C et 2200 nm pour celles à 80 °C. Nous observons également la présence de nanoparticules de 70 nm à 80 °C.
- Les particules obtenues à 100 °C sont différentes, elles sont beaucoup plus polymorphes et semblent agrégées. De nombreuses nanoparticules de 80 nm sont également présentes.
- Enfin, le lot réalisé à 110 °C, présente des particules sous forme de bâtonnets de 400 nm de large et 2600 nm de long en moyenne (400 x 2600 nm) ainsi que des nanoparticules de 75 nm, en grande quantité.

La température joue donc un rôle important sur la taille et la morphologie des composés synthétisés. Les particules passent d'une forme sphérique à bâtonnet avec des morphologies intermédiaires de type oursin et agrégat. Nous observons également une augmentation de la taille des particules lorsque la température de réaction augmente, avec en parallèle l'apparition de nanoparticules en très grand nombre.

III.3.1.3.b. Influence de la température de réaction sur les propriétés structurales des particules

Les différents diffractogrammes de poudre des composés synthétisés à des températures différentes sont illustrés sur la figure suivante.

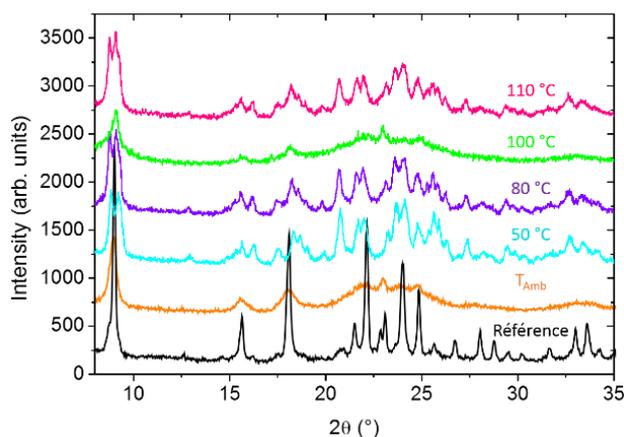


Figure 27 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à des températures de réaction différentes : T_{Amb} , 50 °C, 80 °C, 100 °C et 110 °C ; en noir, diffractogramme de rayons X sur poudre de référence du $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ (JFLM59)

Nous pouvons tout d'abord remarquer que les particules synthétisées à des températures de réaction de 50 °C, 80 °C et 110 °C sont les mieux cristallisées. Les différents lots semblent présenter une phase cristalline similaire, la variation de T_R n'apporte donc pas de modifications majeures.

En résumé de cette étude, **il semble difficile à ce stade de conclure sur l'impact de la température, des tailles et des morphologies sur les propriétés structurales des particules.** Par ailleurs, la morphologie des particules paraît différente selon le taux de cristallinité : les particules les moins cristallines sont sphériques ou sous forme d'amas et les particules sous forme d'oursins et de bâtonnets semblent mieux cristallisées.

III.3.1.3.c. Lien entre morphologies et propriétés magnétiques

Nous allons maintenant nous pencher sur l'impact de la température de réaction et des morphologies sur les propriétés magnétiques des composés. Les courbes obtenues par mesure magnétique des lots de particules sont regroupées sur la Figure 28. Les caractéristiques des transitions de spin de chaque lot sont présentes dans le Tableau 5.

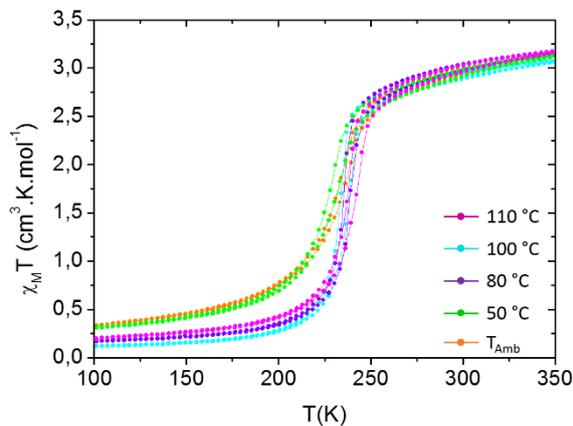


Figure 28 : Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour les lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à différentes températures de réaction : T_{Amb} , 50 °C, 80 °C, 100 °C et 110 °C.

Température de réaction	Taille des particules (nm)	$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)	Référence
T_{Amb}	300	231 – 235	233	4	JFLM68
50 °C	720	233 – 237	235	4	JFLM89
80 °C	2200 et 70	234 – 238	236	4	JFLM97
100 °C	550 et 80	228 – 232	230	4	JFLM95
110 °C	400 x 2600 et 75	237 – 241	239	4	JFLM104

Tableau 5 : Températures de réaction et caractéristiques de la TS, déduites des mesures magnétiques, des lots de particules synthétisés à différentes températures pour un temps de réaction de 5 minutes.

Les transitions sont très similaires pour l'ensemble des composés. Elles apparaissent à des températures voisines, $T_{1/2\downarrow}$ varie de 228 à 237 K et $T_{1/2\uparrow}$ est comprise entre 232 et 241 K, et décrivent des hystérèses très étroites de 4 K. Par ailleurs, deux types de courbes peuvent être mis en évidence : très graduelles pour les lots à T_{Amb} et 50 °C et légèrement abruptes pour les lots à 80 °C, 100 °C et 110 °C. **La température de réaction ne semble donc pas avoir d'effet notable sur les propriétés magnétiques.**

III.3.1.4. Etude globalisée de l'influence du temps et de la température de réaction

Nous avons étudié d'une part l'influence de t_R (de 1 à 5 min, 1h, 2h et une nuit) à T_R (T_{Amb}) fixe et d'autre part celle de T_R (T_{Amb} , 50 °C, 80 °C, 100 °C et 110 °C) à t_R (5 min) fixe. Nous avons ensuite complété l'étude en réalisant une véritable variation $t_R = f(T_R)$. Tous les résultats sont rassemblés sur la Figure 29 et commentés ci-après.

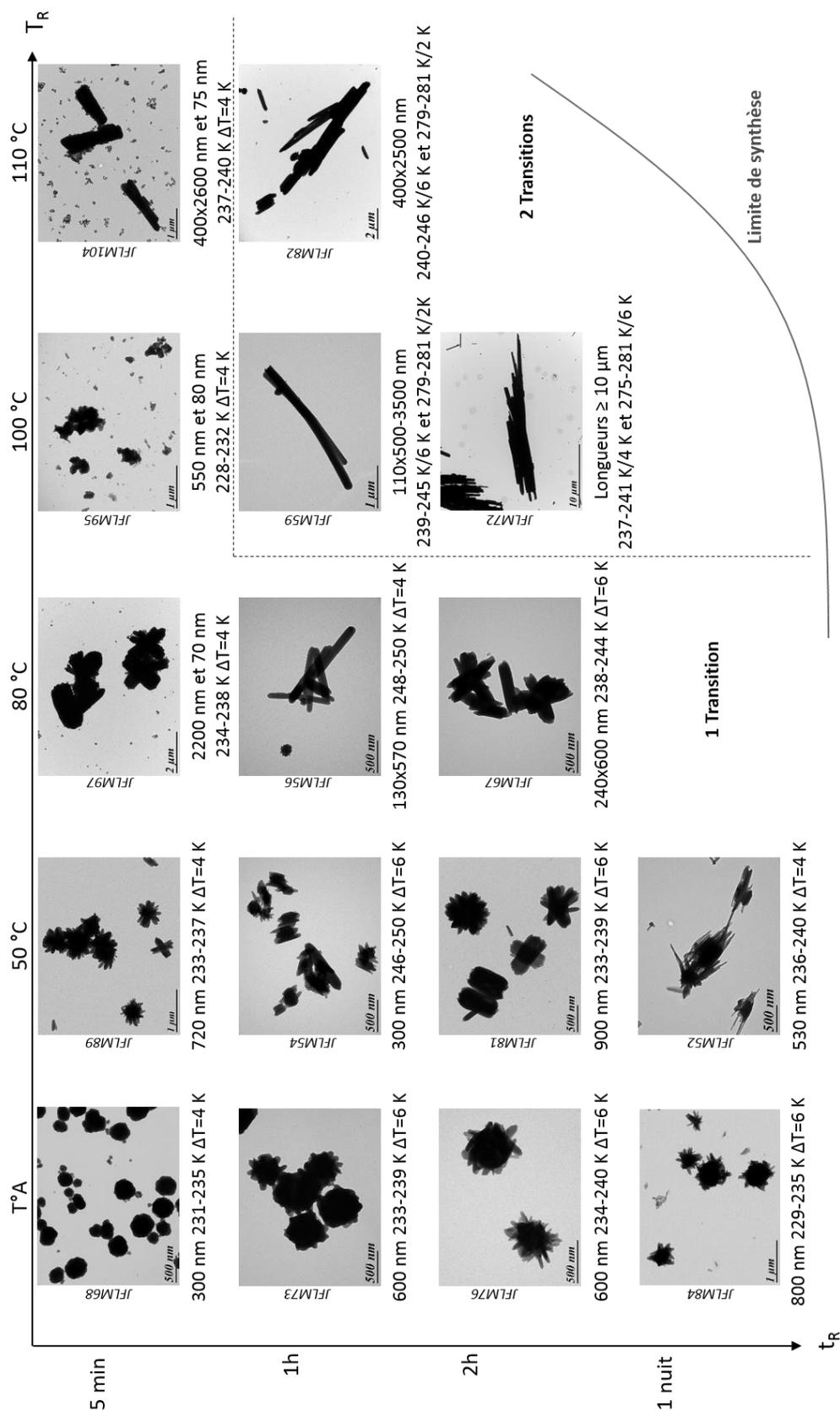


Figure 29 : Caractéristiques et propriétés des particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisées à des temps et des températures de réaction différents : clichés MET et taille des particules, caractéristiques des transitions de spin (températures et largeurs d'hystérèse) obtenues à partir des mesures magnétiques et référence des lots (verticalement).

III.3.1.4.a. Impacts de t_R et T_R sur la morphologie et la taille des particules

Les clichés MET regroupés sur la Figure 29 révèlent différentes morphologies :

- La première morphologie est la forme sphérique avec une taille moyenne de 300 nm. Cette forme est uniquement observée pour un temps de réaction court (5min) à T_{Amb} .
- La seconde est la forme « oursin » observée pour des synthèses à basses et moyennes températures (T_{Amb} , 50 °C et 80 °C). La taille moyenne de ces oursins varie entre 530 et 900 nm.
- La troisième regroupe les particules sous forme d'agrégats dont les tailles sont centrées sur 550 nm pour les gros agrégats et 80 nm pour les plus petits. Cette forme n'a été observée que pour les particules obtenues pour $t_R = 5$ min à 100 °C
- Enfin la quatrième morphologie est la forme bâtonnet qui apparaît pour les synthèses à plus hautes températures. Les largeurs des bâtonnets varient entre 110 et 400 nm et les longueurs entre 500 nm et 10 μ m.

En résumé, lorsque le temps est combiné à la température, les particules synthétisées adoptent diverses morphologies. Notons ainsi que plus t_R augmente, plus la taille des particules augmente.

III.3.1.4.b. Impacts de t_R et T_R sur les propriétés structurales des particules

Les diffractogrammes de poudre de certains des composés du tableau t_R/T_R sont regroupés sur la Figure 30.

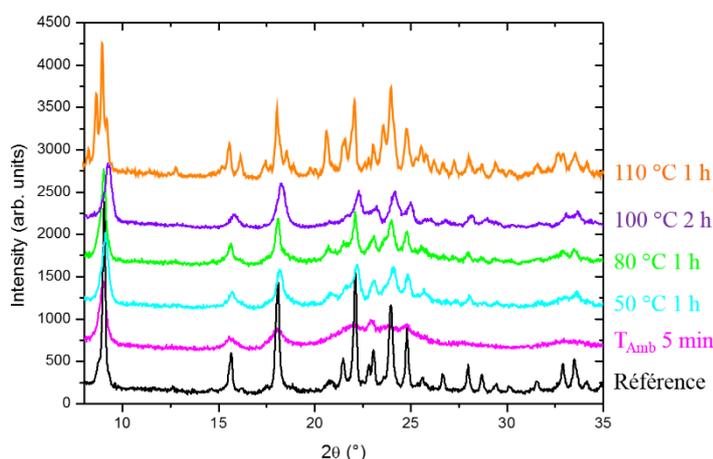


Figure 30 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés à des temps et des températures de réaction différents : T_{Amb} 5 minutes, 50 °C et 80 °C 1 h, 100 °C 2 h et 110 °C 1 h. Le diffractogramme de référence de ce composé est représenté en noir (JFLM59)

Les diffractogrammes de poudre apparaissent similaires quels que soient t_R et T_R . Cependant, certains lots à des t_R et T_R plus grands présentent des pics mieux définis et plus nombreux, signe d'une meilleure cristallinité. Nous pouvons noter que le lot synthétisé à 100 °C pendant 2 h présente un taux de cristallinité légèrement inférieur aux autres composés. **L'augmentation du temps et de la température de réaction semble améliorer la cristallinité des particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$.**

III.3.1.4.c. Impacts de t_R et T_R sur les propriétés de transition de spin

En ce qui concerne les propriétés de commutation, pour l'ensemble des composés nous obtenons deux types de transition, en une ou deux étapes, présentant des hystérèses étroites entre 2 et 6 K. Un exemple de chaque cas est représenté sur la Figure 31.

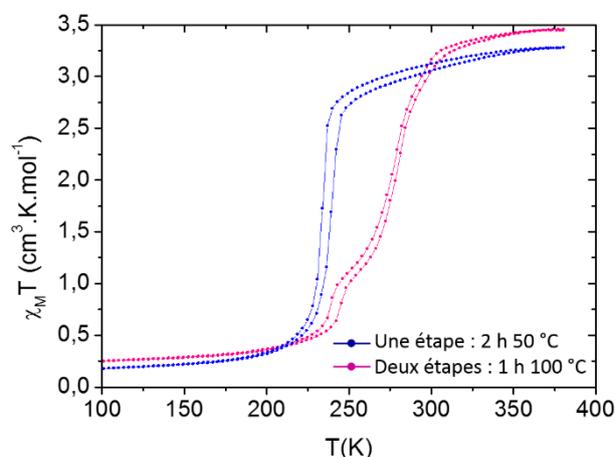


Figure 31 : Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour deux exemples de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ présentant des TS en une et deux étapes

Les transitions en une étape concernent la grande majorité des particules synthétisées qui sont sous formes de sphères, d'oursins et quelques-unes de type bâtonnet. Les températures de TS oscillent entre 228 K et 248 K pour les $T_{1/2\downarrow}$ et 232 K et 250 K pour les $T_{1/2\uparrow}$. Les particules présentant une transition en deux étapes sont des bâtonnets de 1 μm de long minimum. Pour la première transition à plus haute température, le $T_{1/2\downarrow}$ apparaît à 279 K et le $T_{1/2\uparrow}$ à 280 K. Concernant la seconde transition à plus basse température, le $T_{1/2\downarrow}$ se situe vers 240 K et le $T_{1/2\uparrow}$ vers 246 K. De ces courbes, nous pouvons en déduire que nous sommes en présence d'un mélange : 75 % de la première phase et 25 % de la seconde phase.

En règle générale, **la température et le temps de réaction ne semblent pas avoir d'effet majeur sur les caractéristiques de la transition de spin si ce n'est l'apparition d'une transition en deux étapes pour certains composés. L'origine de cette transition en deux étapes est connue et discutée ci-après.**

III.3.1.5. Conclusion partielle sur le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$

L'ensemble des résultats obtenus semble montrer que le protocole expérimental a une grande influence sur la taille et la morphologie des particules. Les propriétés physiques sont, quant à elles, beaucoup moins impactées par les modifications des conditions expérimentales. Cette situation apparaît donc favorable dans l'idée de contrôler les tailles sans affecter les propriétés.

III.3.1.5.a. Morphologies, tailles et propriétés des particules

Nous avons tous d'abord étudié trois paramètres expérimentaux dans l'optique d'optimiser la synthèse pour la formation de particules bien définies. Pour cela des essais préliminaires ont été réalisés

pour fixer les valeurs de la concentration **C** en sel de fer, le taux de tensioactif **τ** et enfin le mode d'agitation pour la suite de l'étude. Les paramètres **C** = 2 mmol/1,6 g, **τ** = 75 % et l'agitation magnétique ont été fixés pour l'ensemble des synthèses afin d'obtenir des particules homogènes en taille et en forme.

Deux études distinctes sur le temps de réaction **t_R** à température ambiante température de réaction **T_R** (à un temps de réaction fixe de 5 minutes) ont permis de mettre en évidence différentes morphologies. Nous nous sommes ensuite intéressés au couple **t_R/T_R**. Au vue de l'ensemble de ces données, il est maintenant possible **de contrôler la taille et la forme des particules en jouant sur la synergie entre ces deux paramètres**. Quatre morphologies ont été observées : sphériques, oursins, agrégats et bâtonnets. Globalement, nous avons remarqué une augmentation de la taille des particules avec l'augmentation de **t_R** et **T_R**. D'un point de vue des propriétés de commutation, les divers composés présentent une TS avec une hystérèse étroite vers 230 K et 240 K. Dans certains cas, nous avons observé des transitions en une ou deux étapes. **Les différentes morphologies ne semblent pas avoir d'impact réel sur les propriétés de transition de spin et sur les propriétés structurales des particules**.

III.3.1.5.b. Origine des transitions de spin en une et deux étapes

La transition en deux étapes peut être justifiée par un mélange de deux composés à transition de spin. Des études ont été menées sur les alliages moléculaires [29, 30]. La synthèse de ce type de composé se fait à partir de deux types de ligand triazole, l'objectif étant de modifier les propriétés de transition. Dans cette étude, cet alliage moléculaire est comparé au mélange mécanique de deux composés purs contenant chacun les ligands de l'alliage. Il a été montré que l'alliage moléculaire présentait une transition de spin unique tandis que le mélange mécanique possédait une transition en deux étapes représentant les températures de TS des deux composés purs. Dans le cas du composé [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂, il a été montré la coexistence de deux composés [25, 31-33]. En effet, parallèlement à ce travail de thèse, Arnaud Grosjean a étudié les structures cristallines présentes dans la poudre synthétisée [25]. Cette poudre est formée de deux composés : **[Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂** et **[Fe(NH₂trz)₃](BF₄)(SiF₆)_{0,5}**. Ce dernier est également constitué de chaînes polymériques linéaires de [Fe(NH₂trz)₃]²⁺ comme pour le composé [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ mais le contre-anion BF₄⁻ a été partiellement substitué par des anions SiF₆²⁻. Notons que cette observation a été aussi réalisée de façon contemporaine dans la thèse de A. Raillet [34]. A ce stade de l'étude, il nous est impossible de différencier, sur un diffractogramme de poudre, ces deux composés cristallographiquement très proches. Par ailleurs, d'un point de vue des propriétés de commutation, nous savons également que **la transition du [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ se produit à des températures plus basses vers 250 K et la transition du [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)(SiF₆)_{0,5} à des températures plus élevées vers 310 K**.

Les analyses chimiques systématiques des poudres synthétisées au cours de ce travail de thèse révèlent la présence de silicium. Quelques exemples de composés synthétisés et analysés par ICP (Inductively Coupled Plasma) et CHNS dans cette étude sont rassemblés dans le Tableau 6.

		% Fe	% B	% C	% H	% N	% Si
$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$	Théo.	11,59	4,49	14,96	2,51	34,89	0
T_{Amb} 5 min (JFLM68)	Exp.	11,24	5,10	15,10	2,79	33,30	0,27
50 °C 1 h (JFLM54)	Exp.	11,75	5,08	15,31	2,69	33,49	0,47
80 °C 1 h (JFLM56)	Exp.	11,05	4,71	15,18	2,74	33,47	0,44
100 °C 2 h (JFLM72)	Exp.	11,91	4,71	14,60	2,72	32,94	0,36
110 °C 1 h (JFLM82)	Exp.	11,79	4,97	14,88	2,76	33,65	0,25

Tableau 6 : Analyses ICP des lots de particules synthétisés à des temps et des températures de réaction différents. Les valeurs théoriques sont celles correspondant à la formule $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$

Nous pouvons remarquer la présence de silicium au sein de tous les composés présentés, à des proportions différentes, qui ne semblent pas liées aux conditions de synthèse. Le taux de silicium présent dans le matériau $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ n'est pas constant d'un lot à un autre et n'est donc pas maîtrisable. Ce silicium proviendrait soit d'une insertion de SiF_6^{2-} lors de la synthèse, soit du conditionnement de la poudre dans des piluliers en verre. En effet, les synthèses sont réalisées dans des ballons en verre. Aux hautes températures, nous constatons que la verrerie se fragilise, le ballon en verre s'est en effet brisé lors de la trempe dans un bain d'eau glacée. Cela laisse alors supposer que, lors de la réaction, du silicium provenant de la verrerie s'est inséré dans la structure des particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$. Les anions BF_4^- ont la capacité de se dissocier en acide fluorhydrique qui peut réagir avec les ballons en verre (SiO_2) afin de former des anions SiF_6^{2-} . Au cours de notre étude, nous avons obtenu trois composés possédant des transitions en deux étapes. Deux d'entre eux, synthétisés à 100 °C pendant 1 h et 2 h de réaction et le dernier, synthétisé à 110 °C pendant 1 h. Leurs températures de transition sont relativement proches des températures observées dans la thèse d'Arnaud Grosjean. Les particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ obtenues au cours de ces essais pourraient donc être un mélange de matériaux dont l'un posséderait du silicium dans sa structure cristalline. L'exploitation des résultats des analyses centésimales reste néanmoins assez délicate. Les analyses ont en effet été réalisées plusieurs mois après la synthèse. Le stockage dans des piluliers en verre a pu favoriser l'insertion de la SiF_6^{2-} au sein de la structure des composés et fausser les valeurs des analyses.

Nous avons ensuite vérifié l'hypothèse de la réaction de BF_4^- avec la silice contenue dans le verre. Pour cela, nous avons réalisé des synthèses en utilisant non pas un ballon en verre mais un ballon en téflon. Pour cet essai, le mélange réactionnel est chauffé à 100 °C durant 1 h. Les particules obtenues sont ensuite caractérisées par microscopie électronique en transmission (Figure 32).

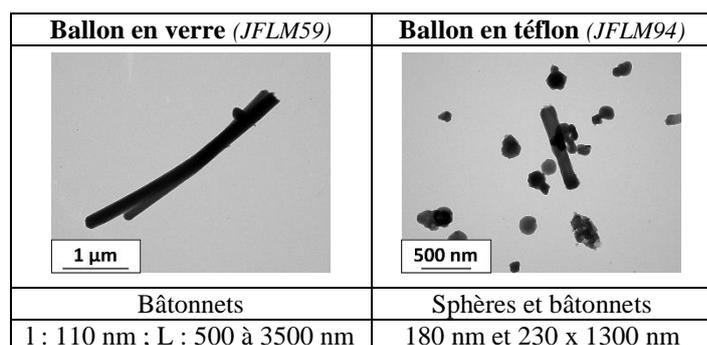


Figure 32 : Clichés MET des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ obtenus avec un ballon en verre et un ballon en téflon.

Les clichés MET montrent que les particules obtenues avec un ballon en verre ont une morphologie de type bâtonnet. La synthèse avec le ballon en téflon a donné des particules en majorité sphériques et également quelques bâtonnets. Le ballon en verre et donc la présence de silicium semble favoriser la croissance des particules dans une direction et donc l'apparition de particules sous forme de bâtonnets. Les propriétés structurales et magnétiques sont représentées sur la Figure 33.

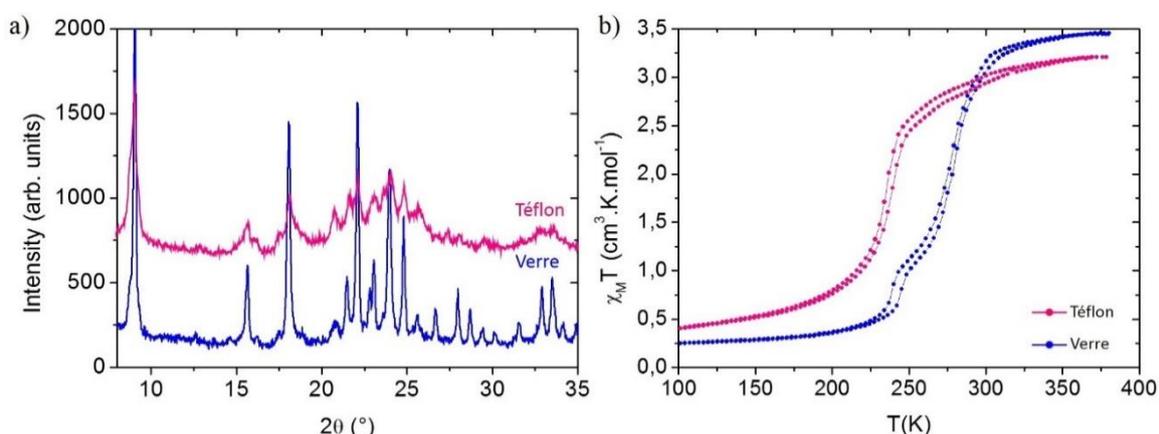


Figure 33 : (a) Diffractogrammes de rayons X sur poudre ; (b) Suivis du produit $\chi_M T$ en fonction de la température des lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés avec un ballon en verre ou en téflon

Les diffractogrammes de poudre des deux composés concordent : les phases cristallines des particules obtenues à l'aide des ballons en verre et en téflon sont très proches. Par ailleurs, notons que les propriétés magnétiques divergent. La transition en deux étapes disparaît lorsque nous utilisons un ballon en téflon, signe que la présence de silicium impacte les propriétés de commutation des particules par l'apparition d'une TS en deux étapes.

III.3.1.5.c. Dégradation des particules dans le temps

Les poudres de $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ obtenues ont été stockées dans des piluliers en verre à l'abri de la lumière. Nous avons réalisé des clichés MET d'un même lot à des périodes différentes : juste après la synthèse et un an après, représentés sur la Figure 34.

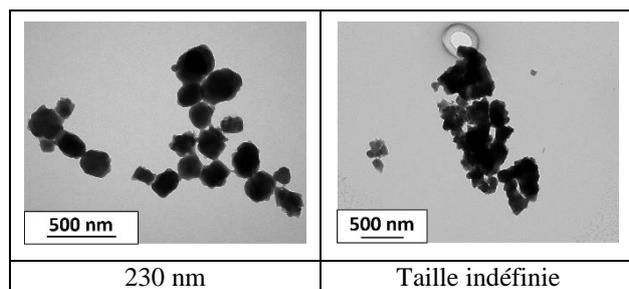


Figure 34 : Clichés MET d'un même lot de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisé à $C = 2 \text{ mmol/l}$, 1,6 g, 75 % Tergitol NP9, T_{Amb} , 5 minutes de réaction et sous agitation magnétique. Le cliché de gauche a été pris après la synthèse et celui de droite, un an après (Ref. interne : JFLM31)

Les clichés révèlent une modification de la morphologie des particules plusieurs mois après la synthèse. Après la synthèse, les particules étaient bien sphériques tandis qu'un an après, elles sont de forme indéfinie. Les particules se sont agrégées en amas polymorphes. Le conditionnement de la poudre dans des piluliers en verre semble être la cause de cette dégradation morphologique des particules. En effet, nous savons maintenant que le verre réagit avec le contre-ion BF_4^- pour donner le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)(SiF_6)_{0,5}$. A l'avenir, il serait donc plus judicieux de stocker les poudres dans des piluliers en plastique.

III.3.1.5.d. Etude de reproductibilité des synthèses à température ambiante : variation des tailles et des formes des particules

Par souci de contrôle, nous avons voulu vérifier la reproductibilité des résultats obtenus pour le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$. De nombreuses synthèses ont été réalisées dans les mêmes conditions : à température ambiante pour un temps de réaction de 5 minutes, une concentration en sel de fer à 2 mmol/l, 1,6 g, 75 % de tensioactif Tergitol NP9 et sous agitation magnétique. Les clichés MET de quatre de ces lots sont regroupés sur la Figure 35.

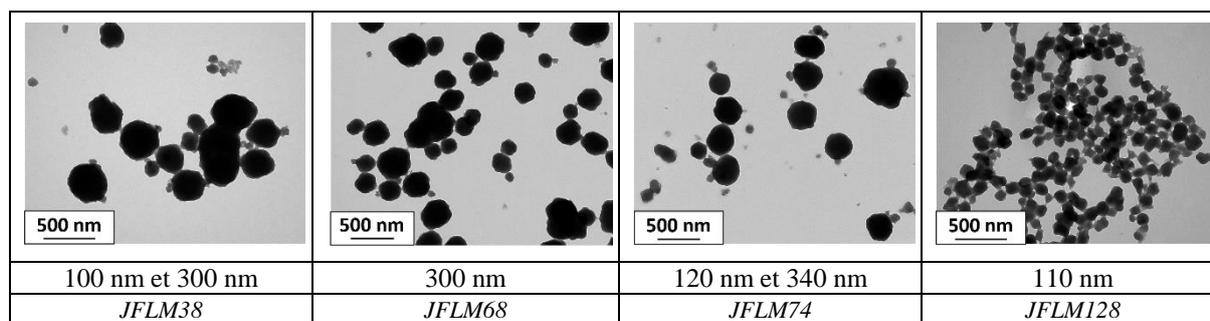


Figure 35 : Clichés MET des différents lots de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ synthétisés dans des conditions expérimentales similaires : $C = 2 \text{ mmol/l}$, 1,6 g, 75 % Tergitol NP9, T_{Amb} , 5 minutes de réaction, sous agitation magnétique

Dans l'ensemble, les particules obtenues sont bien sphériques, polydisperses mais présentent **des tailles moyennes assez différentes**. En effet, les tailles moyennes sont comprises entre 100 nm et 340 nm. Pour deux des quatre lots, nous pouvons noter également la présence d'une deuxième population de particules plus petites. Les propriétés optiques des quatre lots sont rassemblées sur la Figure 36. Les caractéristiques des transitions de spin des quatre lots sont présentes dans le Tableau 7.

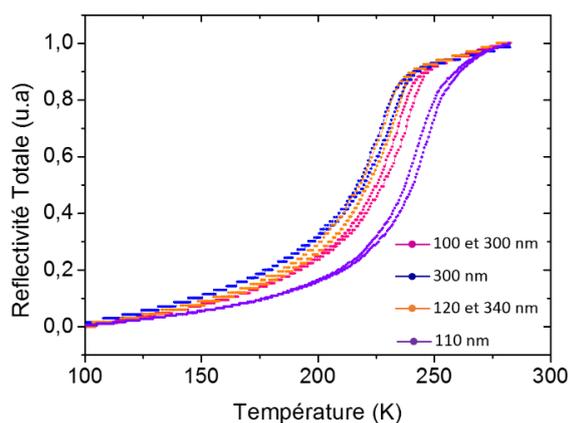


Figure 36 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ synthétisés dans des conditions expérimentales similaires : $C = 2 \text{ mmol/l}$, $1,6 \text{ g}$, 75% Tergitol NP9, T_{Amb} , 5 minutes de réaction, sous agitation magnétique

	100 et 300 nm (JFLM38)	300 nm (JFLM68)	120 et 340 nm (JFLM74)	110 nm (JFLM128)
$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	227 – 228	220 – 222	221 – 225	240 – 244
$T_{1/2}$ (K)	227,5	221	223	242
ΔT (K)	2	2	4	4

Tableau 7 : Températures de réaction et caractéristiques de la TS, déduites des mesures de réflectivité, des lots de particules synthétisés dans des conditions de synthèses similaires : $C = 2 \text{ mmol/l}$, $1,6 \text{ g}$, 75% Tergitol NP9, T_{Amb} , 5 minutes de réaction, sous agitation magnétique

Les transitions de spin sont graduelles avec une hystérèse très étroite pour l'ensemble des cas. Les températures de transition varient entre 220 K et 240 K pour $T_{1/2\downarrow}$ et 222 K et 244 K pour $T_{1/2\uparrow}$. **Ce large domaine de $T_{1/2}$ observé pour les différents lots peut être expliqué par la variabilité des tailles de particules. Les synthèses de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ sont donc assez délicates et peu reproductibles.**

Le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ appartient à la famille des $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_x$ qui est connue pour posséder de nombreux problèmes d'hydratation et de déshydratation susceptibles de se produire à hautes températures et de se confondre avec la transition de spin. **Ces différences observées précédemment pourraient donc être également expliquées par un taux d'hydratation différents selon les composés.**

En conclusion de cette étude, le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ semble au final être un composé très difficile à utiliser dans une démarche de rationalisation en raison des différentes particularités (hydratation, présence de SiF_6^{2-} ...). Cependant, nous pouvons désormais contrôler, en première approche, la taille des particules avec le couple t_R/T_R . Nous nous sommes ensuite intéressés à un autre composé beaucoup plus stable de la famille des à base de Fe(II) et de ligand triazole : $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

III.3.2. Particules à base de 4H-1,2,4-triazole : [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)

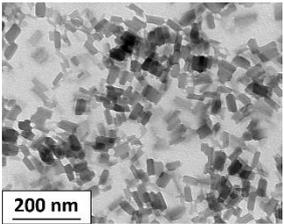
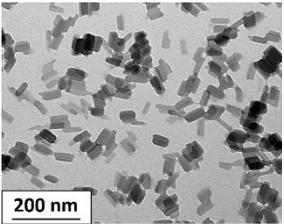
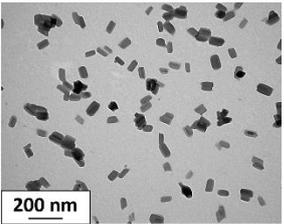
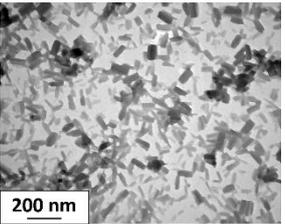
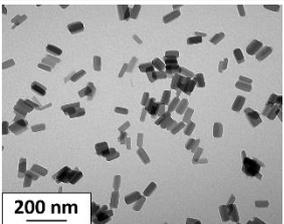
Dans cette partie, nous allons nous intéresser au composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Il présente une TS très abrupte au-dessus de la température ambiante avec une large hystérèse de 30 à 40 K. L'étude menée ici est similaire à celle du composé [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂, à savoir la variation de certains paramètres de synthèse dans l'optique de contrôler la taille et la morphologie des particules. La concentration en réactif et le taux de tensioactif sont fixés à $C = 2$ mmol/1,6 g et $\tau = 75$ %. De plus, l'agitation magnétique est employée dans l'ensemble des synthèses. Seuls t_R et T_R seront modifiés. Tous les lots sont systématiquement caractérisés d'un point de vue microscopique, structural et magnétique. Pour les essais réalisés à des températures supérieures à l'ambiante, les synthèses sont effectuées avec un montage à reflux et sous azote afin d'éviter tout problème d'oxydation du fer. Une fois la synthèse terminée, le ballon contenant le milieu réactionnel est placé dans un bain d'eau glacée afin de refroidir la solution avant l'ajout d'éther diéthylique et de stopper la réaction.

III.3.2.1. Etude de l'influence du temps de réaction t_R à température ambiante sur les particules

Le premier paramètre exploité est le temps de réaction. Des essais sont réalisés à 1, 2, 3, 4 et 5 minutes, puis 1 h, 2 h et une nuit. Nous allons étudier l'influence de ce paramètre sur la morphologie et la taille des particules. Pour cette étude, toutes les synthèses sont réalisées à température ambiante. La synthèse réalisée à un temps de réaction de 5 minutes est considérée comme la synthèse de référence.

III.3.2.1.a. Impact de la variation de t_R sur les morphologies et les tailles des particules

Les clichés MET des lots obtenus avec des synthèses réalisées à des temps courts (1, 2, 3, 4 et 5 minutes) sont regroupés sur la Figure 37.

1 minute (JFLM112)	2 minutes (JFLM113)	3 minutes (JFLM184)	4 minutes (JFLM242)
			
200 nm	200 nm	200 nm	200 nm
25 x 45 nm	25 x 50 nm	40 x 70 nm	33 x 70 nm
5 minutes (JFLM85)	<p>Figure 37 : Clichés MET des différents lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés à des temps de réaction de 1, 2, 3, 4 et 5 minutes. Les valeurs indiquées sous chaque cliché représentent les tailles moyennes des particules (largeur × longueur)</p>		
			
200 nm			
40 x 75 nm			

Quel que soit le temps de réaction appliqué, les particules sont sous forme de bâtonnet et sont monodisperses. Notons également que les tailles sont assez similaires et de quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, pour une réaction de 1 minute, la largeur des nanoparticules est de 25 nm en moyenne et la longueur, 45 nm. Pour le temps le plus élevé, 5 minutes, la largeur moyenne des nanoparticules est de 40 nm et la longueur de 75 nm. Aux temps intermédiaires, les tailles varient peu.

Les clichés MET des lots obtenus après 1 h, 2 h et une nuit de réaction sont regroupés sur la Figure 38. Le lot de référence à 5 minutes est également présent sur cette figure à titre comparatif. Dans tous les lots, les particules sont sous forme de bâtonnet : l'augmentation de t_R n'a pas modifié les morphologies. Des nanoparticules ont été obtenues (une des dimensions inférieure à 100 nm) avec des tailles relativement similaires. Notons cependant une très légère augmentation de la taille des particules pour le lot à 1 h de réaction : la longueur est de 110 nm en moyenne contrairement aux autres lots qui n'excèdent pas 85 nm.

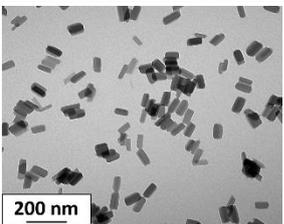
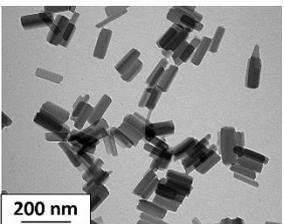
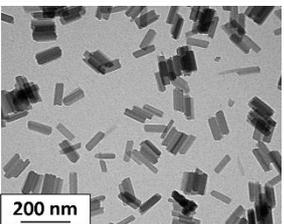
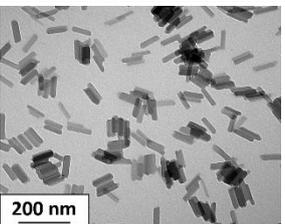
5 minutes (JFLM85)	1 h (JFLM91)	2 h (JFLM92)	Une nuit (JFLM88)
			
200 nm	200 nm	200 nm	200 nm
40 x 75 nm	35 x 110 nm	30 x 85 nm	25 x 80 nm

Figure 38 : Clichés MET des différents lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés à des temps de réaction de 5 minutes, 1 et 2 h et une nuit. Les valeurs indiquées sous chaque cliché représentent les tailles moyennes des particules (largeur × longueur)

En résumé de cette étude, les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisées à des temps de réaction différents, de une minute à une nuit, et à T_{Amb} présentent la même morphologie de type **bâtonnet**. Les tailles sont similaires et inférieures à la centaine de nanomètres. Dans l'ensemble, t_R n'a donc pas, ou très peu, d'influence sur la taille et la morphologie des particules.

III.3.2.1.b. Impact de t_R sur la structure cristalline des particules

Les propriétés structurales ont été réalisées pour chaque lot de particules. Les diffractogrammes de poudre des composés sont regroupés sur la Figure 39. A titre de comparaison, le diffractogramme de référence du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (Ref. interne : JFCE163) est également présent sur la Figure 39.

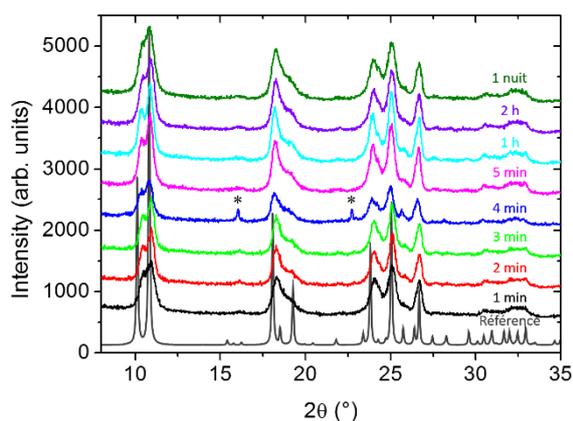


Figure 39 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés à des temps de réaction différents : 1, 2, 3, 4, 5 minutes, 1 h, 2 h et une nuit. Le diffractogramme de référence de ce composé est représenté en gris (JFCE163)

Nous pouvons constater que tous les composés synthétisés à des temps de réaction différents à T_{Amb} possèdent tous la même phase cristalline, identique à la phase du composé de référence. Les pics sont larges et peu nombreux. Notons que le diffractogramme du composé préparé à un temps de réaction de 4 minutes présente deux pics supplémentaires. Ces deux pics peuvent correspondre à la présence d'une impureté lors de la synthèse ou à une autre phase cristalline. **Globalement, le temps de réaction ne semble donc pas avoir d'influence notable sur la cristallinité des particules.**

III.3.2.1.c. Impact de t_R sur les propriétés de commutation des particules

Les propriétés magnétiques des différents lots sont rassemblées sur la Figure 40. Les caractéristiques des transitions de spin de chaque lot sont présentes dans le Tableau 8.

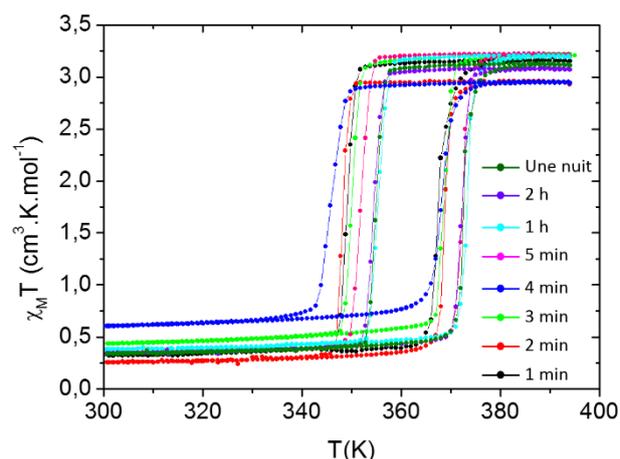


Figure 40 : Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température des lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés à des temps de réaction différents : 1, 2, 3, 4, 5 minutes, 1 h, 2 h et une nuit

Temps de réaction	Taille des particules (nm)	$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)	Référence
1 minute	25 x 45	349 – 367	358	18	JFLM112
2 minutes	25 x 50	348 – 368	358	20	JFLM113
3 minutes	40 x 70	350 – 368	359	18	JFLM184
4 minutes	33 x 70	346 – 368	357	22	JFLM242
5 minutes	40 x 75	352 – 372	362	20	JFLM85
1 h	35 x 110	355 – 373	364	18	JFLM91
2 h	30 x 85	354 – 372	363	18	JFLM92
Une nuit	25 x 80	355 – 372	363,5	17	JFLM88

Tableau 8 : Caractéristiques de la TS, déduites des mesures magnétiques, des lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés en faisant varier le temps de réaction à température ambiante

Les composés synthétisés à des temps de réaction différents présentent des caractéristiques de transition similaires. Les transitions sont abruptes et affichent une large hystérèse. Aux temps courts, inférieurs à 5 minutes, les $T_{1/2}$ sont centrées à 358 K et 359 K. A des temps de réaction de 5 minutes et plus, nous observons un très léger décalage des $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ de quelques kelvins vers les hautes températures. Les largeurs des hystérèses sont semblables et oscillent entre 17 K et 22 K.

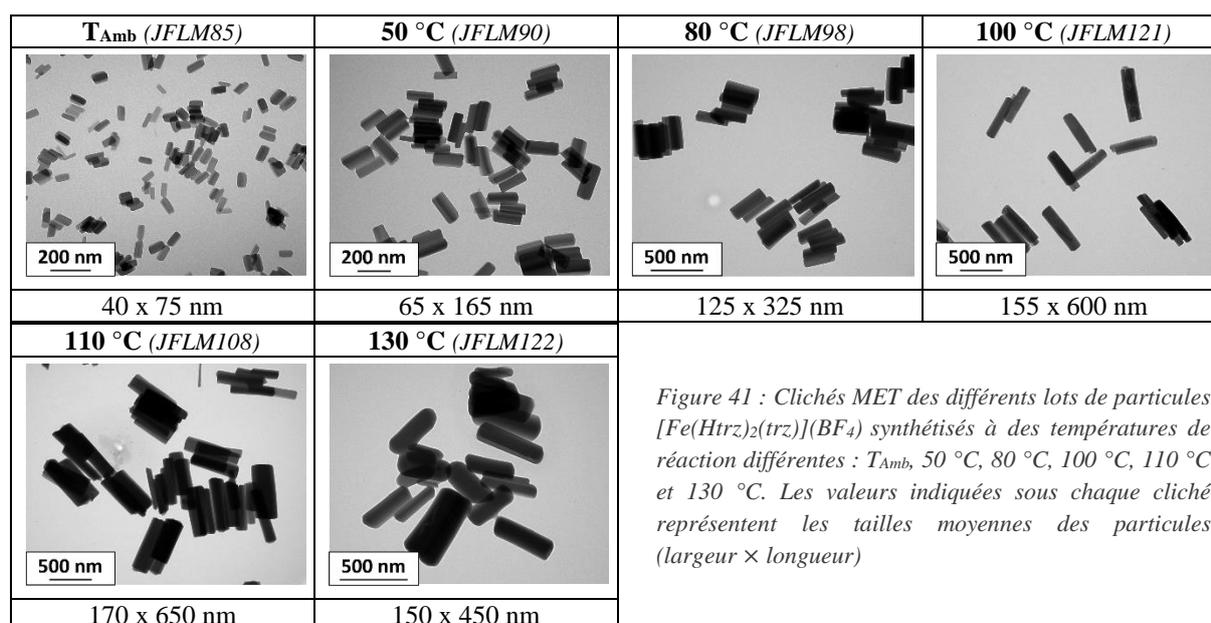
Au vu de ces résultats, **le temps de réaction ne modifie donc pas le caractère abrupt de la transition ni la largeur de l'hystérèse**. Notons seulement que lorsque le temps de réaction augmente, les transitions semblent se décaler légèrement vers les hautes températures.

III.3.2.2. Variation de T_R pour un temps fixe : contrôle de la taille des particules

Pour cette étude, le temps de réaction est fixé à 5 minutes et le paramètre modifié est la température de réaction. Nous avons testé différentes températures : T_{Amb} , 50 °C, 80 °C, 100 °C, 110 °C et enfin 130 °C.

III.3.2.2.a. Impact de la variation de T_R sur les morphologies et les tailles des particules

Les clichés MET des particules obtenues sont regroupés sur la Figure 41.



Les particules sont dans l'ensemble assez bien monodisperses et sous forme de bâtonnet. Nous observons par ailleurs une augmentation de la largeur et de la longueur des particules au fur et à mesure que la température s'élève. A température ambiante, les particules ont une taille moyenne de 40 nm pour la largeur et 75 nm pour la longueur. A 130 °C, la taille moyenne est de 150 x 450 nm. Notons cependant qu'à 130 °C, les particules sont de tailles inférieures à celles obtenues à 100 °C et 110 °C, respectivement égales à 155 x 600 nm et 170 x 650 nm.

En conclusion, à temps fixe (5 min), la température de réaction influe sur la taille des particules : plus T_R est élevée, plus la taille des particules augmente. La morphologie reste constante, les particules adoptent une forme type bâtonnet.

III.3.2.2.b Impact de T_R sur les propriétés structurales et magnétiques

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre des différents lots de particules sont regroupés sur la Figure 42. Les diffractogrammes sont semblables et présentent la même phase cristalline, celle-ci correspond à la phase de référence du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Dans l'ensemble, les pics sont fins et bien définis, preuve que les composés sont cristallins. Par ailleurs, les pics deviennent de plus en plus fins pour les composés synthétisés aux hautes températures, signe que la cristallinité s'améliore à mesure que la température de la réaction augmente.

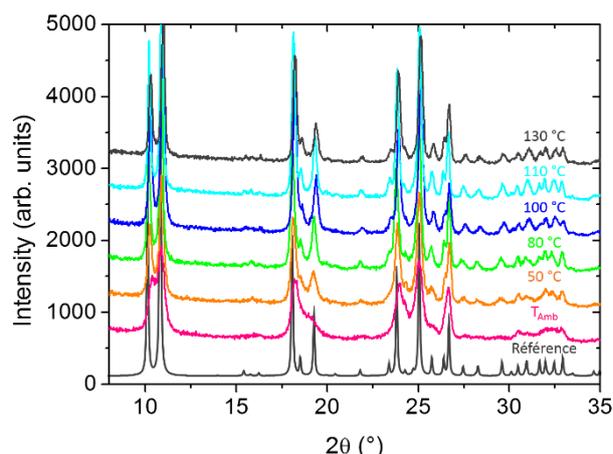


Figure 42 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés à des températures de réaction différentes : T_{Amb} , 50 °C, 80 °C, 100 °C, 110 °C et 130 °C. Le diffractogramme de référence de ce composé est représenté en gris (JFCE163)

Les propriétés magnétiques en fonction de la température des lots de particules synthétisés à des températures de réaction différentes sont regroupées sur la Figure 43. Les températures de transition déduites des courbes sont rassemblées dans le Tableau 9.

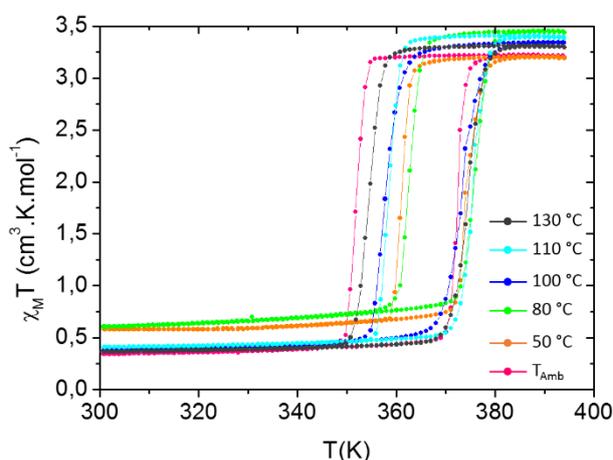


Figure 43 : Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température des lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés à différentes températures de réaction : T_{Amb} , 50 °C, 80 °C, 100 °C, 110 °C et 130 °C

Température de réaction	Taille des particules (nm)	$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)	Référence
T_{Amb}	40 x 75	352 – 372	362	20	JFLM85
50 °C	65 x 165	361 – 374	367,5	13	JFLM90
80 °C	125 x 325	362 – 376	369	14	JFLM98
100 °C	155 x 600	357 – 373	365	16	JFLM121
110 °C	170 x 650	358 – 375	366,5	17	JFLM108
130 °C	150 x 450	354 – 374	364	20	JFLM122

Tableau 9 : Caractéristiques de la TS, déduites des mesures magnétiques, des lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés en faisant varier la température de réaction pendant un temps de réaction de 5 minutes.

Les transitions de spin sont semblables d'un composé à un autre : elles sont très abruptes avec une large hystérèse. Les $T_{1/2\downarrow}$ oscillent entre 352 K et 362 K et les $T_{1/2\uparrow}$ entre 372 K et 376 K. Les $T_{1/2\uparrow}$ sont relativement fixes, par contre les $T_{1/2\downarrow}$ ont tendance à fluctuer faisant ainsi varier les largeurs d'hystérèse entre 13 K et 20 K. Deux courbes se distinguent des autres : les composés synthétisés à 50 °C et 80 °C pour lesquelles les valeurs de $\chi_M T$ à 300 K sont légèrement supérieures. Ceci peut être dû aux résidus HS présents dans l'état BS du composé. Les largeurs des hystérèses fluctuent entre 13 K et 20 K. Ces variations de température de TS ne semblent pas liées aux variations de T_R ou à la taille des particules.

En résumé, **l'augmentation de T_R améliore la cristallinité des composés et ne modifie pas de façon notable les propriétés magnétiques.**

III.3.2.3. Impacts de la synergie t_R/T_R sur les particules et leurs propriétés

A l'instar de l'étude précédente du [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂, nous nous sommes intéressés au couple de paramètres t_R/T_R pour le composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) en réalisant une étude variationnelle complète de t_R et de T_R. Pour cela nous avons testé des temps de réaction compris entre 5 minutes et une nuit de réaction et diverses températures s'échelonnant de T_{Amb} à 130 °C. Les différents résultats sont rassemblés sur la Figure 44 et commentés ci-après.

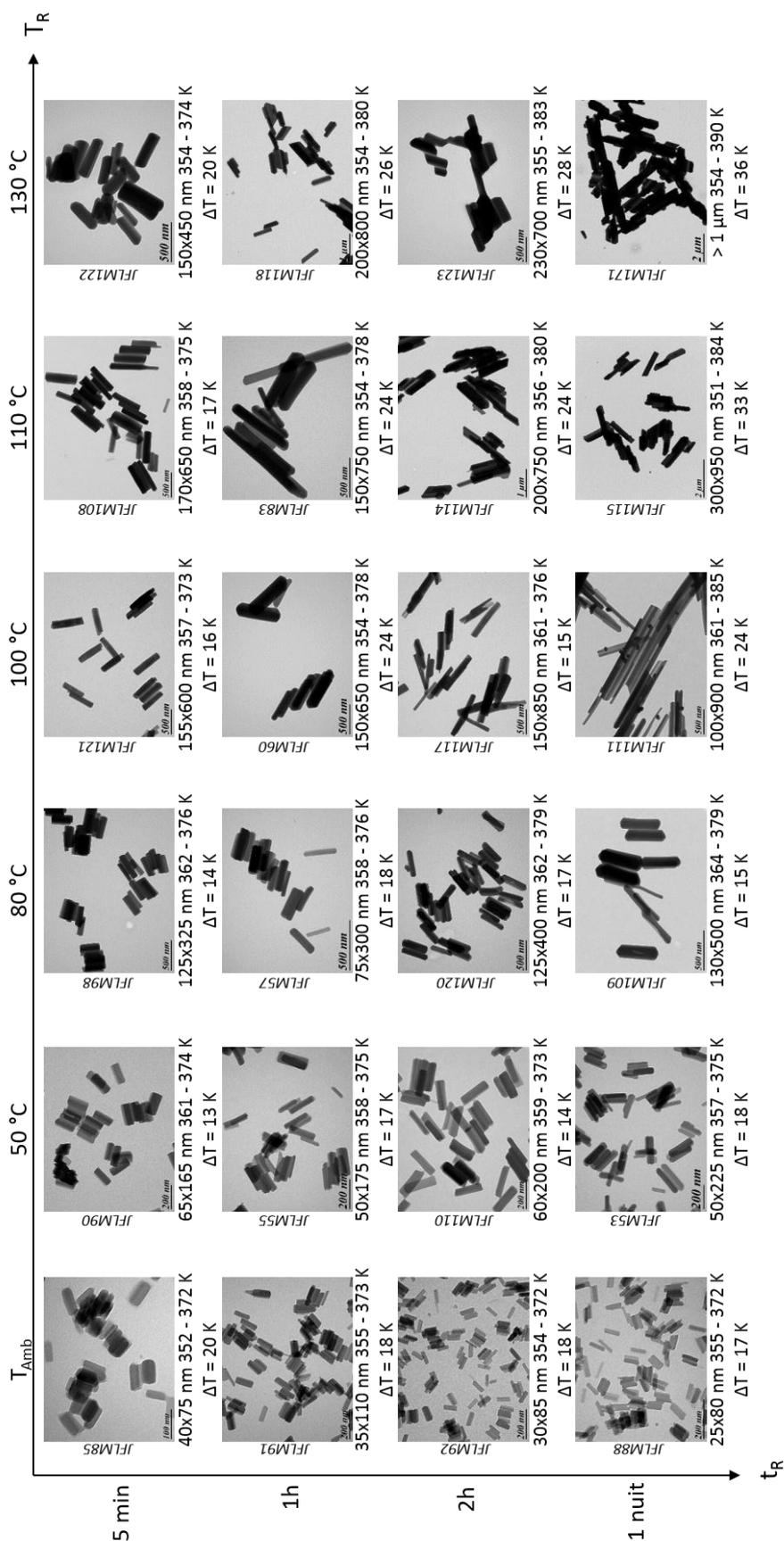


Figure 44 : Caractéristiques et propriétés des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisées à des temps et des températures de réaction différents : clichés MET, taille des particules, caractéristiques des transitions de spin (températures et largeur d'hystérèse) obtenues à partir des mesures magnétiques et référence des lots (verticalement).

Au vu de ces résultats, de nombreuses observations peuvent être faites :

- Les particules adoptent toutes la même forme type **bâtonnet** quels que soient t_R et T_R . Nous pouvons, en outre, observer des bâtonnets à bouts pointus (par exemple le lot *JFLM109*) et des bouts plats (par exemple le lot *JFLM121*). A t_R et T_R élevés, les particules semblent cassées et il est difficile d'estimer leur taille. Cela correspond probablement à une sous-catégorie de morphologie.
- Les tailles sont modifiées. Nous remarquons qu'à T_R fixe une augmentation de t_R ne semble pas ou peu modifier la taille des particules. Par contre, lorsque t_R est fixe, l'augmentation de T_R provoque une augmentation de la taille des particules. Si nous regardons maintenant l'ensemble du tableau temps/température, nous observons que **les tailles moyennes des particules augmentent avec le temps et la température de réaction.**

Les diffractogrammes de poudre de certains des composés du tableau t_R/T_R sont regroupés sur la Figure 45.

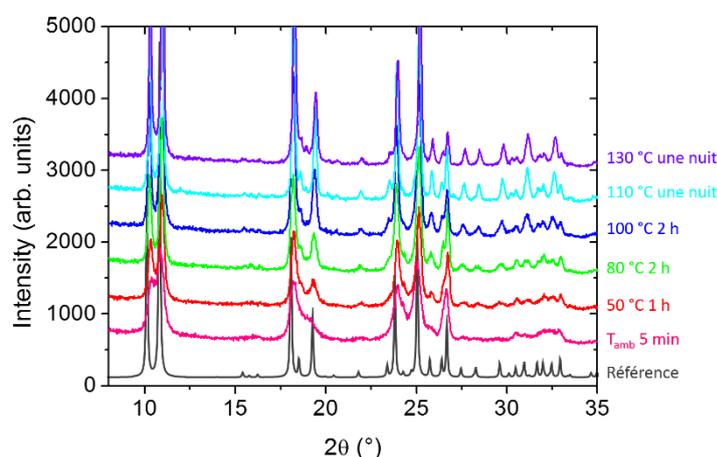


Figure 45 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés à des temps et des températures de réaction différents : 5 min/ T_{Amb} , 1 h/50 °C, 2 h/80 °C, 2 h/100 °C, une nuit/110 °C et une nuit/130 °C. Le diffractogramme de référence de ce composé est représenté en gris (JFCE163)

Les quelques exemples de diffractogrammes de poudre rassemblés sur la Figure 45 sont ceux des lots obtenus en augmentant à la fois t_R et T_R . Tout d'abord, pour l'ensemble des lots synthétisés, nous remarquons la présence d'une seule phase qui correspond à la phase cristalline de référence du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Ce matériau ne présente donc pas de polymorphisme structural. Nous remarquons également que **l'augmentation de T_R améliore l'état cristallin des composés**. Concernant l'influence de t_R , nous constatons que l'augmentation du temps de réaction n'améliore pas la cristallinité des composés.

Quelques exemples de courbes de $\chi_{MT} = f(T)$ des lots de particules sont regroupés sur la Figure 46. Les températures de transition déduites de ces courbes sont rassemblées dans le Tableau 10.

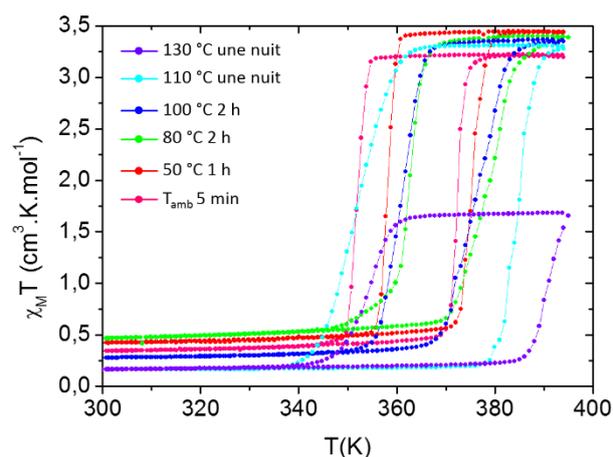


Figure 46 : Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température des lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés à des temps et des températures de réaction différents : 5 min/ T_{Amb} , 1 h/50 °C, 2 h/80 °C, 2 h/100 °C, une nuit/110 °C et une nuit/130 °C

T_R	t_R	Taille des particules (nm)	$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)	Référence
T_{Amb}	5 min	40 x 75	352 – 372	362	20	JFLM85
50 °C	1 h	50 x 175	358 – 375	366,5	17	JFLM55
80 °C	2 h	125 x 400	362 – 379	370,5	17	JFLM120
100 °C	2 h	150 x 850	361 – 376	368,5	15	JFLM117
110 °C	Une nuit	300 x 950	351 – 384	367,5	33	JFLM115
130 °C	Une nuit	> 1 μm	354 – 390	372	36	JFLM171

Tableau 10 : Températures de réaction et caractéristiques de la TS, déduites des mesures magnétiques, des lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés à des températures et des temps de réaction différents

De façon générale, les TS de ces différents lots de particules sont semblables, c'est-à-dire abruptes avec une large hystérèse. Un très léger décalage des températures de transition vers les hautes températures peut être également observé. Les composés synthétisés à 110 °C et 130 °C montrent cependant une hystérèse un peu plus large que les autres et celui à 130 °C se distingue par une valeur de son état HS nettement inférieure à 3,5 $cm^3.K.mol^{-1}$. Deux hypothèses pourraient expliquer ce comportement différent : soit le composé transite à une température supérieure à 400 K, soit une partie du Fe^{2+} est remplacée par de Fe^{3+} . Deux expériences permettraient de trancher ces deux hypothèses. La première concerne le magnétomètre à SQUID utilisé pour les mesures. L'appareil ne permet pas une augmentation de la température au-delà de 400 K, nous serions donc dans le cas de figure d'une limite d'instrumentation. La seconde concerne la spectroscopie Mössbauer qui permet de distinguer le Fe^{2+} du Fe^{3+} . Concernant l'ensemble des lots rapportés sur la Figure 44, nous observons des ΔT compris entre 13 K et 36 K : la largeur de l'hystérèse a tendance à s'élargir légèrement lorsque t_R et T_R augmentent. Les $T_{1/2\downarrow}$ oscillent entre 352 K et 364 K et les $T_{1/2\uparrow}$ entre 372 K et 390 K. Dans l'ensemble, les propriétés magnétiques restent très peu impactées par les conditions de synthèse.

En résumé de cette étude sur l'influence de t_R et T_R , les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ présentent des morphologies similaires sous forme de bâtonnet quels que soient les paramètres de synthèse. La taille, quant à elle, est gérée par la synergie temps/température de réaction : plus le temps et la température de réaction augmentent, plus la taille moyenne des particules augmente. Les largeurs de particules oscillent entre 25 nm et 300 nm et les longueurs entre 75 nm et plus d'1 μm . L'étude

structurale révèle la présence d'une seule phase cristalline quelles que soient les conditions de synthèse. De plus, l'augmentation de T_R tend à améliorer la cristallinité des composés tandis que l'augmentation de t_R ne semble pas avoir d'influence notable. Les propriétés magnétiques sont similaires pour l'ensemble des composés, les transitions sont très abruptes avec une large hystérèse. Nous observons tout de même une augmentation de la largeur de l'hystérèse ainsi qu'un décalage des $T_{1/2\uparrow}$ vers les hautes températures pour des temps et des températures élevées. Nous remarquons cependant un comportement différent pour les composés synthétisés à 110 °C et 130 °C avec une augmentation de la largeur de l'hystérèse et une transition incomplète pour le lot à 130 °C. Ce lot est constitué de particules avec des tailles proches et/ou supérieures au micromètre. La taille micrométrique pourrait alors être la dimension critique. Il est cependant difficile de conclure avec si peu de données.

La synergie du couple t_R/T_R a un réel impact sur la taille des particules. Les propriétés de commutation et structurales restant constantes, dans une certaine limite, il est donc possible d'offrir une gamme de taille définie de [25 nm – 1 μ m], pour la longueur, sans altération des propriétés.

III.3.2.4. Etude sur la taille des particules, la taille des domaines cohérents et la couleur des poudres

Les tailles des particules (longueur et largeur) mentionnées jusqu'à présent proviennent d'une mesure manuelle à partir des clichés MET. Avec les analyses de diffraction de rayons X sur poudre, nous avons accès à la taille des domaines cohérents présents au sein des particules, une particule étant composée d'une multitude de cristallites. Les différentes poudres sont représentées sur la Figure 47.

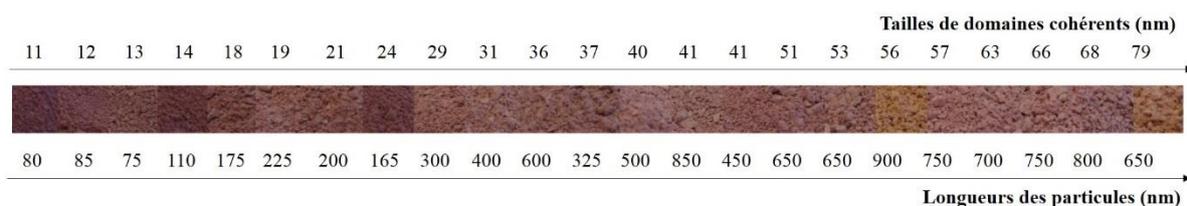


Figure 47 : Photographies des poudres de particules du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ classées en fonction de la longueur des particules et des tailles équivalentes des domaines cohérents (nm)

Au vu de ces résultats, nous pouvons noter que **lorsque la taille des particules augmente, la taille des domaines cohérents augmente également**. Dans sa thèse, Thibaut Forestier a cherché à comprendre le lien entre la taille des particules et la taille des domaines cristallographiques avec les propriétés magnétiques du composé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$. En fonction des différentes tailles de particules obtenues, il a observé une variation du nombre moyen de domaine cohérent par particule de 1 à 10^5 . Une différence de coopérativité avait été observée dans ce cas pour des valeurs supérieures à 10^3 [23, 27]. Nous avons calculé, pour l'ensemble des lots présents sur la Figure 47, le nombre moyen de domaine cohérent par particules. Ce nombre moyen est accessible par le rapport L^3/D^3 , L^3 étant le volume d'une particule et

D³ le volume d'un domaine cohérent. Le calcul rend compte d'une approximation sphérique pour les particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). La valeur moyenne calculée montre une variation comprise entre 1 et 10³.

Nous avons ensuite rapproché ces valeurs des couleurs des poudres. Les photographies ont été prises dans les mêmes conditions de lumière avec un appareil numérique classique. Ainsi, **les poudres constituées de particules de petites tailles paraissent beaucoup plus foncées que celles avec des particules plus grandes**. Il est en effet connu que la taille des particules a une influence sur la diffusion de la lumière, expliquant ainsi ce camaïeu de rose. Certaines photographies des poudres sont de couleur jaune, cela vient d'une légère oxydation du fer mais également de la lumière au moment de la prise de la photographie. La réalisation de mesures chromatiques pourrait, par ailleurs, affiner ces résultats.

III.3.2.5. Conclusion partielle sur le composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)

En conclusion de cette étude sur le composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄), nous constatons que ce matériau est relativement **stable**, les particules adoptent la morphologie bâtonnet quelles que soit les conditions de synthèse. **Notons également que la variation des paramètres expérimentaux t_R et T_R impacte peu ou pas les propriétés de TS et les propriétés structurales des particules mais que l'augmentation du couple t_R/T_R favorise significativement l'augmentation de la taille des particules**. Ainsi, au travers ces différents essais et résultats, nous avons un **véritable contrôle sur les tailles de particules et pouvons proposer un design rationnel des particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)**.

Chapitre III.4. Discussion et conclusions sur la synthèse micellaire des matériaux $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Au cours de cette étude, nous avons joué sur deux paramètres de synthèse afin de modifier la taille et la morphologie des particules et de contrôler et rationaliser la synthèse des particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Nous allons, dans ce dernier chapitre, discuter et conclure sur les différents résultats acquis lors de ce travail.

III.4.1. Bilan de l'influence du temps et de la température de réaction sur la morphologie des particules

La Figure 48 regroupe les différentes formes et tailles obtenues pour les composés $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

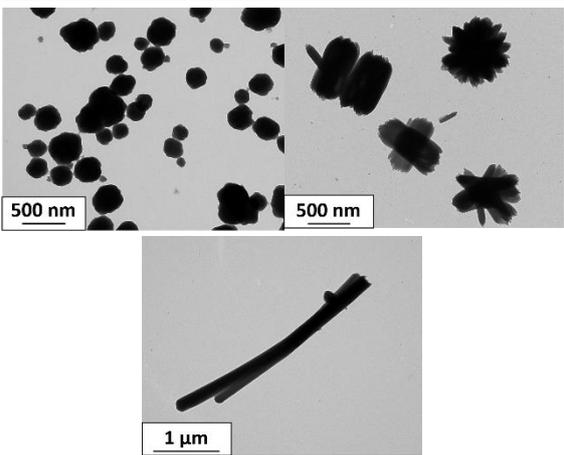
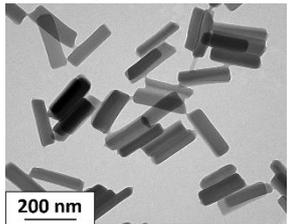
Composé	$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$	$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$
Clichés MET		
Morphologie	Sphères ; Oursins ; Bâtonnets	Bâtonnets
Taille (nm) Particules mesurables	Sphères : 200 Oursins : 300 à 2200 Bâtonnets : largeur 130 à 400 et longueur 500 à 2500	Largeur : 25 à 300 Longueur : 75 nm à 1 µm
Particularités	Mélange de phases cristallines et présence de silicium au sein de sa structure	Lorsque (t_R , T_R) augmente, la taille des particules augmente

Figure 48 : Tableau récapitulatif des différentes morphologies et tailles de particules obtenues pour les composés $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Pour les deux composés, un schéma récapitulatif de l'influence des paramètres de synthèse sur les tailles et les morphologies des particules est représenté sur la Figure 49.

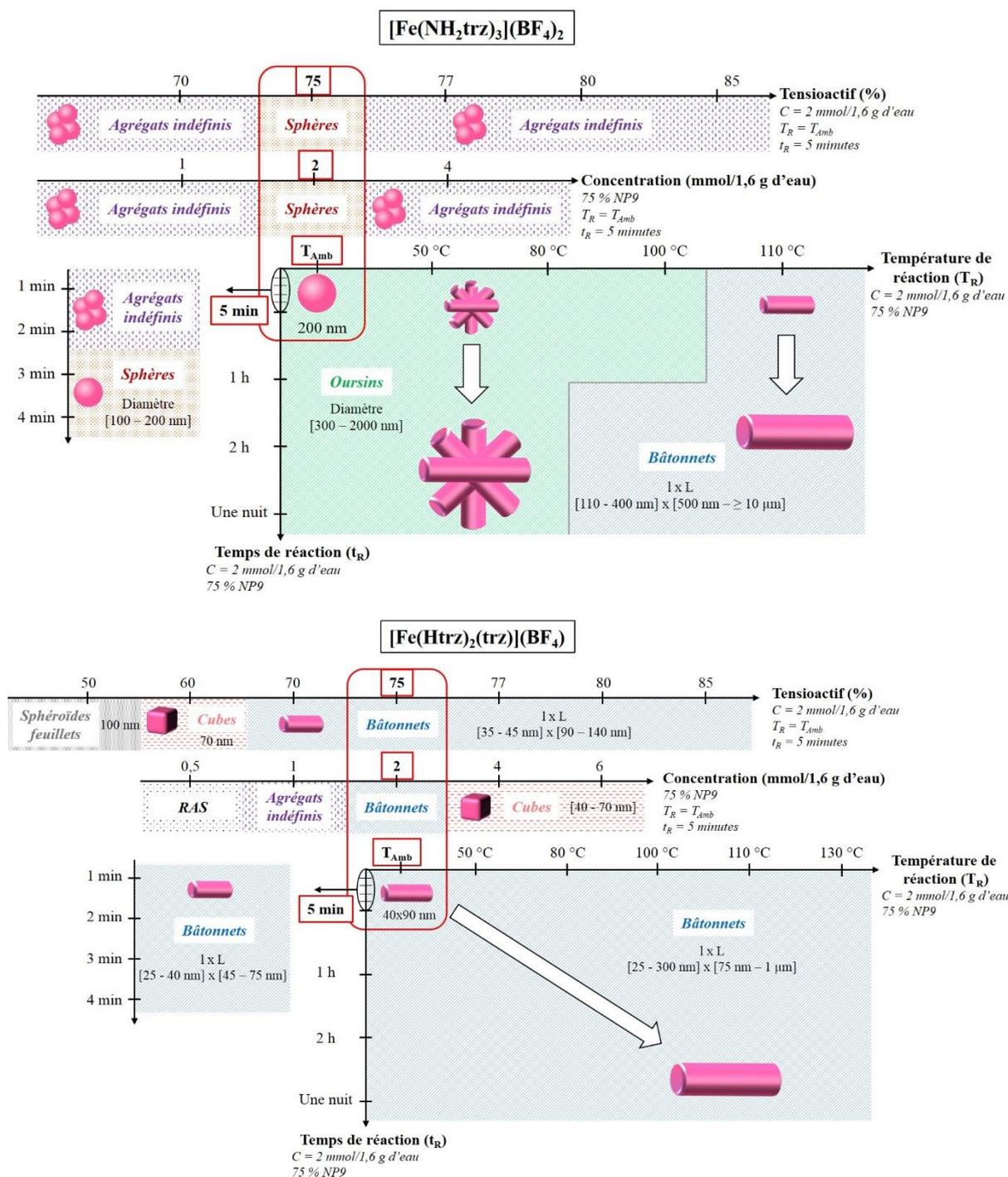


Figure 49 : Schémas récapitulatifs de l'influence des différents paramètres de synthèse sur la taille et la morphologie des particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Les particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ adoptent des morphologies différentes selon t_R et T_R . Des particules sphériques sont obtenues à T_{Amb} pour un temps de réaction court de 5 minutes. Lorsque t_R augmente à température ambiante, nous observons des particules sous la forme d'oursin. Cette morphologie est également retrouvée à 50°C pour tous les temps étudiés. L'augmentation de T_R favorise ensuite l'apparition de particules de forme anisotrope : des bâtonnets, dont la taille augmente lorsque le temps de réaction augmente. Les particules du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, quant à elles, adoptent la forme

de bâtonnet quelles que soient les conditions de synthèse. De par leur structure polymérique linéaire, ces composés sont prédestinés à croître de manière anisotrope lors de la synthèse, la direction de croissance correspondant à l'orientation des chaînes au sein des matériaux. La morphologie type bâtonnet est la forme thermodynamique la plus stable.

III.4.2. Hypothèses de croissance des particules

La croissance des particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ semble être de même nature. La Figure 50 représente des particules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ de morphologies différentes.

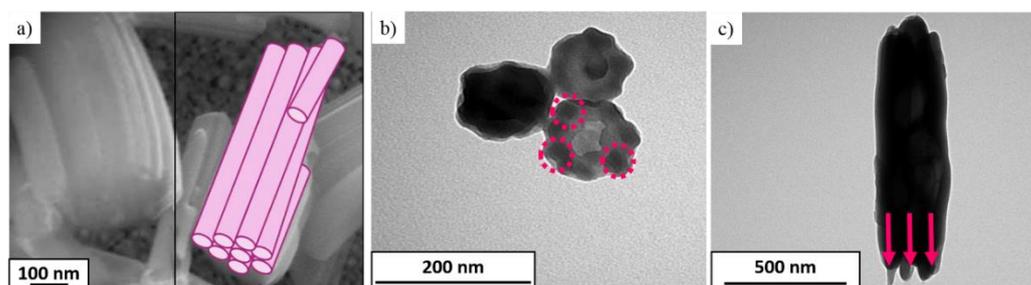


Figure 50 : a) Cliché MEB de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ [24] ; b et c) Clichés MET de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ de morphologie sphérique et bâtonnet

Au cours de sa thèse, Céline Etrillard a observé au microscope électronique à balayage des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Le cliché MEB de ces particules, représenté sur la Figure 50a, suggère que ces particules semblent être constituées en réalité d'une multitude de nanoparticules de forme cylindrique. Une observation similaire a été faite sur le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$. Les particules sphériques obtenues à température ambiante, Figure 50b, sont d'aspect grumeleux et apparaissent comme un agrégat de nanoparticules sphériques (ronds en pointillés roses sur le cliché MET). Sur la Figure 50c, nous observons un bâtonnet $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ qui semble également être composé de plusieurs bâtonnets (flèches roses sur le cliché MET). Une hypothèse de croissance des particules a alors été émise.

La Figure 51 représente l'hypothèse de croissance des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

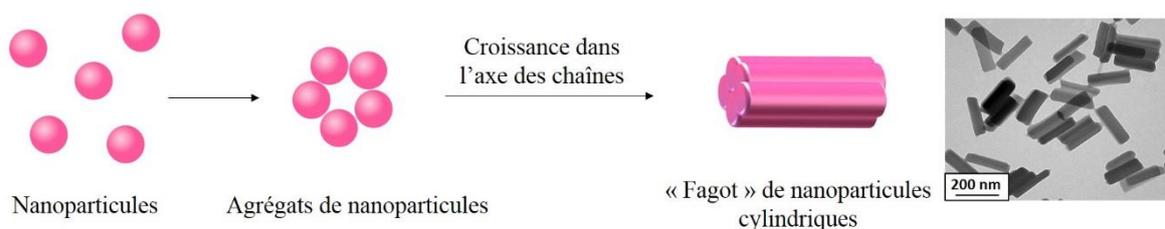


Figure 51 : Schéma de l'hypothèse de croissance des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

En se basant sur les observations des clichés MEB et MET, nous avons émis l'idée que les particules visualisées étaient constituées d'une multitude de nanoparticules cylindriques. Lors de la synthèse,

des germes plus ou moins sphériques se formeraient et s'agrégeraient ensuite pour former des amas de nanoparticules lors du processus d'échange micellaire. Avec l'augmentation du temps de réaction, les chaînes polymériques linéaires croîtraient dans une direction formant ainsi des particules cylindriques.

La seconde hypothèse concerne la croissance des particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ (Figure 52).

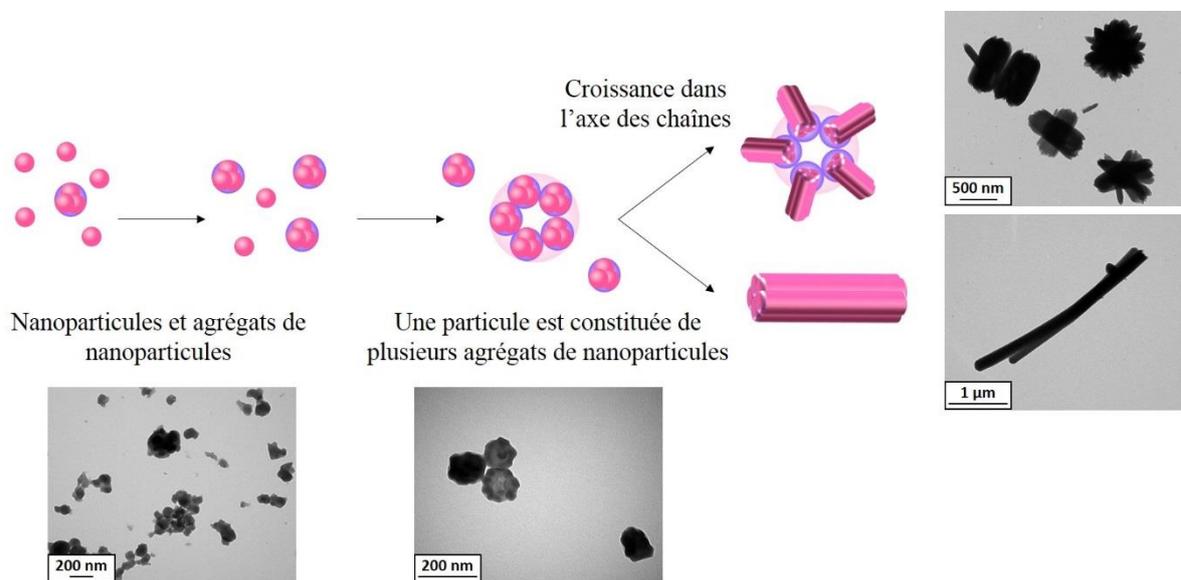


Figure 52 : Schéma de l'hypothèse de croissance des particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$.

Dans un premier temps, lors de l'échange micellaire, des particules ou germes sphériques se formeraient puis s'agrégeraient de façon à former des agrégats de nanoparticules. Lorsque le temps de synthèse augmente, **ces agrégats de nanoparticules vont se lier entre eux pour former des particules**. Ces particules vont alors adopter deux types de morphologie qui vont dépendre de la température et du temps de réaction. **Les chaînes cristallines vont croître dans une direction et des particules sous forme d'oursin ou de bâtonnet vont être obtenues**. Ces particules type **oursin**, visualisées au MEB (Figure 53), sont en fait des **amas de bâtonnets**.

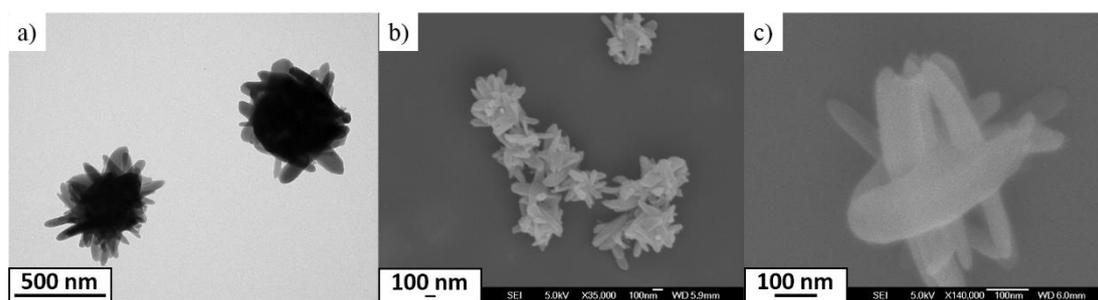


Figure 53 : Clichés MET (a) et MEB (b et c) de particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ sous forme d'oursin

La première étape dans la formation de particules est la nucléation : elle correspond à la formation de la phase condensée initiale. S'ensuit alors l'étape de croissance des particules qui peut se dérouler de diverses manières. La première est une **croissance par diffusion du soluté vers la surface**

des particules. Dans le modèle de LaMer, souvent utilisé pour la compréhension des phases de nucléation et de croissance [2], l'étape de croissance ne se produit qu'une fois la nucléation achevée. Mais cette approche n'est pas applicable pour tous les matériaux. Il a été montré que ces deux phases pouvaient se produire de façon simultanée lors de la synthèse. Les particules finales sont de la même taille : les plus petites particules grossissent beaucoup plus rapidement que les grosses particules. La seconde est une **croissance par agrégation**. Les germes et les nanoparticules peuvent s'agréger entre eux afin de former des particules de plus grandes tailles en fin de synthèse [35].

Si nous supposons que les particules formées sont des nanocristaux, nous pouvons suggérer un **état aggloméré**. L'agglomération correspond à l'unification de cristaux primaires qui vont se sédimenter entre eux *via* des ponts cristallins, afin de former des particules cristallines de plus grande taille. Il est à noter que l'agglomération se différencie de la floculation et de l'agrégation par la nature des forces de liaison. En effet, dans le cas de la floculation et de l'agrégation, les liaisons inter-particules sont plus faibles (forces de Van der Waals ou hydrophobes). Il existe deux types d'agglomération [36]:

- L'agglomération primaire qui correspond à une croissance anormale des cristaux sous formes de dendrites, de macles ou de polycristaux sans symétrie. Des nucléi peuvent se former en surface de particules.
- Des agglomérats peuvent se former à partir de particules isolées déjà formées qui vont se rencontrer et se souder les unes aux autres : c'est l'agglomération secondaire.

Dans notre cas, il est difficile de dire si nous sommes dans le cadre d'une agglomération ou d'une agrégation. Cependant, **le principe de l'agglomération secondaire pourrait correspondre aux deux modes de croissance des particules.**

Les particules [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ et [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) synthétisées au cours de cette partie présentent une polydispersité en taille. Pour le composé à base de ligand aminotriazole, nous avons également noté que pour les synthèses à température ambiante, les particules de type oursin augmentent en taille lorsque le temps de réaction augmente. Ceci peut s'expliquer par **le phénomène de mûrissement d'Ostwald**. Lors d'une synthèse, des cristaux ou des particules de tailles différentes peuvent être obtenus. Les éléments les plus petits vont avoir tendance à se redissoudre au profit des grosses particules. Le soluté alors généré va être récupéré par les gros cristaux ou particules. En fin de synthèse, les cristaux ou particules vont présenter des tailles similaires [36].

Un autre point important, concernant le tensioactif, pourrait éventuellement expliquer les différences de tailles observées lors des variations de **t_R** et **T_R**. Lorsqu'une solution micellaire de tensioactif non-ionique est chauffée et dépasse une certaine température appelé **point trouble**, un phénomène de déshydratation partielle de la chaîne hydrophile des tensioactifs a lieu provoquant ainsi une rupture des liaisons hydrogène entre les molécules amphiphiles et l'eau [37]. Le tensioactif est alors moins soluble dans l'eau et une **séparation de phase** réversible est observée, donnant alors deux phases

en équilibre : la première, très concentrée en tensioactifs, appelée coacervat, et la deuxième faiblement concentrée en tensioactif se rapproche de la valeur de la CMC [38]. Dans le cas du Tergitol NP9, le point trouble est situé vers 54 °C. Les températures testées pour l'ensemble des synthèses dépassent largement ce point trouble. **La démixion du système pourrait donc favoriser l'agrégation ou l'agglomération des particules et conduire à la formation d'objets de plus grande taille.**

En résumé, ces deux hypothèses de croissance de particules sont similaires. Le mécanisme réel semble plus difficile à comprendre. De nombreux paramètres sont à prendre en compte dans la formation des particules. A l'heure actuelle, nous ne sommes pas capables de comprendre avec exactitude le procédé de croissance.

III.4.3. Corrélation entre les tailles des particules et leurs propriétés magnétiques

Le composé $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ présente une transition généralement très graduelle avec une hystérèse très étroite de quelques kelvins. Les tailles et les morphologies des particules varient selon les paramètres de synthèses modifiés. Deux types de transition de spin ont été observés pour ce composé au cours de cette étude : des transitions en une étape et des transitions en deux étapes. L'ensemble des transitions en une étape en fonction de la taille moyenne des particules sont représentées sur la Figure 54.

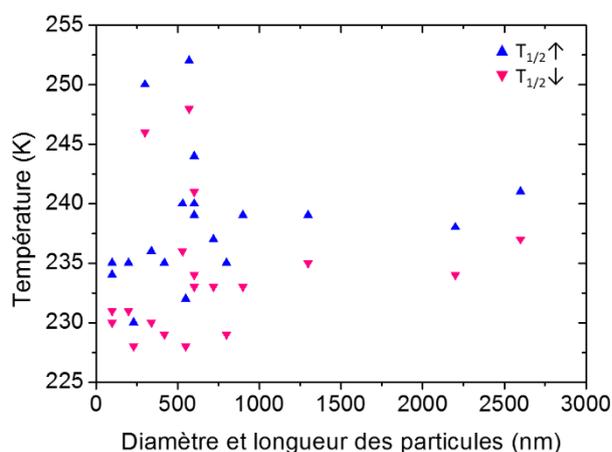


Figure 54 : Températures de transition $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$ en fonction de la taille (longueur ou diamètre) des particules $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$

Aucune tendance ne semble réellement se dessiner. Les températures de la Figure 54 correspondent à des particules sphériques, sous forme d'oursin ou cylindriques. **La taille et la morphologie des particules ne semblent pas avoir d'impact notable sur les températures de transition.** Nous observons deux lots de particules présentant des $T_{1/2\uparrow}$ proches de 250 K. Ces particules possèdent des morphologies différentes : des oursins pour l'un et des bâtonnets pour l'autre. Leurs synthèses se sont déroulées dans les mêmes conditions et avec les mêmes concentrations en réactifs mais le premier lot est obtenu à une température de 50 °C pendant un temps de réaction de 1 h et le second à 80 °C pendant 1 h également. **La morphologie n'a donc pas d'effet majeur sur les températures de**

transition. Ces deux lots de particules proches de 250 K pourraient provenir d'approximations lors du suivi du protocole expérimental ou d'une mauvaise calibration lors des mesures magnétiques.

Le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ est beaucoup plus stable et constant que $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$. **Les transitions sont très abruptes avec une large hystérèse.** Nous avons observé des comportements semblables pour l'ensemble des lots étudiés, c'est-à-dire des transitions en une étape avec des $T_{1/2}\uparrow$ et $T_{1/2}\downarrow$ relativement homogènes. Les températures de transition en fonction de la taille des particules sont regroupées sur la Figure 55.

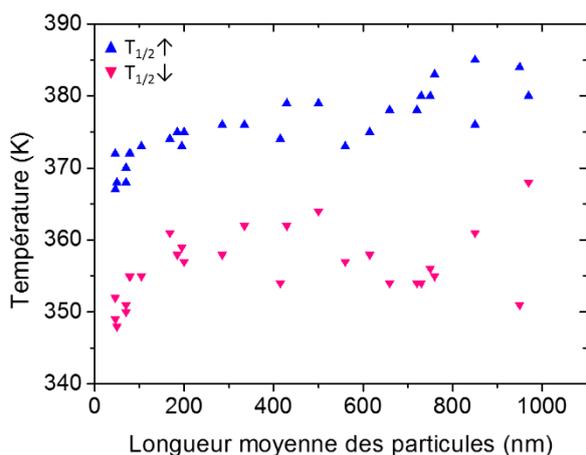


Figure 55 : Températures de transition $T_{1/2}\uparrow$ et $T_{1/2}\downarrow$ en fonction de la longueur des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Aucune tendance nette ne semble se dessiner. La longueur moyenne des particules n'influe pas ou très peu sur les propriétés magnétiques du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Il est à noter, que contrairement au précédent matériau, le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ ne présente pas de problème d'hydratation et de déshydratation car il ne possède pas, au sein même de sa structure cristalline, de molécules d'eau. La seule eau qui pourrait éventuellement être observée se trouverait sur la surface des particules. Le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ est étroitement liée à la méthode de synthèse et aux mesures des propriétés. Le contrôle de ces deux paramètres est un point essentiel pour la stabilité de ce matériau.

Dans la littérature, nous trouvons des résultats contradictoires sur l'influence de la taille des particules sur les propriétés de commutation. Pour confirmer nos observations, nous pouvons citer le récent travail de Mader et *Coll.* qui ont synthétisé le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ avec des tensioactifs éthoxylés neutres inhabituels tels que le KBE₃ et le KBE₄ en milieu décane/eau/éthanol. Dans cette étude, une variation du taux de surfactant conduit à la formation de nanoparticules de morphologies variées telles que des cubes ou des bâtonnets dont les propriétés de transition sont similaires au matériau macroscopique [39]. Des essais ont également été réalisés avec d'autres tensioactifs neutres comme le Triton X-100, des oxydes de trioctylphosphine TOPO, de l'alcool polyvinylique PVA ou encore du polyéthylène glycol PEG, donnant des particules de tailles et de morphologies variées [40, 41]. Les

matériaux synthétisés présentent alors des transitions de spin avec hystérèse à des températures proches de celles du matériau macroscopique.

En résumé, le composé [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ présente des propriétés magnétiques variées avec l'apparition de TS en deux étapes dans certains cas. Les origines de ce phénomène pourraient être un mélange de plusieurs composés dont l'un présentant une structure cristalline à base de silicium comme le matériau [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)(SiF₆)_{0,5} ou bien un degré d'hydratation différent selon les lots de particules. En ce qui concerne le composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄), il présente des propriétés magnétiques semblables quelles que soient les conditions de synthèse et les tailles des particules.

III.4.4. Conclusions

Le composé [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ semble beaucoup trop complexe à développer du fait de ses nombreuses caractéristiques structurales ou encore la présence de transitions en deux étapes liées à une incorporation du silicium au sein de sa structure. Pour la suite de ce travail de thèse sur le greffage (Partie V), ce composé ne sera donc pas retenu.

En revanche, **l'étude sur le composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) nous a permis de contrôler la taille des particules sur une gamme de [25 nm – 1 µm] et donc de réaliser un design rationnel de ce composé en jouant sur le couple (t_R, T_R), tout en conservant les propriétés de commutation et les propriétés structurales.** Cette capacité à offrir une large gamme de tailles sans modification des propriétés de transition de spin constitue une opportunité nouvelle dans le contexte de l'étude des matériaux à TS. Cette variabilité contrôlée de tailles de particules pourrait être utile pour, par exemple, tester les effets de longueurs dans des dispositifs, notamment dans des dispositifs de conduction électrique. Nous nous focaliserons donc sur le composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) pour les essais d'encapsulation et de greffage (Partie IV et V).

Bibliographie

1. C. Destree, J. B. Nagy, *Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions*, Adv. Colloid Interface Sci., **2006**, 123-126, 353-367
2. V. LaMer, R. H. Dinigar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*, J. Am. Chem. Soc., **1950**, 72, 4847-4848
3. M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas, *Chemical Reactions in Microemulsions: A Powerful Method to Obtain Ultrafine Particles*, J. Colloid Interface Sci., **1993**, 158, 446-451
4. A. R. Tao, S. Habas, P. Yang, *Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals*, Small, **2008**, 4, 310-325
5. C. -T. Dinh, T. -D. Nguyen, F. Kleitz, T. -O. Do, *Shape-Controlled Synthesis of Highly Crystalline Titania Nanocrystals*, ACS Nano, **2009**, 3, 3737-3743
6. Y. -W. Jun, Y. -Y. Jung, J. Cheon, *Architectural Control of Magnetic Semiconductor Nanocrystals*, J. Am. Chem. Soc., **2002**, 124, 615-619
7. L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J. -C. Micheau, A. Bousseksou, *A novel approach for fluorescent thermometry and thermal imaging purposes using spin crossover nanoparticles*, J. Mater. Chem., **2010**, 20, 5499-5503
8. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Matinez, P. Pardo-Ibáñez, *Bistable Spin-Crossover Nanoparticles Showing Magnetic Thermal Hysteresis near Room Temperature*, Adv. Mater., **2007**, 19, 1359-1361
9. M. P. Pileni, *The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals*, Nature Mater., **2003**, 2, 145-150
10. C. Tanford, *Micelle Shape and Size*, J. Phys. Chem., **1972**, 76, 3020-3024
11. A. K. Ganguli, A. Ganguly, S. Vaidya, *Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials*, Chem. Soc. Rev., **2010**, 39, 474-485
12. T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Reactions in micellar systems*, Angew. Chem. Int. Ed., **2005**, 44, 7174-7199
13. B. K. Paul, S. P. Moulik, *Uses and applications of microemulsions*, Curr. Sci., **2001**, 80, 990-1001
14. C. Petit, M.P. Pileni, *Synthesis of Cadmium Sulfide in Situ in Reverse Micelles and in Hydrocarbon Gels*, J. Phys. Chem., **1988**, 92, 2282-2286
15. M. P. Pileni, *Reverse Micelles as Microreactors*, J. Phys. Chem. , **1993**, 97, 6961-6973
16. S. P. Moulik, B. K. Paul, *Structure, dynamics and transport properties of microemulsions*, Adv. Colloid Interface Sci., **1998**, 78, 99-195
17. K. E. Price, D.T. McQuade, *A cross-linked reverse micelle-encapsulated palladium catalyst*, Chem. Commun., **2005**, 1714-1716
18. A. Sanchez-Ferrer, F. Garcia-Carmona, *Biocatalysis in reverse self-assembling structures: Reverse micelles and reverse vesicles*, Enzyme Microb. Technol., **1994**, 16, 409-415
19. M. P. Pileni, T. Zem, C. Petit, *Solubilization by reverse micelles, Solute localization and Structure perturbation*, Chem. Phys. Lett., **1985**, 118, 414-420
20. M. P. Pileni, *Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies*, Langmuir, **1997**, 13, 3266-3276
21. M. P. Pileni, *Mesostructured Fluids in Oil-Rich Regions: Structural and Templating Approaches*, Chem. Phys. Lett., **1985**, 118, 414-420
22. I. Lisiecki, M.P. Pileni, *Synthesis of Well-Defined and Low Size Distribution Cobalt Nanocrystals: The Limited Influence of Reverse Micelles*, Langmuir, **2003**, 19, 9486-9489
23. T. Forestier, *Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné - Thèse n°3679*, **2008**, Université de Bordeaux

24. C. Etrillard, *Synthèse de nanoparticules à transition de spin et étude des propriétés - application en électronique moléculaire - Thèse n° 4421, 2011*, Université de Bordeaux
25. A. Grosjean, *Matériaux polymériques 1D à transition de spin : investigations structurales multiéchelles - Thèse n°4998, 2013*, Université de Bordeaux
26. N. Daro, *Polymères de Fe(II) à transition de spin à base de triazole : synthèse, étude des propriétés et nouvelles potentialités - Thèse n°4994, 2013*, Université de Bordeaux
27. T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Letard, *Nanoparticles of [Fe(NH₂-trz)₃]Br₂.3H₂O (NH₂-trz=2-amino-1,2,4-triazole) prepared by the reverse micelle technique: influence of particle and coherent domain sizes on spin-crossover properties*, Chem. Eur. J., **2009**, 15, 6122-6130
28. M. A. López-Quintela, C. Tojo, M. C. Blanco, L. García Rio, J. R. Leis, *Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **2004**, 9, 264-278
29. O. Kahn, C. Jay Martinez, *Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices*, Science, **1998**, 279, 44-48
30. O. Kahn, L. Sommier, E. Codjovi, *Spin Transition Molecular Alloys : An Attempt to Fine Tuning of the Transition Temperatures*, Chem. Mater., **1997**, 9, 3199-3205
31. O. G. Shakirova, M. Grunert, D. Y. Naumov, F. Gütllich, L. G. Lavrenova, *Study of the ¹A₁-⁵T₂ Spin Transition in Mix-Ligand Complexes or Iron(II) Hexafluorosilicate with 1,2,4-Triazole and 4-Amino-1,2,4-Triazole*, J. Struct. Chem., **2010**, 51, 45-52
32. G. A. Berezovskii, O. G. Shakirova, Y. G. Shvedenkov, L. G. Lavrenova, *Phase Transitions in Iron(II) Hexafluorosilicate and Perrhenate Complexes with 4-Amino-1,2,4-triazole*, Russ. J. Coord. Chem., **2003**, 77, 1054-1058
33. L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, Y. G. Shvedenkov, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Novel Iron(II) Complexes with 1,2,4-Triazole and 4-Amino-1,2,4-Triazole Possessing the ¹A₁-⁵T₂ Spin Transition*, Russ. J. Coord. Chem., **1999**, 25, 208-213
34. R. Raillet, *Propriétés structurales, magnétiques et optiques de composés à coordination à base de 1,2,4-triazole*, **2015**, Université catholique de Louvain
35. M. Ocana, R. Rodriguez-Clemente, C.J. Serna, *Uniform Colloidal Particles in Solution : Formation Mechanisms*, Adv. Mater. , **1995**, 7, 212-216
36. F. Puel, S. Veesler, D. Mangin, *Cristallisation - Aspects théoriques*, Technique de l'ingénieur, **2005**, j2710
37. M. Corti, C. Minero, *Cloud Point Transition In Nonionic Micellar Solutions*, J. Phys. Chem., **1984**, 88, 309-317
38. N. Duarte, *Extraction a deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyethoxyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques - Thèse n° 2238, 2005*, Institut National Polytechnique de Toulouse
39. D. Mader, S. Pillet, C. Carteret, M. -J. Stébé, J.-L. Blin, *Confined Growth of Spin Crossover Nanoparticles in Surfactant-Based Matrices: Enhancing Shape Anisotropy*, J. Dispersion Sci. Technol., **2011**, 32, 1771-1779
40. I. A. Gural'skiy, G. Molnar, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou, *Synthesis of [Fe(hptrz)₃](OTs)₂ spin crossover nanoparticles in microemulsion*, Polyhedron, **2012**, 38, 245-250
41. I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, G. Molnar, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou, *Synthesis of spin-crossover nano- and micro-objects in homogeneous media*, Chem. Eur. J., **2012**, 18, 9946-9954

Partie IV. Synthèse et mise en forme exploratoires par spray-drying

Chapitre IV.1. Etat de l'art	165
IV.1.1. Généralités sur le spray-drying.....	165
IV.1.2. Description de l'appareil – buses binaire et ternaire.....	166
IV.1.3. Avantages et inconvénients.....	167
IV.1.4. Paramètres expérimentaux influençant la synthèse et/ou la mise en forme des particules.....	169
IV.1.5. Diversité des morphologies « accessibles » par spray-drying.....	170
Chapitre IV.2. Objectifs de travail et protocole expérimental	177
IV.2.1. Objectifs de travail.....	177
IV.2.2. Mise en œuvre d'un protocole de synthèse.....	177
Chapitre IV.3. Elaboration de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	179
IV.3.1. Synthèse et caractérisation de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	179
IV.3.2. Conclusion sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	187
Chapitre IV.4. Elaboration de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	188
IV.4.1. Synthèse et caractérisation de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	188
IV.4.2. Conclusion sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	191
Chapitre IV.5. Elaboration de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	193
IV.5.1. Synthèse et caractérisation de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	193
IV.5.2. Conclusion sur le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	197
Chapitre IV.6. Encapsulation	198
IV.6.1. Essais préliminaires de mise en forme de PVP et de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	198
IV.6.2. Synthèse de particules cœur@écorce $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ @PVP.....	200
IV.6.3. Synthèse de particules cœur@écorce $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ @PVP.....	204
IV.6.4. Conclusion sur l'encapsulation.....	205
Chapitre IV.7. Discussions et conclusion sur le spray-drying	207
IV.7.1. Influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie des particules.....	207
IV.7.2. Impacts sur les propriétés structurales et de commutation.....	209
IV.7.3. Conclusions.....	211
Bibliographie.....	212



Chapitre IV.1. Etat de l'art

Au cours de l'étude précédente sur la voie micellaire, nous avons rationalisé la synthèse micellaire et contrôlé la taille et la morphologie des particules. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à une autre technique de synthèse et de mise en forme de particules : le spray-drying. **Ce procédé n'a, pour le moment, jamais été testé pour les composés à TS.** Il nous a donc semblé intéressant d'explorer ce nouveau procédé dans l'optique d'obtenir des particules ayant des formes, des propriétés structurales et magnétiques différentes. Cette étude a été réalisée en collaboration étroite avec Nicolas Penin (ICMCB).

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord apporter quelques généralités sur le spray-drying afin de comprendre ce procédé utilisé pour la synthèse et/ou la mise en forme de nombreux solides. Au cours de l'étude, nous nous sommes focalisés sur trois composés à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$. Nous nous sommes également intéressés à l'élaboration de particules de type cœur@écorce.

IV.1.1. Généralités sur le spray-drying

Le séchage par atomisation, ou « spray-drying », est un procédé rapide et propre, qui permet de transformer une solution, une émulsion ou une suspension, de nature aqueuse ou organique, en une **poudre sèche**. Ce procédé s'effectue en une seule étape et permet de réduire le volume des liquides initiaux facilitant ainsi leur stockage. Le terme « atomisation », employé pour décrire ce phénomène, est probablement trompeur car cette technique ne permet pas la réduction des composés à l'état d'atomes. Les échelles obtenues restent largement supérieures aux échelles atomiques et moléculaires. Il conviendrait plus d'employer les termes brumisation, aérosol, spray ou encore parler de phases dispersées pour décrire ce processus [1]. Nous privilégierons le terme anglais « spray-drying », noté SD dans ce manuscrit.

Ce procédé n'est pas récent puisque les premières machines ont été mises au point au début du siècle dernier. L'industrie laitière fut la première à l'utiliser pour la conception de lait en poudre puis d'autres produits ont été également séchés par atomisation comme l'œuf, le jus de fruit ou même la lessive [2]. Cette technologie s'est ensuite répandue au cours des années 70 grâce à l'industrie du café instantané. Ce n'est que plus tard que la méthode de séchage par atomisation a été étendue aux domaines pharmaceutiques avec l'encapsulation de principes actifs, cosmétiques, à la préparation de pigments et de charges minérales ou encore des matériaux [3]. Dans le domaine de la recherche, ce procédé est utilisé comme moyen de mise en forme et de synthèse des matériaux.

La pulvérisation, ou atomisation, est un processus de transformation d'une phase continue liquide en un aérosol de fines gouttelettes [2]. Le liquide initial, également appelé précurseur, est amené dans la chambre de nébulisation pour la conversion en gouttes. Celles-ci sont alors générées par la vaporisation du précurseur à une température spécifique, qui est en général supérieure à sa température d'évaporation [4]. Ce procédé se déroule en quatre phases importantes [3] :

- Phase 1 : chauffage de l'air entrant à la température désirée
- Phase 2 : formation des gouttes grâce à une buse
- Phase 3 : séchage et transfert d'énergie entre le gaz séchant et l'échantillon sous forme de gouttes
- Phase 4 : collecte des particules

La phase 2 « formation des gouttes » est une étape importante dans le processus de séchage et a un rôle clé pour déterminer la taille des particules.

L'utilisation du spray-drying ne se cantonne pas à la production de poudre. Il est également possible de modifier les tailles et les morphologies des particules, agglomérer ou encapsuler des particules, réaliser des poudres, immobiliser de la matière liquide ou solide dans une matrice ou encore fabriquer des microcapsules [5, 6].

IV.1.2. Description de l'appareil – buses binaire et ternaire

Les synthèses réalisées au laboratoire sont effectuées avec l'atomiseur B-290 de Büchi. L'appareil, représenté sur la Figure 1, est composé de différents éléments. Il permet la transformation de solutions, de suspensions ou d'émulsions, organiques ou non en solides et permet de former des gouttes homogènes de tout solvant contenant des précurseurs sans l'ajout de solvant immiscible, de tensioactif, d'émulsifiant ou d'agitation [7]. A l'aide d'une pompe péristaltique et d'un aspirateur pompant l'air à travers le système, la suspension initiale est aspirée jusqu'à une buse de pulvérisation. La solution est ensuite pulvérisée dans un réacteur ou cylindre de pulvérisation préalablement chauffé à l'aide d'un chauffage électrique. Le solvant s'évapore formant ainsi des particules qui sont aspirées, séparées du gaz grâce à un cyclone et récoltées dans le pilulier final (flacon collecteur). Un filtre de sortie, constitué d'un matériau polyester, permet la collecte des particules les plus fines et évite donc une éventuelle pollution de l'environnement et une corrosion de l'aspiration. Un écran de sécurité est également présent autour des éléments en verre pour prévenir d'éventuelles explosions [5, 6].

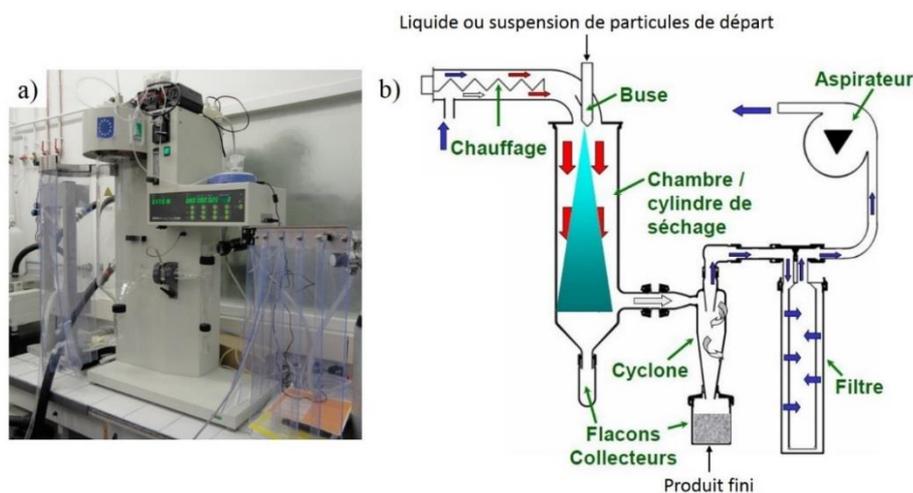


Figure 1 : a) Photographie de l'atomiseur Büchi B-290, b) Schéma du montage

Les buses utilisées dans l'atomiseur B-290 pour notre étude sont des buses bi-fluidiques, également appelée **buse binaire**, et tri-fluidiques ou **buse ternaire**, représentées sur la Figure 2.

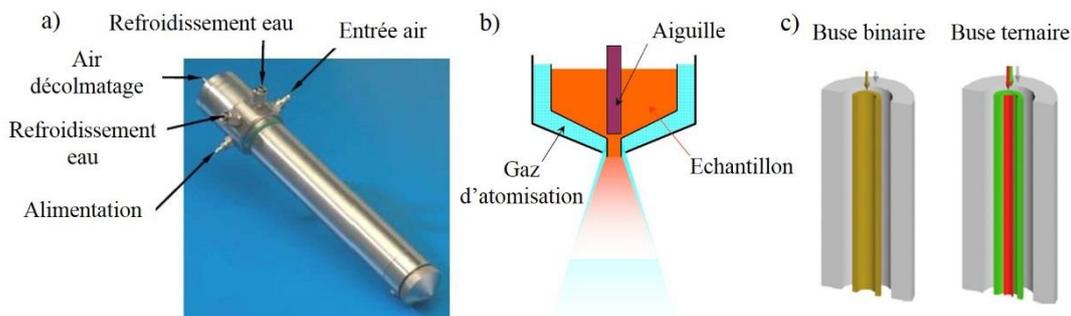


Figure 2 : (a) Photographie d'une buse d'atomisation ; (b) Schéma de la tête d'une buse bi-fluidique représentant l'atomisation d'un échantillon grâce au gaz d'atomisation. L'aiguille sert à nettoyer la sortie de la buse pour éviter tout encombrement ; (c) Schéma d'une buse binaire (bi-fluidique) et d'une buse ternaire (tri-fluidique) [5, 6, 8]

Les buses sont commandées par air comprimé afin de permettre la dispersion de la solution ou de la suspension en fines gouttelettes [5, 6]. **La buse binaire permet l'atomisation de deux fluides comprenant l'échantillon, une suspension par exemple, et le gaz d'atomisation. Avec la buse ternaire, il est possible d'atomiser trois fluides : deux phases liquides distinctes qui vont se rencontrer à la sortie de la buse, et le gaz d'atomisation.**

IV.1.3. Avantages et inconvénients

En général, de nombreuses techniques peuvent être envisagées pour un contrôle de la morphologie des particules : la précipitation, la lyophilisation, le spray-drying ou séchage par atomisation, la pyrolyse, les fluides supercritiques, les méthodes basées sur les émulsions ou plus simplement un procédé chimique. Cependant, toutes ces techniques présentent des inconvénients comme par exemple, une mauvaise distribution en taille des particules, un contrôle du procédé insuffisant, des contaminations, des procédés chers ou encore des problèmes de chauffe. La méthode du

séchage par atomisation est un procédé prometteur [4]. La solution ou suspension initiale a une grande influence : la taille initiale des particules, le type de matériau, les propriétés physiques et chimiques, les charges de surface sont des paramètres importants. A cela s'ajoute les conditions expérimentales lors de l'atomisation qui aboutissent à des produits variés [4, 9, 10].

Les avantages du séchage par atomisation, par rapport à d'autres procédés comme le séchage sur rouleaux ou en tambour, sont variés. C'est un procédé simple, rapide, écologique, à bas prix, qui permet la production d'un produit fluide avec un rendement moyen en une seule étape. Les particules sont exposées à la chaleur sur des temps relativement courts, cette technique convient donc aux composés thermosensibles sans risque de dégradation [5, 6]. Cette méthode est similaire aux autres types de spray comme le spray-pyrolyse ou le spray-freeze-drying. Cependant, il n'y a quasiment pas de réaction durant le procédé de séchage par atomisation. En comparaison, la lyophilisation est un processus lent, au montage difficile et qui peut nécessiter une étape supplémentaire de broyage. Il est impossible d'utiliser des solvants organiques et des produits thermosensibles. Le rendement est de 100 % mais le produit final est assez compact [3]. Les autres techniques requièrent une étape supplémentaire pour réduire le solide en poudre [2].

La forme des particules est plus régulière, plus sphérique, allant du nanomètre au micromètre. Elles sont également de bonne pureté et relativement bien monodisperses [4]. Cette technique peut convenir pour la consolidation de nanoparticules en particules sphériques compactes de l'ordre du micromètre qui peuvent avoir les mêmes propriétés que les matériaux nanométriques [4]. Le produit pulvérisé est moins poussiéreux qu'une poudre de même granulométrie séchée par une autre voie. La rapidité du procédé est liée à la finesse des gouttes qui donne une plus grande surface massique et provoque un séchage très rapide [11].

Enfin, le procédé est flexible et permet une bonne maîtrise de la qualité du produit avec une constance dans les propriétés [2]. C'est aussi une technique évolutive pour la synthèse et l'auto-assemblage de composés [7]. **Il est aussi possible de varier les dimensions et les structures des particules à partir des compositions chimiques des précurseurs et des conditions expérimentales.** Le spray-drying permet également **un contrôle absolu sur la composition finale des particules** mais aussi **l'incorporation à la solution initiale de précurseurs des éléments organiques, inorganiques ou bio-fragiles pour des éventuelles encapsulations ou des effets de texture** [12].

Cependant, d'un point de vue industriel, le spray-drying nécessite une évaporation de grandes quantités de solvant et rend donc cette technique énergivore [2]. C'est aussi un procédé à coût élevé et avec des installations de taille importante [13]. Les principales limites de ce procédé sont liées à la nature du liquide initial : une trop grande viscosité et de trop grandes particules en suspension (150-200 μm maximum) pourraient bloquer le processus d'atomisation [14]. Enfin, **l'utilisation de cette technique**

de séchage nécessite l'usage d'une solution, d'une suspension ou d'une émulsion stable [15]. En effet, une suspension de particules agrégées ou sédimentées pourrait perturber le processus de séchage et de formation des particules.

IV.1.4. Paramètres expérimentaux influençant la synthèse et/ou la mise en forme des particules

En jouant sur les paramètres opératoires, il est possible de faire varier les différentes caractéristiques du produit fini telles que la taille, la forme et/ou la porosité des particules. Dans ce procédé de séchage, une goutte aboutit à une particule, la taille des gouttes et la quantité de solvant jouent donc un rôle crucial sur la taille finale des particules. La distribution de taille des particules, leur densité ou leur morphologie peuvent être influencées par le mode de pulvérisation, les propriétés du liquide initial et la configuration de la chambre de nébulisation [3, 4, 13, 16]. Les différents paramètres modifiables ainsi que les impacts connus sur les particules sont regroupés sur la Figure 3.

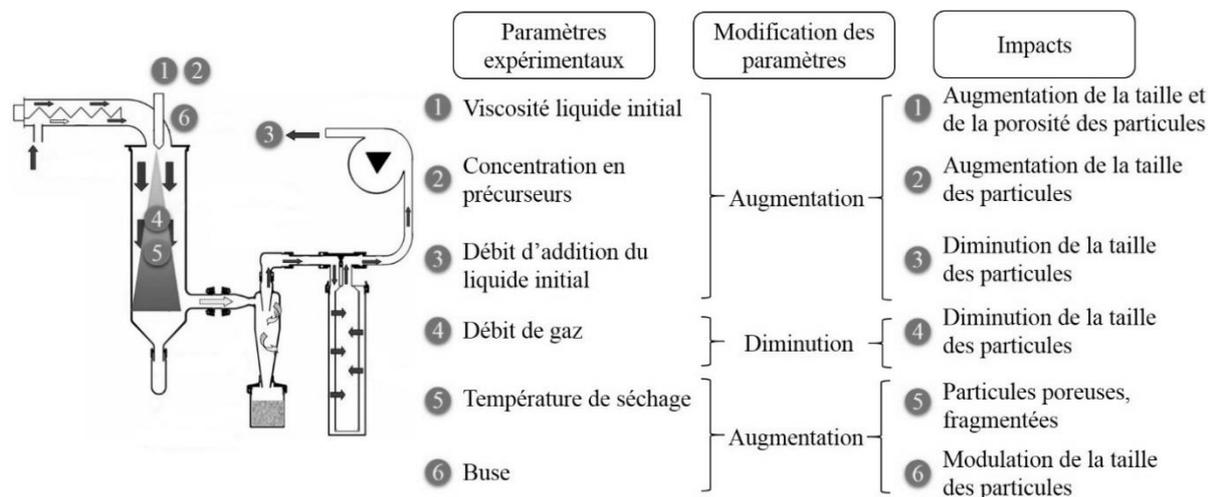


Figure 3 : Schéma du montage et tableau récapitulatif des différents paramètres modifiables du spray-drying et leurs impacts sur les particules séchées tels que décrits en général dans la littérature.

Les propriétés du liquide initial impacte les particules séchées. Une solution ou une suspension de particules trop visqueuse ou trop concentrée va aboutir à des particules séchées de plus grandes tailles. L'augmentation du débit d'addition, qui correspond à la puissance de l'aspiration, engendre une diminution de la taille des particules. Le débit de gaz contrôle le temps de séjour dans l'enceinte de nébulisation. Une diminution du débit de gaz va donc augmenter le temps de séjour des particules et l'évaporation du solvant sera plus importante, favorisant la récupération du solide et diminuant la taille des particules. La température a un rôle clé dans le séchage. En effet, si la température d'entrée augmente, les solides obtenus sont moins denses, plus poreux et peuvent être fragmentés. L'augmentation de la température de sortie des gaz de séchage engendre également une diminution de l'humidité. Le choix du type de buse conditionne fortement la morphologie finale des particules. En

jouant sur ce paramètre, et notamment en utilisant une buse ternaire, il est possible d'obtenir de particules de morphologies variées telles que des particules de type cœur@écorce ou des particules composites.

Ces différents paramètres et leurs impacts sur les particules finales sont connus pour des matériaux de natures variées. Cependant, pour les composés à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole, nous ne connaissons pas les effets de tels changements. Dans la suite de ce travail, nous sommes essentiellement focalisés sur l'impact de la concentration en réactifs sur les particules, de la température de séchage et du type de buse utilisé.

IV.1.5. Diversité des morphologies « accessibles » par spray-drying

IV.1.5.1. Mécanismes de formation des particules

Il existe deux propositions pour comprendre la formation de particules lors de l'atomisation :

- L'activité de surface peut conduire à une adsorption préférentielle des solutés à la surface des gouttes, provoquant un flux diffusionnel vers la surface.
- L'évaporation du solvant diminue la taille de la goutte et augmente ainsi la concentration en soluté à la surface [17].

Lors de la pulvérisation, lorsque le gaz chaud entre en contact avec le spray, le solvant va s'évaporer en commençant à la surface des gouttes. **La morphologie finale des particules dépend fortement de la façon dont le solvant s'évapore. En fonction de la nature des réactifs et de la vitesse de séchage, de nombreuses formes peuvent être obtenues : sphériques, ovoïdes, ou creuses.** En fonction du taux d'humidité restant après le séchage et de la température, les particules primaires pourront également s'associer entre elles pour former de plus gros agglomérats ou agrégats [13, 18].

Le plus souvent, les particules sont de **morphologie sphérique**, qui peut être perturbée par la présence de défauts ou de déformations tels que des cratères ou des structures spongieuses [19, 20]. Elles sont généralement amorphes à cause de la solidification très rapide ; cependant, certains composés dans le domaine de la pharmacologie peuvent être cristallins [21].

Dans le cas d'un séchage d'une suspension de particules, l'obtention de particules homogènes en taille et en forme en fin de séchage est possible en utilisant une suspension initiale de particules monodisperses [22].

IV.1.5.2. Morphologies des particules obtenues après séchage

Différentes morphologies, toutes dérivées de la forme sphérique, peuvent être obtenues en utilisant le spray-drying. **Il est possible d'obtenir des particules sphériques, en forme de « donut », composites, micro encapsulées, poreuses, creuses, ou « hairy »** quelle que soit la nature des matériaux

initiaux. Ainsi, des précurseurs de silice ou des nanoparticules de silice vont adopter des morphologies de type « donuts », creuses ou encore poreuses. D'autres, comme les nanotubes de carbone auront tendance à former des particules de type « hairy ». Les suspensions de particules inorganiques formeront des particules denses et pourront être utilisés pour l'obtention de particules encapsulées. Toutes ces morphologies sont représentées sur la Figure 4 [4].

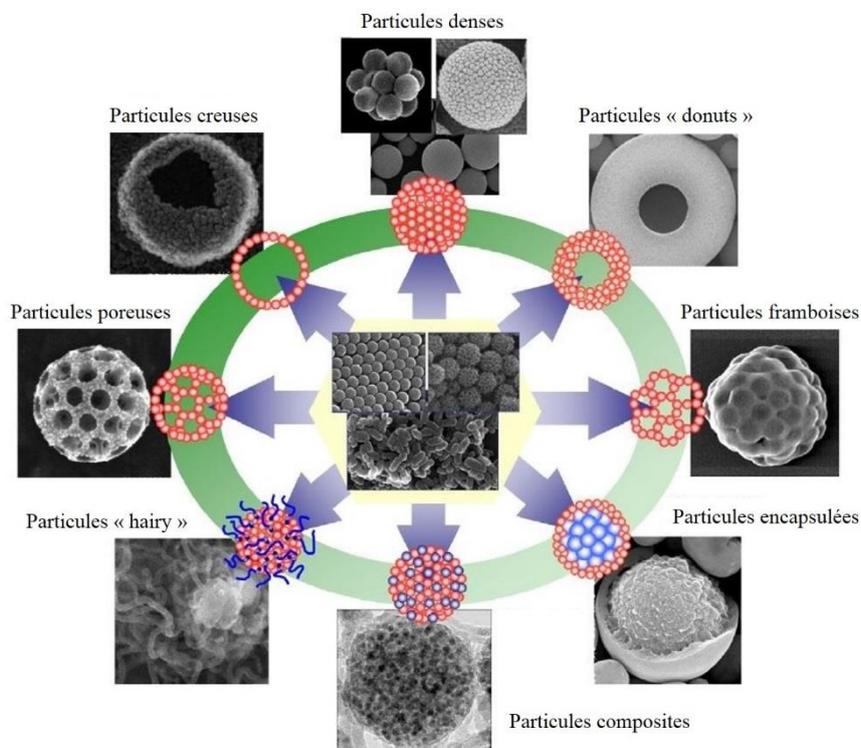


Figure 4 : Morphologies possibles de particules de natures différentes préparées par la technique de spray-drying [4]

Les particules sphériques, creuses et de type « donut » :

La forme la plus courante rencontrée après une atomisation est la forme sphérique, qui correspond à la forme la plus stable [9]. Les formes dérivées sont des sphères pleines, creuses, de type framboise ou encore des particules sous forme de « donut ». Les transferts de masse et de chaleur dans les gouttes sont des paramètres importants pour la compréhension de ces différentes morphologies [17]. Le transfert de masse correspond au temps caractéristique pour le soluté d'atteindre la saturation, c'est-à-dire la formation de l'écorce. Le transfert de chaleur se fait de la surface de la goutte vers le point le plus profond et correspond au temps de résidence de la goutte dans l'enceinte de séchage. La modulation de certains paramètres tels que la température de séchage ou le débit de gaz conduit à la formation de particules creuses. Ceci peut être lié à un effet de mouvement des composés à l'intérieur des gouttes et à un taux d'évaporation élevé. Lorsque les composants sont dispersés ou solubilisés dans un solvant, ils peuvent ne pas réagir entre eux. Leur mobilité permet donc d'obtenir un empilement compact lors de l'évaporation. Les particules vont migrer vers l'extérieur de la goutte pour former une croûte dense en laissant un vide interne [4, 22-24]. Par contre, si la mobilité des particules est nulle, l'évaporation du

solvant va générer des particules denses [4, 24]. Lorsque les précurseurs en solution sont remplacés par des nanoparticules, les particules finales ont alors une grande rugosité de surface et formeront des particules de type framboise [4, 24, 25].

En règle générale, ces phénomènes de transformation de gouttes, et donc de morphologie des particules, a lieu lorsqu'il y a un changement des paramètres spécifiques (viscosité, température de séchage, débit de gaz, ajout d'un tensioactif), du type de buse utilisée et enfin du contact entre le gaz et les gouttes (co-courant, contre-courant) [4, 9, 25, 26].

Un exemple de particule de type framboise a été réalisé par Widiyastuti et *coll.* [27]. Une suspension aqueuse de nanoparticules de silice est pulvérisée et séchée à des températures comprises entre 800 et 1400 °C. Les auteurs ont montré des comportements différents selon la température de séchage. Ainsi, aux températures les plus basses, des framboises ont été obtenues. En augmentant la température, les nanoparticules de silice ont fusionné entre elles et la surface des particules obtenues en fin de séchage est devenue plus lisse, formant alors des sphères.

Les particules composites :

Les particules dites composites sont des particules constituées de plusieurs composés. Elles sont particulièrement intéressantes car elles peuvent avoir de nombreuses applications. Lorsque deux composés sont mélangés ensemble dans un solvant et séchés, le matériau final est un mélange des deux composants où l'un agit comme matériau principal et l'autre constitue le matériau support. En changeant les proportions des composants, leur concentration ou leur taille, il est possible d'obtenir des morphologies différentes. Lorsque les proportions et les tailles des composants sont équivalentes, les particules finales représentent un mélange homogène des deux composés. Si la taille d'un des composants est plus grande, l'objet final sera une particule encapsulée (Figure 5) [4, 16, 28].

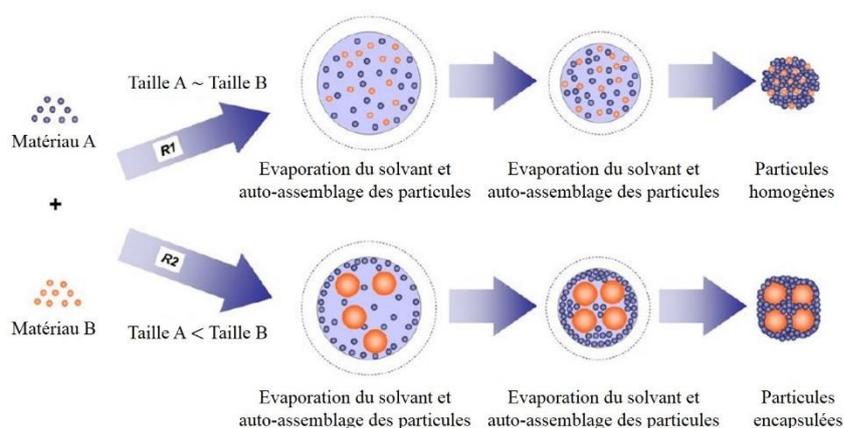


Figure 5 : Mécanismes de préparation de particules composites par atomisation ; R1 : cas où les deux composants présentent la même taille ; R2 : les deux composants ont des tailles différentes [4]

Une morphologie originale, obtenue à partir de deux composés en quantité équivalente, peut également être observée après séchage. Il s'agit des particules dites « hairy » [16]. Un exemple de ces particules a été décrit par Iskandar et *coll.* avec des nanotubes de carbone [4, 16].

Les particules poreuses et de type mousse solide :

En faisant varier certaines conditions de synthèse lors de l'atomisation, il est possible de créer des particules poreuses inorganiques. Pour cela, un matériau inorganique et un « masque » organique sont mis en solution et utilisés en tant que précurseurs. Cette suspension est ensuite pulvérisée pour former des gouttelettes. La température de chauffe dépend alors de la nature des différents composés. Une étape de destruction du masque conduit aux particules poreuses, schématisées sur la Figure 6. Les matériaux organiques pouvant être utilisés comme masques sont : des sels, des tensioactifs, des polymères ou des particules colloïdales [4, 29, 30].

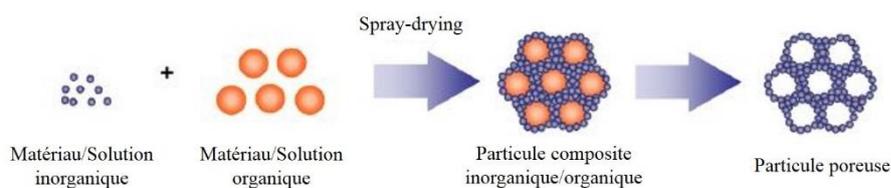


Figure 6 : Mécanisme de formation des particules poreuses [4]

Si le liquide initial est une émulsion, il est alors possible d'obtenir des morphologies de type mousse solide. La phase dispersée, constituant l'émulsion, est sous forme de gouttes submicroniques et composée d'un liquide qui s'évapore plus lentement que le liquide de la phase continue. La phase dispersée est stabilisée, par exemple, par des tensio-actifs phospholipiques qui vont empêcher la coalescence des gouttes lorsqu'elles vont se rapprocher à cause de l'évaporation de la phase continue. La goutte arrête de rétrécir quand les nano gouttes de la phase dispersée sont assez proches. L'interface des nano-gouttes forme une mousse qui va sécher et se solidifier. Une fois que le liquide de la phase dispersée va s'évaporer, l'espace occupé va former un vide. Les particules finales auront alors une structure type mousse solide et auront une faible densité [17]. Un exemple de ces particules a été réalisé par Nandiyanto *et coll.* [30]. Des particules poreuses de trioxyde de tungstène (WO_3) ont été obtenues à l'aide de masques organiques de polystyrène.

IV.1.5.3. L'encapsulation

L'encapsulation est couramment utilisée dans de nombreux domaines pour la réalisation de matériaux de tous genres tels que des produits pharmaceutiques, inorganiques ou encore plastiques. **Le spray-drying est donc une technique aussi utilisée pour l'encapsulation** [19, 20]. Dans le domaine de la pharmacologie, l'encapsulation est mise en oeuvre en partie pour contrôler la libération de principe actif, améliorer la biocompatibilité ou pour masquer le goût d'une molécule active. Un des composés employés pour l'encapsulation dans le domaine médical est un acide aminé : la leucine. Après atomisation, la leucine a la capacité de former des particules creuses de faible densité. Cela démontre qu'elle est capable de former une écorce avec un potentiel d'encapsulation. Elle peut contenir de longs polymères ou des antibiotiques [17].

Julián-Lopez et *coll.* ont réussi à synthétiser des particules mésoporeuses de silice contenant des nanocristaux magnétiques (maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, superparamagnétiques) en utilisant la technique du spray-drying. La solution de précurseur est constituée d'un précurseur de la silice, le TEOS (Tetraethylorthosilane), un tensioactif cationique (CTAB : cetyltriméthylammonium bromide) un catalyseur, et enfin des nanocristaux de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. L'ajout d'un agent fonctionnalisant de la silice est nécessaire afin de déclencher la réaction. Les particules obtenues sont sphériques avec un diamètre compris entre 0,1 et 5 μm . Les nanocristaux magnétiques sont bien encapsulés et dispersés dans la matrice de silice. Des mesures magnétiques ont été réalisées sur ces particules. Une absence d'hystérèse est observée, signe que les nanocristaux magnétiques ont conservé leur caractère superparamagnétique après l'encapsulation (Figure 7) [12].

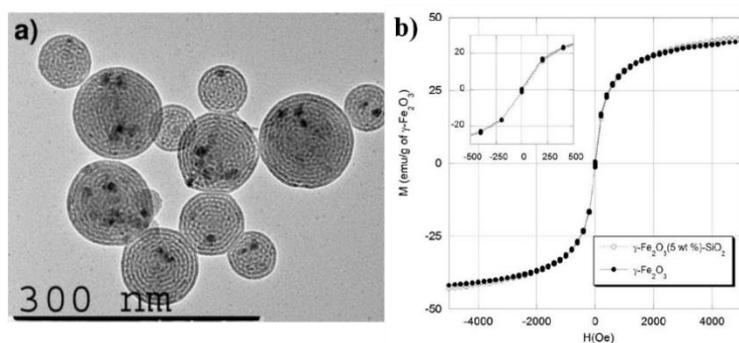


Figure 7 : (a) Image MET des particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ SiO_2 ; (b) Courbe magnétique des nanocristaux de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ seuls et des particules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ SiO_2 [12]

Meeus et *coll.* ont étudié la synthèse par spray-drying de deux polymères, le PLGA (poly(lactic-co-glycolic acid)), insoluble dans l'eau et la PVP (polyvinylpyrrolidone), soluble dans l'eau. Des particules combinant ces deux composés ont été obtenues. Afin de savoir si la synthèse avait fonctionné et connaître les quantités de chaque composé dans les particules atomisées, ils ont utilisé la technique du MDSC (Modulated Differential Scanning Calorimetry). Cette technique permet, à la base, de tester le comportement des particules à la chaleur et l'humidité dans l'optique de les utiliser pour des traitements médicaux. Il s'avère que deux transitions vitreuses apparaissent mais les valeurs de température de transition vitreuse (T_g) ne correspondent pas à celles des composés purs mais d'un mélange de deux phases amorphes. Ceci suggère une phase riche en PLGA, avec une faible quantité de PVP et une phase riche en PVP et faible en PLGA. Lorsque ces particules sont soumises à des tests d'humidité et de chaleur, il a été observé une diminution de la quantité de PLGA en surface des particules et une augmentation de celle du PVP. Cela peut être expliqué par la grande mobilité des deux composés au sein des particules. La PVP ayant une grande affinité avec l'eau, a tendance à migrer en surface lorsque les particules ont été placées en milieu humide [31].

Wang et *coll.* ont obtenu par spray-drying des particules sous forme de microsphères magnétiques à base de chitosan et de Fe_3O_4 . Des études magnétiques révèlent un comportement sans coercivité et sans rémanence. Ces particules ont donc des propriétés superparamagnétiques et une réponse magnétique rapide [32]. D'autres études ont été menées par le groupe de McBride sur des

particules NIMs (Nano-in-Microparticles) à base de nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques. Les particules de fer se sont regroupées en surface des particules atomisées. Des mesures magnétiques ont montré que les particules finales conservaient le caractère superparamagnétique des nanoparticules de fer [33]. Un autre exemple d'encapsulation avec des particules de Fe_2O_3 a été réalisé par spray-drying. Des particules composites de Fe_2O_3 @GS (graphène) sphériques ont été obtenues. Les images de microscopie électronique en transmission montrent des particules de fer regroupées en amas sphériques, entourés d'une fine écorce de graphène. Lors des traitements électrochimiques, il est apparu que l'écorce de graphène s'est adaptée à la variation de volume des nanoparticules de Fe_2O_3 , améliorant ainsi la performance des particules de fer [34].

IV.1.5.4. Variante de l'appareillage : mise en forme vs synthèse

La préparation de particules avec un appareil SD muni d'une buse binaire est considérée comme une synthèse *ex-situ*. La synthèse est réalisée avant le passage au spray-drying. Avec la buse ternaire, la synthèse est dite *in-situ*, et se fait au moment de l'atomisation [8, 35]. Kašpar et coll. ont synthétisé des particules de chitosan-tripolyphosphate en utilisant soit une buse binaire, soit une buse ternaire (Figure 8). Des analyses par « Laser Scanning Confocal Microscope » ont permis de déterminer la structure de ces particules : mélange des composés initiaux dans le cas de la buse binaire et de particules de type cœur@écorce pour la buse ternaire.

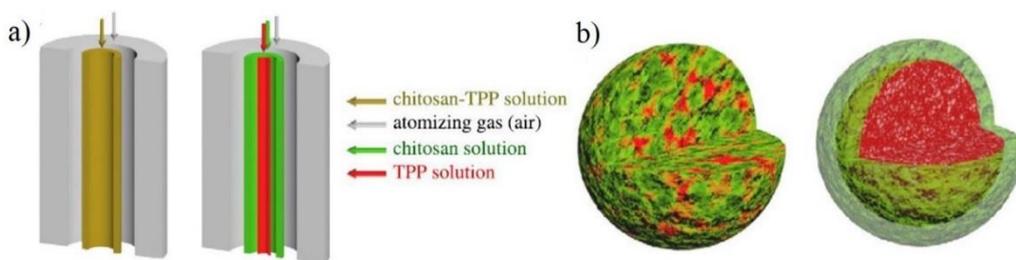


Figure 8 : a) Schémas des buses binaire (à gauche) et ternaire (à droite) ; b) Schémas des particules chitosan-tripolyphosphate obtenues avec à gauche, la buse binaire et à droite la buse, ternaire [8]

Carné-Sanchez et coll. ont étudié des composés à base d'ions métalliques et de ligands organiques, appelés des MOFs (Metal Organic Framework), en utilisant lors de l'atomisation soit une buse binaire soit une buse ternaire [7]. Ils ont ainsi pu comparer l'impact du changement de la buse d'atomisation sur les particules finales (Figure 9).

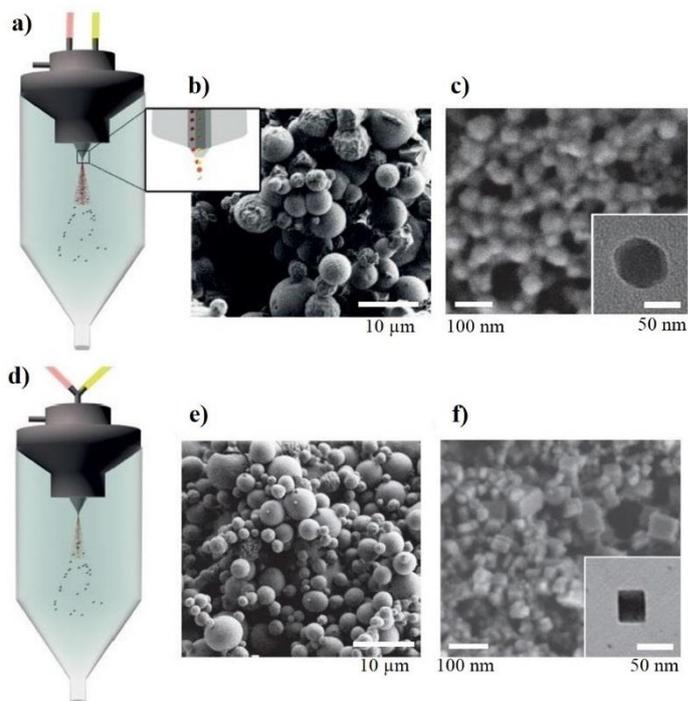


Figure 9 : (a) Schéma du montage avec la buse ternaire : deux solutions de précurseurs (en jaune le sel métallique et en rouge le ligand organique) atomisés en parallèle. Ils se mélangent à la sortie de la buse ; (b) et (c) Clichés de microscopie électronique à balayage et en transmission des particules sphériques obtenues ; (d) Schéma du montage avec la buse binaire : deux solutions de précurseurs (en jaune le sel métallique et en rouge le ligand organique) se mélangent avant l'entrée dans la buse grâce à un montage en T ; (e) et (f) Clichés de microscopie électronique à balayage et en transmission des nanoparticules obtenues [7]

Avec la buse binaire, un montage en Y a été réalisé afin d'atomiser deux solutions de précurseurs en même temps. La rencontre des deux réactifs se fait donc avant l'entrée des solutions dans la buse. Avec la buse ternaire, ce montage n'est plus nécessaire : les deux liquides se rencontrent à la sortie de la buse, lors de l'atomisation. Dans les deux cas, des particules sphériques micrométriques, constituées de nanoMOFs de morphologies différentes (sphères, cubes), ont été obtenues.

Chapitre IV.2. Objectifs de travail et protocole de synthèse

IV.2.1. Objectifs de travail

Au vu de cette introduction, il en ressort que le spray-drying est utilisé pour des composés divers et variés dans de nombreux domaines. Il est également montré **qu'il est possible de moduler la taille et la forme des particules obtenues** après ce procédé de séchage ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications telles que l'encapsulation. **Jusqu'à présent, aucun composé à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole n'a été synthétisé par cette technique.** La technique du spray-drying est novatrice pour cette famille de matériaux. Sa mise en œuvre pourrait apporter de nouvelles informations dans le domaine de la conversion de spin. La découverte de celle-ci et la mise en place d'un protocole pourraient également conduire à la découverte de nouveaux composés commutables. Nous avons donc **exploré** ce nouveau procédé de synthèse et de mise en forme pour ces matériaux. Nous nous sommes également penchés sur l'**encapsulation**, autre potentialité du spray-drying avec pour objectif principal l'étude des propriétés. Des synthèses de particules à TS de type cœur@écorce possédant une écorce souple à base de polymères sont envisagées. Nous nous sommes alors posé plusieurs questions :

1. Est-il possible d'obtenir des composés à TS à base de Fe(II) et de triazole par spray-drying ?
2. Les propriétés de commutation seront-elles conservées ? Quelles seront les phases cristallines des composés obtenus après séchage ?
3. Les particules obtenues par spray-drying sont généralement sphériques. Obtiendrons-nous des morphologies variées (« donut », creuses, framboises...) ?
4. Quelle est l'influence de l'écorce sur les propriétés magnétiques de ces composés ?

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes focalisés sur trois composés à base de Fe(II) et de ligand triazole : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$, ces deux derniers ont déjà été étudiés dans la Partie III. Ces trois matériaux présentent des propriétés de commutation intéressantes de par leur transition à des températures proches de l'ambiante, comme expliqué dans la Partie I.

IV.2.2. Mise en œuvre d'un protocole expérimental

Notre démarche d'exploration de ce nouveau procédé débute par une mise en place d'un protocole expérimental. Afin de tester pour la première fois le spray-drying sur les trois composés à transition de spin, nous nous sommes basés sur le protocole utilisé pour la synthèse traditionnelle. Pour celle-ci, une solution de ligand est ajoutée à une solution de sel de Fe(II) contenant de l'acide ascorbique. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation magnétique pendant 15 minutes. Une fois la réaction terminée, la suspension de particules est placée 1 h à 4 °C. Après filtration sur fritté, le précipité est lavé

plusieurs fois à l'éthanol et laissé séché à l'air libre. Dans le cas des essais au spray-drying, les étapes de filtration et de lavage sont supprimées. Le milieu réactionnel est directement pulvérisé après avoir été placé à 4 °C pendant 1 h.

De nombreux paramètres peuvent être modifiés lors de l'atomisation (Figure 10). Dans le cas de notre étude, nous nous sommes focalisés sur la température de séchage, le débit de l'aspiration, également appelé débit d'addition, du liquide initial, le débit du gaz de pulvérisation permettant la récupération des particules sèches et le type de buse. Nous avons choisi d'exposer ici les essais réalisés à des températures d'atomisation différentes et avec des buses différentes.

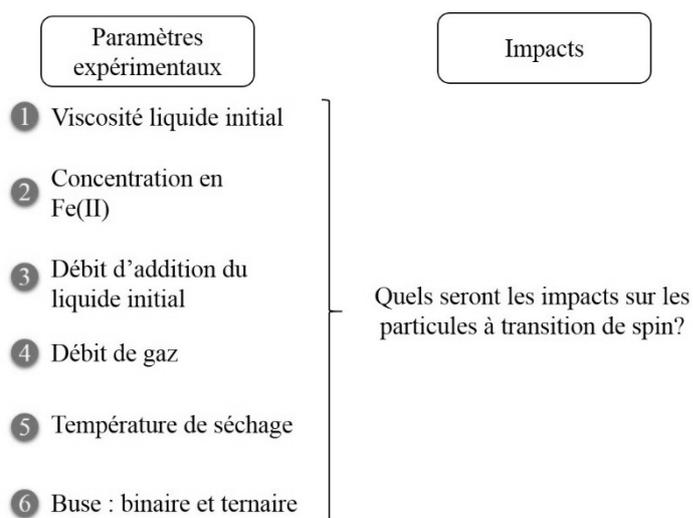


Figure 10 : Liste des paramètres expérimentaux modifiables du spray-drying qui possèdent un impact connu sur les particules

Chapitre IV.3. Elaboration de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Nous nous sommes, tout d'abord, intéressés au composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Des essais préliminaires ont été réalisés et consistent à comparer le spray-drying, utilisé ici pour sécher les particules, et le séchage classique par évaporation naturelle du solvant de synthèse après filtration sur fritté. Nous avons ensuite étudié l'influence de la concentration en réactifs de la solution initiale puis la température de séchage. Au fur et à mesure des essais, nous avons fait évoluer le montage, par l'incorporation d'une seconde pompe d'aspiration à l'aide d'un montage en Y (buse binaire) ou bien en changeant la buse d'atomisation (buse ternaire).

IV.3.1. Synthèse et caractérisation de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

L'ensemble des essais réalisés au spray-drying pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont regroupés sur la Figure 11. Les caractéristiques structurales et de commutation ont été mesurées pour un certain nombre de lots de particules obtenus par spray-drying. Les Figure 12 et Figure 13 rassemblent respectivement les mesures magnétiques et optiques en fonction de la température de certains lots de particules. Le Tableau 1 regroupe l'ensemble des données déduites de ces mesures. Les diffractogrammes de poudre de l'ensemble des lots de particules sont rassemblés sur la Figure 14. Les analyses élémentaires des différents lots sont présentes dans le Tableau 2. Ces différents lots de particules obtenus dans des conditions de synthèses différentes seront décrits par la suite. Nous pouvons déjà constater l'apparition de particules présentant une transition de spin, signe que ce procédé de synthèse pour les matériaux à TS fonctionne.

Buse binaire			
Lot 1. C = 0,4 mmol/mL Filtration sous vide (JFLM131)	Lot 2. C = 2 mmol/mL 90 °C (JFLM129)	Lot 3. C = 1 mmol/mL 90 °C (JFLM134)	Lot 4. C = 0,4 mmol/mL 90 °C (JFLM132)
Formes indéfinies	Formes indéfinies	Formes indéfinies	Sphères
Buse binaire			
Lot 5. C = 0,05 mmol/mL 90 °C (JFLM138)	Lot 6. C = 0,02 mmol/mL 90 °C (JFLM148)	Lot 7. C = 0,05 mmol/mL 80 °C (JFLM145b)	Lot 8. C = 0,05 mmol/mL 105 °C (JFLM144b)
Sphères	Sphères	Sphères	Sphères
Buse binaire		Buse ternaire	
Lot 9. C = 0,05 mmol/mL 120 °C (JFLM144a)	Lot 10. C = 0,05 mmol/mL 90 °C (JFLM157)	Lot 11. C = 0,05 mmol/mL 90 °C (NDCF05)	Lot 12. C = 0,05 mmol/mL 100 °C (NDCF04)
Sphères	Sphères	Formes indéfinies	Sphères
Buse ternaire			
Lot 13. C = 0,05 mmol/mL 120 °C (NDCF03)	Lot 14. C = 0,4 mmol/mL 100 °C (NDCF10)		
Formes indéfinies	Formes indéfinies		

Figure 11 : Clichés MET et MEB des lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ synthétisés par spray-drying dans des conditions différentes. Sont indiqués : la buse utilisée, le numéro du lot, la concentration en sel de Fe(II), la référence du lot et la morphologie des particules

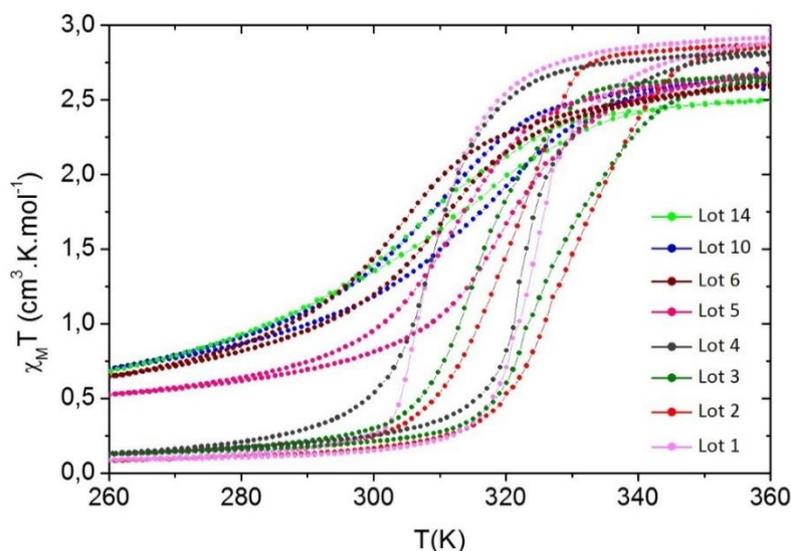


Figure 12 : Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température de quelques lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2.n\text{H}_2\text{O}$ synthétisés par spray-drying

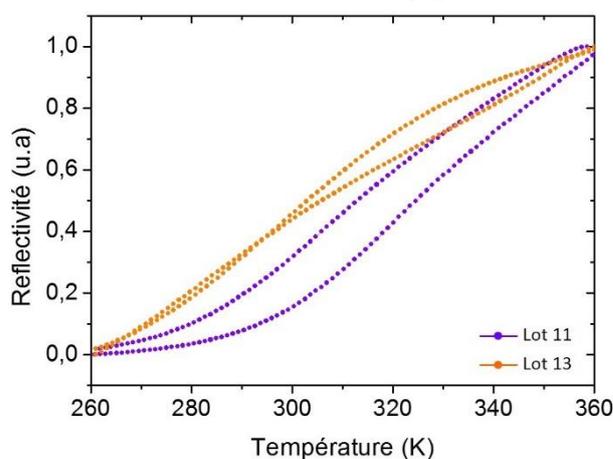


Figure 13 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température pour quelques lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2.n\text{H}_2\text{O}$ synthétisés par spray-drying

Lot	Caractérisation	$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)	Référence
1	Magnétique	310 – 324	317	14	JFLM131
2	Magnétique	320 – 330	325	10	JFLM129
3	Magnétique	316 – 328	322	12	JFLM134
4	Magnétique	309 – 323	316	14	JFLM132
5	Magnétique	312 – 320	316	8	JFLM138
6	Magnétique	303 – 309	306	6	JFLM148
10	Magnétique	309 – 317	313	8	JFLM157
11	Optique	308 – 312	316	4	NDCF05
13	Optique	314 – 324	319	10	NDCF03
14	Magnétique	303 – 307	305	4	NDCF10

Tableau 1 : Caractéristiques de la TS déduites des mesures magnétiques et optiques pour les différents lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2.n\text{H}_2\text{O}$ synthétisés par spray-drying

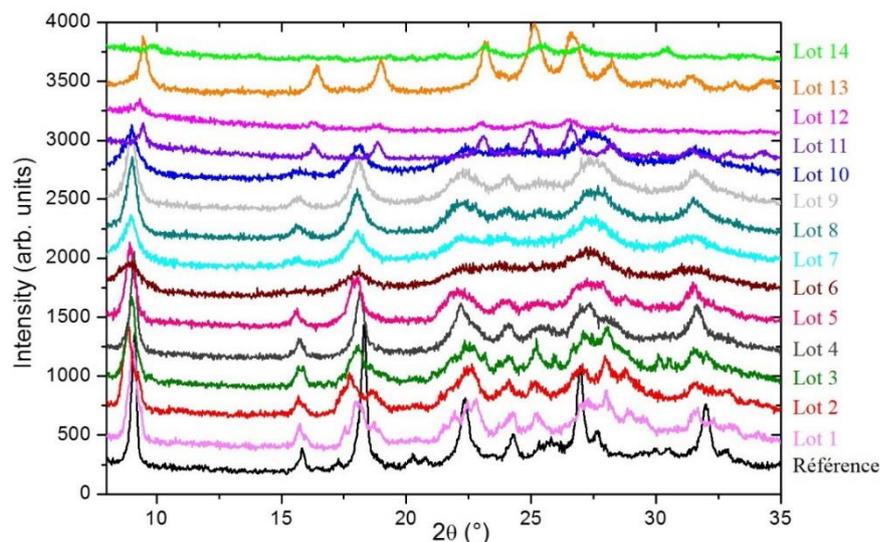


Figure 14 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des différents lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2.n\text{H}_2\text{O}$ synthétisés par spray-drying ; En noir, diffractogramme de référence du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2.n\text{H}_2\text{O}$ (Ref. interne : NDCM473)

	Lot	% N	% C	% H	Référence
Exp.	1	32,69	14,12	3,13	JFLM131
	2	33,40	14,46	3,22	JFLM129
	3	33,65	14,56	3,25	JFLM134
	4	33,85	14,89	3,15	JFLM132
	5	30,32	15,47	3,24	JFLM138
	6	31,12	15,94	3,23	JFLM148
	7	31,63	14,65	3,14	JFLM145b
	8	31,92	14,82	3,20	JFLM144b
	9	32,13	14,77	3,21	JFLM144a
	10	32,38	15,38	3,12	JFLM157
	11	31,78	15,97	2,93	NDCF05
	13	29,28	14,82	2,79	NDCF03
	14	37,36	16,17	3,39	NDCF10
	Théo.	$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$	35,92	15,40	2,59
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2.\text{H}_2\text{O}$		34,59	14,83	2,90	
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2.2\text{H}_2\text{O}$		33,35	14,30	3,20	
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2.3\text{H}_2\text{O}$		32,20	13,81	3,48	

Tableau 2 : Analyses élémentaires expérimentales obtenues sur les différents lots de particules synthétisés par spray-drying. A titre comparatif, les valeurs théoriques du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2.n\text{H}_2\text{O}$ sont indiquées.

Au vu de ces résultats, nous pouvons déjà dire que la technique du spray-drying permet d'obtenir des particules présentant une transition de spin. Les particules sont dans l'ensemble sphériques. Les transitions des divers lots sont plus ou moins graduelles et se produisent à des températures relativement proches. En ce qui concerne les propriétés structurales, nous observons des lots plus ou moins cristallins présentant des phases cristallines similaires et différentes du composé de référence. Nous allons maintenant détailler un par un les différents paramètres expérimentaux modifiés lors des synthèses et des mises en forme des composés (Figure 10).

Synthèse « traditionnelle » vs spray-drying – Lots 1 et 4 :

Les premières expériences ont consisté à comparer des particules obtenues par séchage par spray-drying et celles obtenues par séchage sur fritté pour une même synthèse traditionnelle. Pour ces

essais, la concentration en Fe(II) est fixée à 0,4 mmol/mL et celle du NH₂trz à 1,2 mmol/mL. La solution de ligand NH₂trz (1,052 g dans 10 mL d'eau) est ajoutée, à un débit de 5 mL/min à celle du Fe(II) (0,88 g FeBr₂, 0,01 g acide ascorbique et 10 mL eau). La solution est alors verte transparente. Après une heure à 4 °C, le milieu réactionnel est de couleur rose/mauve. La suspension est ensuite séparée en deux volumes équivalents. Une partie est filtrée et lavée à l'éthanol (lot 1) et l'autre partie est séchée par spray-drying à une température de 90 °C (lot 4).

Les particules obtenues par séchage « classique » sont de forme et de taille indéfinie tandis que les particules obtenues après séchage par atomisation ont une forme sphérique de l'ordre du micromètre et aux contours mieux définis. Des particules isolées de quelques nanomètres sont également présentes. Les transitions de spin des deux lots sont abruptes et se produisent des températures similaires proches de 316 K avec une hystérèse de 14 K pour les deux composés. Les deux lots sont cristallins et possèdent la même phase cristalline. **Le spray-drying a donc permis une mise en forme des particules synthétisées par la voie traditionnelle sans modifier les propriétés de commutation et structurales des particules.**

Concentration en Fe(II) – Lots 2 à 6 :

Nous nous sommes ensuite intéressés à la variation de la concentration en Fe(II) et donc à la viscosité de la solution initiale. Pour cela, diverses concentrations en sel de Fe(II) ont été testées : 2, 1, 0,4, 0,05 et 0,02 mmol/mL. La température d'atomisation est fixée à 90 °C pour l'ensemble des essais. A la concentration de 0,01 mmol/mL, aucune poudre n'a été obtenue, la quantité de matière initiale est insuffisante pour le spray-drying. Cette concentration pourrait donc être la limite de concentration pour ce composé et cette technique de séchage. Aux fortes concentrations (C = 1 et 2 mmol/mL) nous obtenons des suspensions roses et visqueuses. Lorsque la concentration diminue, la viscosité des milieux réactionnels diminue également. A C = 0,4 mmol/mL, la solution est rose et transparente mais aux concentrations inférieures, elle est incolore.

Après séchage au SD, les lots semblent constitués, dans l'ensemble, de particules plus ou moins sphériques de quelques micromètres regroupées en amas. Les lots obtenus à partir de solutions à concentrations élevées conduisent à des particules de formes indéfinies. Pour certaines concentrations, nous remarquons également la présence de particules isolées de plus petites tailles. Notons des transitions spin différentes selon les lots de particules. Les lots 2 à 4 présentent une TS abrupte, centrée vers 321 K avec une hystérèse de largeur comprise entre 10 et 14 K. Par contre, nous observons des TS plus graduelles et incomplètes avec une hystérèse plus étroite d'environ 7 K pour les lots 5 et 6. Les températures de TS oscillent entre 316 et 306 K. Concernant les propriétés structurales, tous les lots possèdent la même phase cristalline. Notons que le lot 6 est beaucoup moins cristallin que les autres. Les analyses chimiques montrent des composés de natures chimiques similaires et assez proches d'un composé obtenu par synthèse traditionnelle. **Ainsi, la concentration en Fe(II) ne semble pas avoir**

d'impacts réels sur la taille et la morphologie des particules et sur leurs propriétés cristallines. La diminution de la concentration en Fe(II) semble cependant modifier les propriétés de commutation des particules.

Température de séchage – Lots 5, 7 à 9 :

Le premier paramètre propre à l'atomisation modifié au cours de cette étude est la température de séchage. La concentration en réactif est fixée à 0,05 mmol/mL. Nous avons testé différentes températures : 80 °C, 90 °C, 105 °C et enfin 120 °C.

Dans l'ensemble des cas, les clichés MET et MEB révèlent la présence de particules sphériques de plusieurs micromètres. Seul le lot 5 a pu être analysé par mesures magnétiques. Il présente une transition de spin graduelle à 316 K avec une hystérèse de 8 K. Les diffractogrammes de poudre des trois lots montrent des phases cristallines similaires au composé de référence, ce qui est en accord avec les analyses chimiques qui montrent des composés de natures chimiques similaires. **La morphologie et la taille des particules restent donc inchangées lorsque la température de séchage varie.**

Insertion d'une deuxième pompe et comparaison avec le montage classique – Lot 10 :

Le montage classique, utilisé pour les essais précédents, permet le séchage d'une seule solution et donc de réaliser une mise en forme des particules préalablement synthétisées par la synthèse traditionnelle. Dans l'optique de synthétiser directement les particules juste avant la pulvérisation, nous avons réalisé un montage en Y, en insérant une deuxième pompe au montage, les deux réactifs vont donc se rencontrer et réagir ensemble dans la buse. Le schéma du montage est représenté sur la Figure 15.

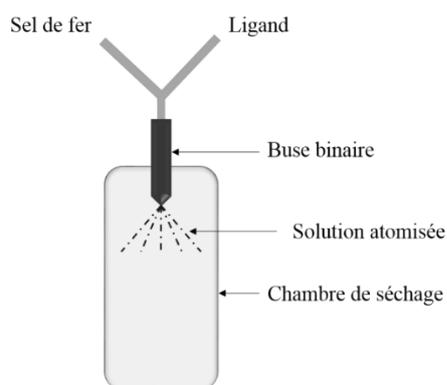


Figure 15 : Schéma du montage en Y réalisé pour la synthèse de particules $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$

Pour cet essai, la concentration en sel de Fe(II) est fixée à 0,05 mmol/mL et la température de chauffe à 90 °C. La séparation des réactifs lors de l'atomisation ne permet pas un changement drastique de la taille et de la morphologie des particules. En effet, les clichés MET et MEB présentent des particules de morphologies voisines : sphériques et regroupées en amas, comme les divers lots de particules réalisés précédemment avec le montage classique. Si nous comparons maintenant les mesures

magnétiques du lot 10 aux mesures réalisées sur le lot 5, réalisé à la même concentration et séché à la même température, et sur le lot 1, synthétisé par la voie traditionnelle et séché sur fritté, nous constatons une modification importante des transitions : les TS des particules obtenues par spray-drying sont plus graduelles, incomplètes et présentent une hystérèse thermique plus étroite, signe de particules plus petites. Les TS des lots 5 et 10 présentent des températures de montée et de descente légèrement décalées : pour le montage classique, nous observons un $T_{1/2}$ à 316 K alors que pour le second montage, il se situe à 313 K. La largeur de l'hystérèse reste égale à 8 K pour les deux cas. Ces transitions graduelles avec hystérèse sont probablement liées à des problèmes de cinétique lors des mesures des propriétés de commutation. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de ne pas nous focaliser sur ce point et de décrire uniquement l'allure des courbes. **En résumé, le montage classique et le montage en Y ne modifient pas de façon notable les tailles, les morphologies et les propriétés magnétiques et structurales des particules. Par ailleurs, le spray-drying modifie les propriétés de transition des particules par rapport aux particules réalisées par synthèse traditionnelle.**

Buse ternaire : température de séchage – Lots 11 à 13 :

L'utilisation de la buse ternaire permet la séparation des deux réactifs. Les solutions aqueuses de sel de fer et de ligand sont aspirées séparément et amenées à la buse d'atomisation en même temps. Il est toutefois important de mentionner que, lors des synthèses avec la buse ternaire, nous avons observé la présence d'eau dans le réacteur, dans le cyclone quelles que soient les températures de séchage utilisées. La modification de certains paramètres tels que l'aspiration ou le débit n'a pas empêché la présence d'eau. Nous nous sommes focalisés sur l'impact de la température de séchage lors de l'atomisation. Nous avons donc essayé trois températures différentes : 90 °C, 100 °C et 120 °C. La concentration lors des synthèses est fixée à 0,05 mmol/mL.

Quelle que soit la température appliquée lors du séchage, nous obtenons des particules, signe qu'une synthèse a bien eu lieu lors de l'atomisation. Nous observons cependant des tailles et des morphologies différentes selon les températures. Les particules des lots 11 et 13 sont de formes indéfinies, de type agrégats de plusieurs centaines de nanomètres. Nous remarquons également la présence de particules isolées de quelques nanomètres. Le lot 12 se différencie des deux autres par la présence de particules sphériques, identiques aux particules obtenues avec la buse binaire. Contrairement aux deux autres, très peu de poudre a été récupérée pour la synthèse à 100 °C (lot 12), il n'y avait pas suffisamment de matière pour réaliser l'ensemble des caractérisations. Les diffractogrammes des trois lots sont similaires mais présentent des différences par rapport au diffractogramme de référence. Ils présentent des pics larges et moins bien définis, signe que les composés obtenus sont très peu cristallins. Ceci est particulièrement visible sur le diffractogramme du lot 12. Les TS des composés synthétisés et séchés à 90 °C (lot 11) et 120 °C (lot 13), déduites des mesures de réflectivité, sont voisines et proches de 315 K : $T_{1/2} = 319$ K pour le lot à 90 °C et $T_{1/2} = 316$ K pour celui à 120 °C. La largeur de l'hystérèse est faible et la différence de quelques kelvins

entre les deux lots n'est pas significative. Ceci pourrait provenir d'un taux d'hydratation différents selon les lots. Les analyses chimiques des lots 11 et 13 sont proches les unes des autres malgré quelques différences peu significatives. Notons cependant que les valeurs obtenues sont assez éloignées, en particulier pour l'azote, de ce qui est attendu pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Au travers de ces expériences, il apparaît que **la variation de la température de séchage par la buse ternaire modifie la structure cristalline des composés, par rapport aux lots de particules issus de la buse binaire.**

La variation de la température de séchage ne semble donc pas avoir les mêmes effets sur les particules lorsqu'elles sont obtenues avec la buse binaire ou la buse ternaire. Avec la buse binaire, nous obtenons une poudre de particule fluide tandis qu'avec la buse ternaire, nous obtenons un solide compact quelle que soit la température de séchage. Les morphologies et les tailles des particules obtenues par la buse binaire ne varient pas en fonction de la température de séchage alors qu'elles sont modifiées avec la buse ternaire. **Les propriétés de commutation et structurales semblent toutefois impactées dans les deux cas.**

Buse ternaire : changement du solvant de synthèse – Lot 14 :

Afin de pallier au problème d'eau au sein de l'atomiseur, nous avons tenté une modification du solvant de synthèse. L'éthanol est alors utilisé pour dissoudre le ligand, à quantité égale à celle de l'eau utilisée pour la dissolution du sel de Fe(II). La concentration de Fe(II) mise en œuvre est de 0,4 mmol/mL et le séchage est effectué à 100 °C. La présence d'éthanol lors de l'atomisation nécessite la mise en place d'un circuit fermé et sous azote. Ce changement de solvant a permis la disparition de l'eau dans l'atomiseur, cependant le matériau final récupéré en fin de séchage n'a pas l'aspect d'une poudre mais d'un amas dur rendant difficiles les observations au MET.

Les particules synthétisées lors de l'atomisation sont sous forme d'agrégats de plusieurs micromètres. Nous remarquons une diminution drastique de la cristallinité nous empêchant alors de conclure de façon fiable sur la nature de la phase cristalline obtenue. La transition, graduelle, se produit vers 305 K avec une hystérèse thermique étroite de 4 K. Les particules de ce lot présentent des analyses chimiques bien supérieures aux différents lots de particules obtenues au cours de cette étude et à celles attendues pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ à différents taux d'hydratation : le taux d'azote, très élevé, est de 37 % et le taux de carbone à 16 %. **Le changement de solvant semble donc modifier la nature chimique du composé.**

IV.3.2. Conclusion sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Il est à rappeler que cette étude au spray-drying est purement exploratoire. La mise au point d'un protocole expérimental nous a permis de vérifier la faisabilité de la synthèse et de la mise en forme de particules à TS par cette technique. Nous avons apporté quelques changements sur le protocole de séchage et de synthèse afin de comprendre l'utilisation du spray-drying et ses impacts sur les particules. Au vu de ces résultats préliminaires, **la synthèse de particules présentant une transition de spin avec une conservation du caractère bistable est donc possible par spray-drying.**

Des modifications directement apportées sur l'atomiseur, comme l'utilisation de buses différentes ou l'incorporation d'une nouvelle pompe, ont permis de différencier la synthèse de la mise en forme des matériaux à TS. En comparaison avec la synthèse traditionnelle, les particules issues du séchage par spray-drying présentent les mêmes propriétés de commutation et structurales ainsi que des analyses chimiques similaires. **Ceci confirme que le spray-drying, avec la buse binaire et le montage en Y, permet de faire une mise en forme des particules.** L'utilisation de la buse ternaire a montré des différences de morphologie de particules et de propriétés. La présence de la transition de spin pour les divers composés obtenus prouve que **la buse ternaire permet de réaliser la synthèse directement lors du séchage.**

La concentration en réactifs et la variation de la température de séchage ne semblent pas modifier les tailles et les morphologies des particules : des particules sphériques sont formées dans la majorité des cas. Les particules possèdent cependant une morphologie différente de celles synthétisées et séchées par la voie traditionnelle. **La diminution de la concentration en Fe(II) engendre une transition plus graduelle et légèrement décalée vers les basses températures et la largeur de l'hystérèse semble également diminuer. La variation de la température de séchage, quelle que soit la buse utilisée, présente un impact non négligeable sur la transition : les TS sont plus graduelles.** Les particules issues des essais de synthèse avec la buse ternaire présentent des propriétés structurales différentes des autres.

Les analyses chimiques de la majorité des lots de particules sont similaires et proches de ce qui est attendu pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 2, 3$), ceci ne peut donc expliquer les différences de comportement magnétique et structural observés au cours de cette étude. Le changement de solvant de synthèse engendre cependant des modifications significatives de la composition chimique laissant supposer l'apparition d'un composé nouveau. Des analyses plus approfondies sur la composition chimique des matériaux obtenus par spray-drying seraient donc à prévoir.

Chapitre IV.4. Elaboration de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$

Afin de valider ou d'infirmer les résultats obtenus précédemment pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, la même démarche expérimentale a été réalisée sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$. Comme précédemment, certains paramètres ont été modifiés. Nous avons tout d'abord réalisé le séchage de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ préparées par synthèse traditionnelle. Nous avons ensuite procédé à une modification du montage en utilisant la buse ternaire et différentes concentrations en Fe(II) ont été testées. Chaque lot a ensuite été caractérisé.

IV.4.1. Synthèse et caractérisation des particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$

L'ensemble des clichés MET et MEB des essais réalisés au spray-drying pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ sont regroupés sur la Figure 16. La Figure 17 rassemble les mesures magnétiques et optiques en fonction de la température ainsi que les diffractogrammes de poudre des différents lots de particules. Le Tableau 3 regroupe les différentes caractéristiques des transitions de spin et le Tableau 4, les analyses élémentaires des trois composés. Ces lots seront décrits par la suite.

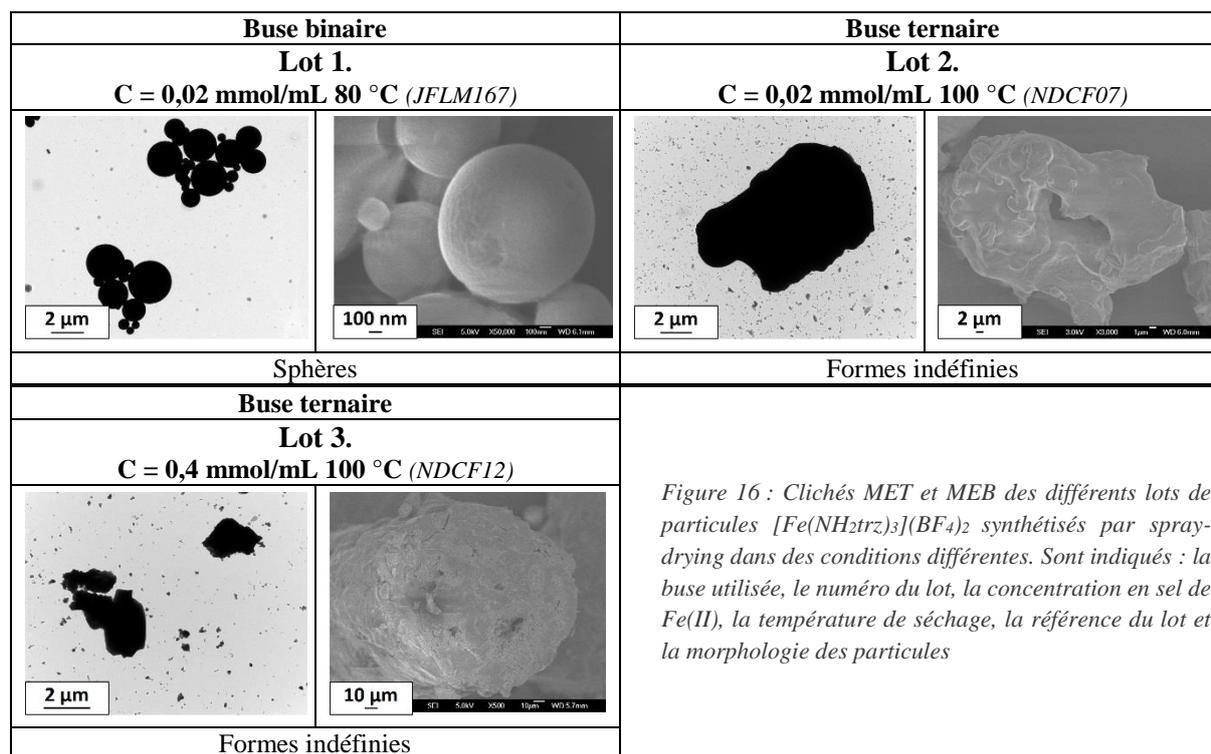


Figure 16 : Clichés MET et MEB des différents lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ synthétisés par spray-drying dans des conditions différentes. Sont indiqués : la buse utilisée, le numéro du lot, la concentration en sel de Fe(II), la température de séchage, la référence du lot et la morphologie des particules

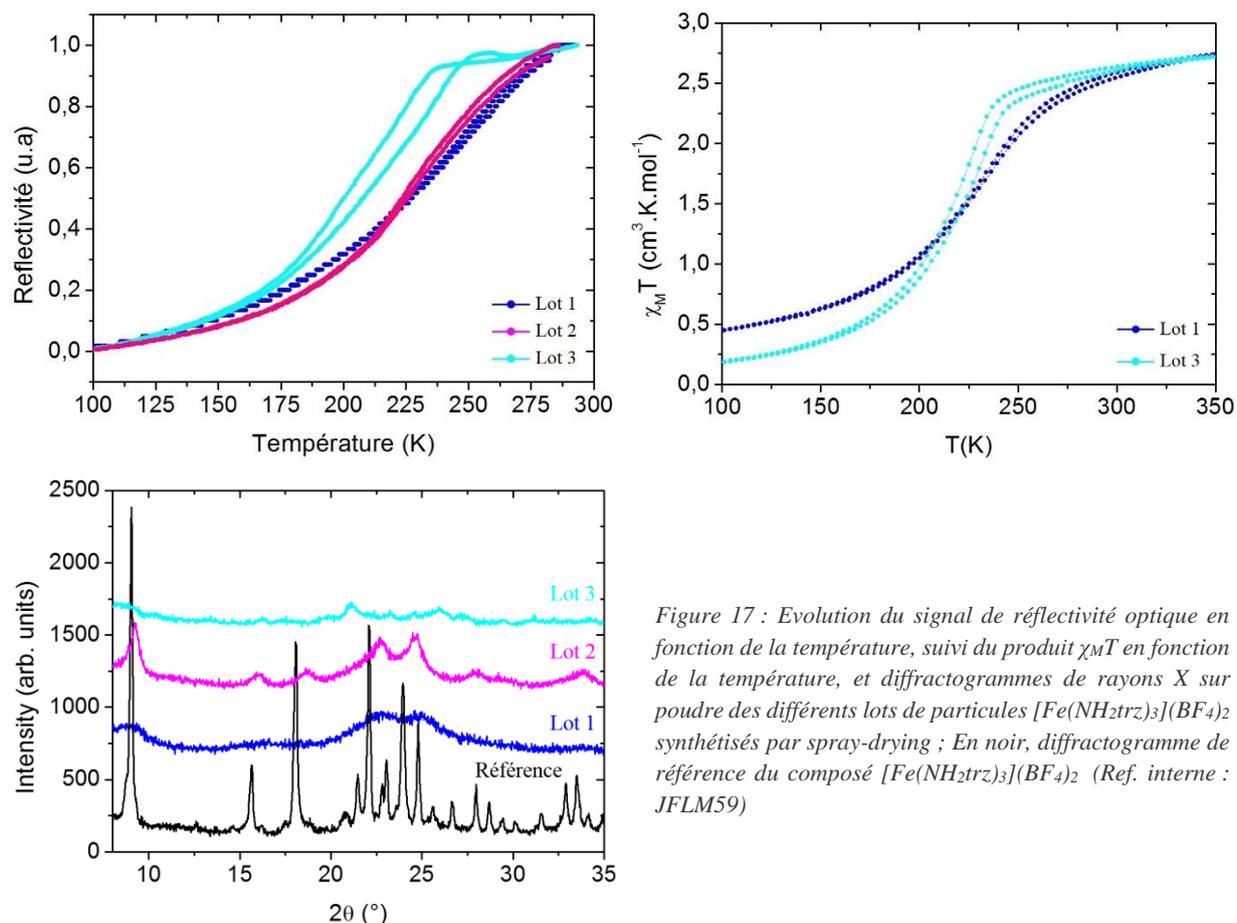


Figure 17 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température, suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température, et diffractogrammes de rayons X sur poudre des différents lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ synthétisés par spray-drying ; En noir, diffractogramme de référence du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ (Ref. interne : JFLM59)

Lot	Caractérisation	$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)	Référence
1	Magnétique	225 – 226	225,5	1	JFLM167
1	Optique	228 – 228	228	0	JFLM167
2	Optique	227 – 228	227,5	1	NDCF07
3	Magnétique	215 – 221	218	6	NDCF12
3	Optique	203 – 211	207	8	NDCF12

Tableau 3 : Caractéristiques de la TS déduites des mesures magnétiques et optiques pour les différents lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ synthétisés par spray-drying

	Lot	% N	% C	% H	Référence
Exp.	1	28,25	17,77	2,84	JFLM167
	2	32,37	17,17	2,97	NDCF07
	3	30,57	13,25	2,70	NDCF12
Théo.	$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	34,89	14,96	2,51	
	$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33,64	14,42	2,82	
	$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32,47	13,92	3,11	

Tableau 4 : Analyses élémentaires expérimentales obtenues sur les différents lots de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ synthétisés par spray-drying. A titre comparatif, les valeurs théoriques du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ sont indiquées.

L'ensemble de ces données montre que la synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ par spray-drying est possible : des composés présentant une transition de spin sont obtenus pour chaque essai. Les mesures optiques par réflectivité hélium permettent de comparer les transitions graduelles des trois lots de particules et les mesures magnétiques effectuées sur deux des lots confirment ce caractère graduel de la transition. Nous observons également une perte de la cristallinité des particules.

Synthèse de particules – Lot 1 :

Le premier essai réalisé pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ correspond à une synthèse par voie traditionnelle mise en forme par spray-drying avec la buse binaire et le montage classique. Le mélange réactionnel est préalablement préparé : la solution aqueuse de ligand (NH_2trz : 0,06 mmol/mL ; Eau : 10 mL) est ajoutée à un débit de 5 mL/min à la solution de sel de Fe(II) ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0,02 mmol/mL ; Eau : 10 mL) et d'acide ascorbique (0,01 g). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 15 minutes avant d'être placé à 4 °C durant 1 h. Le mélange, incolore, est ensuite séché par atomisation à une température de 80 °C. Une poudre blanche est récoltée en fin de séchage.

Les clichés MET et MEB montrent des particules bien sphériques et de tailles micrométriques. Les particules séchées par atomisation présentent un faible taux de cristallinité, rendant difficile l'interprétation et la comparaison avec le diffractogramme de référence du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$. Nous remarquons cependant de grandes similitudes concernant l'emplacement des massifs de pics laissant supposer que les deux composés possèdent des phases cristallines proches. La TS, mesurée par réflectivité hélium, est très graduelle et se produit à une température de 228 K sans hystérèse. Le caractère graduel de la transition est confirmé par les mesures magnétiques qui montrent une TS à 225,5 K, qui s'étend sur une large gamme de température, 100 K à plus de 350 K, avec une hystérèse très étroite de 1 K. La comparaison avec la synthèse traditionnelle est délicate. En effet, le lot 1 est obtenu à une concentration en Fe(II) de 0,02 mmol/mL. Des particules synthétisées à une si faible concentration sont difficiles à obtenir par la voie traditionnelle. Au cours de sa thèse, Nathalie Daro a réalisé de nombreuses synthèses à des concentrations en Fe(II) différentes et a observé une limite de concentration inférieure à 0,4 mmol/mL pour laquelle aucune particule n'a été obtenue [36]. Les particules synthétisées à partir des solutions de sel de Fe(II) à 0,4 mmol/mL, mesurées par réflectivité azote, présentent une transition abrupte vers 240 K avec une hystérèse de 4 K. N'ayant pas de réel point de comparaison, il est donc difficile de conclure sur la nature du caractère graduel observé ici. Ceci peut être dû à la mise en forme par spray-drying ou à l'influence de la concentration. **Notons également une perte importante de la cristallinité des particules. La transition graduelle et la faible cristallinité sont connues comme étant liées à la diminution de la taille des particules.**

Buse ternaire : concentrations en Fe(II) – Lots 2 et 3 :

Dans l'optique de réaliser une synthèse directement lors de l'atomisation, nous avons tenté deux essais avec la buse ternaire. Nous avons réalisé deux synthèses à des concentrations en sel de Fe(II) différentes : 0,02 mmol/mL et 0,4 mmol/mL. Dans le but d'éviter l'apparition d'eau au sein de l'atomiseur lors du séchage, nous avons utilisé deux solvants pour la synthèse : le sel de Fe(II) et l'acide ascorbique sont dissous dans de l'eau tandis que le ligand est dissous dans de l'éthanol. Les solutions sont ensuite séchées à 100 °C. Les matériaux finaux ont des aspects et des couleurs différents : à

0,02 mmol/mL, une poudre mauve a été obtenue tandis que le composé à 0,4 mmol/mL a donné un solide « cassant » vert. Ces matériaux sont visiblement différents du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ qui présente une couleur blanche à température ambiante.

Pour les deux concentrations étudiées, les particules obtenues présentent des morphologies similaires : des amas de taille micrométrique sont observés ainsi que de nombreuses particules isolées. **La concentration ne semble donc pas modifier les tailles et les morphologies des particules mais change la forme par rapport aux particules obtenues avec la buse binaire.** Le faible taux de cristallinité des lots 2 et 3 ne nous permet pas de conclure avec fiabilité sur la nature de la phase cristalline. Notons que parmi les trois lots de particules, le 3 est le moins bien cristallisé. Le lot 2 à 0,02 mmol/mL présente une transition très graduelle vers 227 et une hystérèse de 1 K et le lot 3 à 0,4 mmol/mL montre une TS moins graduelle à 207 K et une hystérèse de 8 K. L'augmentation de la concentration des solutions initiales semble décaler les températures de transition vers les basses températures. Ce décalage paraît en adéquation avec les observations des propriétés structurales qui mettent en évidence des phases cristallines différentes. **L'augmentation de la concentration en réactif pour la synthèse par spray-drying avec la buse ternaire ne modifie pas la taille ni la morphologie des particules mais modifie l'aspect final des composés obtenus après séchage, les températures et l'allure des transitions de spin.**

Après séchage par spray-drying, les trois lots de particules se présentent sous des aspects différents. Le lot 1 est une poudre blanche, caractéristique du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ à température ambiante. Le lot 2 est sous forme d'une poudre moins fine que le lot précédent et de couleur violette et le lot 3 est un solide cassant de couleur verte. Ces divers aspects peuvent être expliqués par **des composés de natures chimiques différentes.** En effet, les analyses élémentaires montrent que ces trois lots de particules présentent des valeurs assez éloignées de celles attendues pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_{2.n}\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 3$)

IV.4.2. Conclusion sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$

Ces essais réalisés au spray-drying sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ montrent la possibilité de mettre en forme et de synthétiser des particules qui présentent la propriété de commutation.

Les particules issues du spray-drying présentent diverses morphologies qui sont différentes de celles obtenues pour les particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ synthétisées par la synthèse traditionnelle et micellaire. En effet, le SD conduit à des formes sphériques ou indéfinies et la voie micellaire donne des particules avec des morphologies sphériques, sous forme d'oursins et de bâtonnets. **La mise en forme (buse binaire) a permis l'obtention de particules bien sphériques, comme observées pour le**

composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ alors que pour les synthèses (buse ternaire), les particules sont de formes plus irrégulières. Les tailles restent cependant similaires dans les deux cas.

Les propriétés de commutation des particules issues de cette technique de séchage sont différentes du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ provenant d'une synthèse traditionnelle ou micellaire. **La transition est plus graduelle et décalée vers les basses températures. Notons également une perte importante de la cristallinité des matériaux et des microanalyses éloignées de celles attendues. Ces deux observations nous indiquent la présence de particules à TS de taille nanométrique et également des matériaux de natures différentes.**

Chapitre IV.5. Elaboration de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Le composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est stable, sans polymorphisme connu (Partie III) et largement étudié au sein de la communauté. Nous avons donc synthétisé ce matériau par spray-drying pour étudier les morphologies et les propriétés des particules après séchage. La même démarche utilisée pour les composés $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ a été mise en place pour $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Une étude préliminaire de mise en forme a été réalisée afin de comparer les particules obtenues par séchage traditionnel et séchage par spray-drying. Nous nous sommes ensuite intéressés à la synthèse du matériau lors du séchage avec la buse ternaire. Pour cela, différentes températures de séchage ont été testées.

IV.5.1. Synthèse et caractérisation de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Tous les essais sont réalisés à une même concentration en Fe(II) à 0,02 mmol/L. Pour certains lots, nous n'avons pas récolté assez de poudre pour réaliser l'ensemble des caractérisations. La Figure 18 regroupe les clichés MET et MEB des différents lots obtenus au spray-drying pour ce composé. La Figure 19 rassemble les mesures magnétiques et optiques en fonction de la température ainsi que les diffractogrammes de poudre des différents lots de particules. Les caractéristiques des TS sont regroupées dans le Tableau 5 et les analyses chimiques dans le Tableau 6. Ces lots seront décrits par la suite.

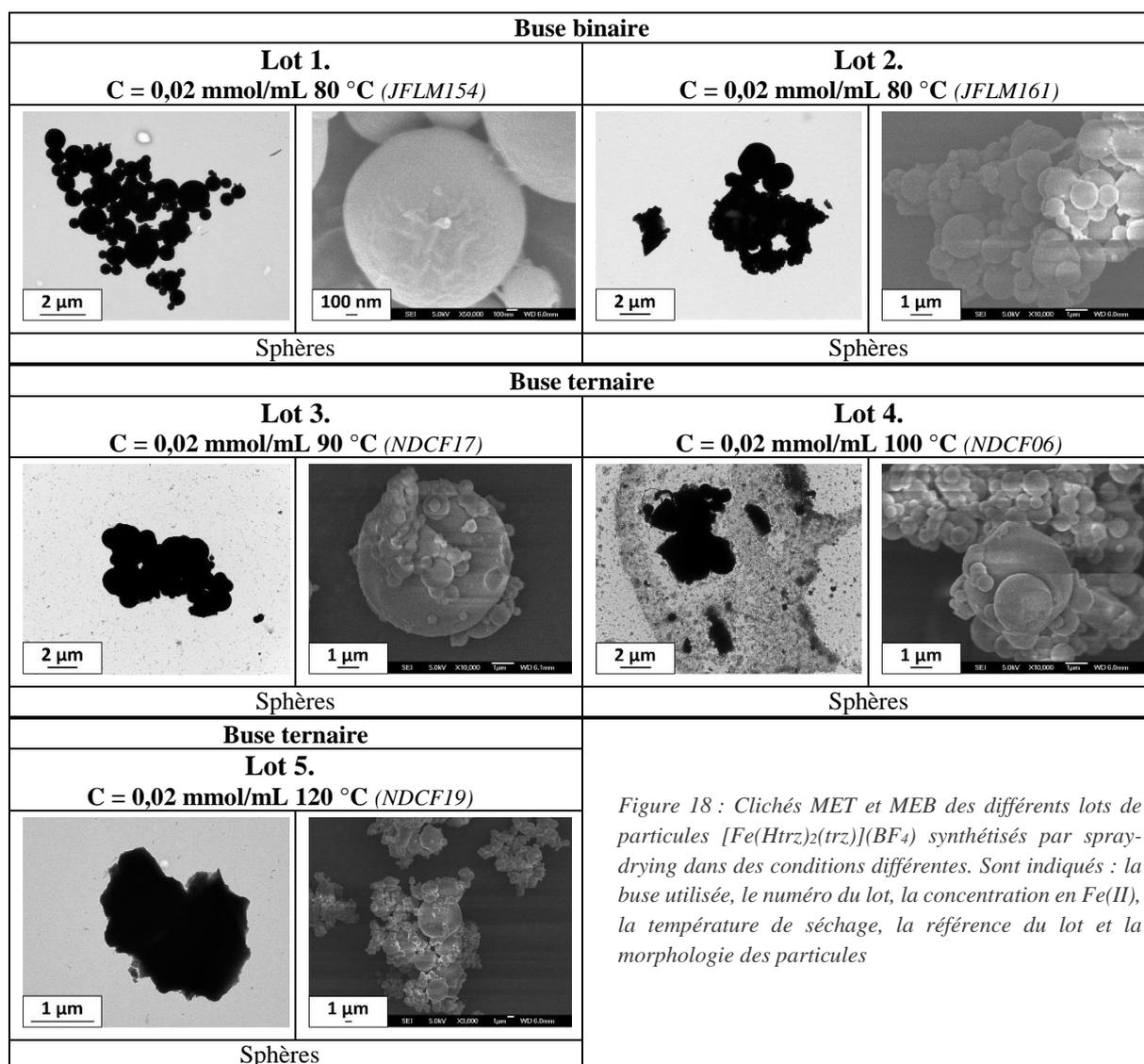


Figure 18 : Clichés MET et MEB des différents lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés par spray-drying dans des conditions différentes. Sont indiqués : la buse utilisée, le numéro du lot, la concentration en Fe(II), la température de séchage, la référence du lot et la morphologie des particules

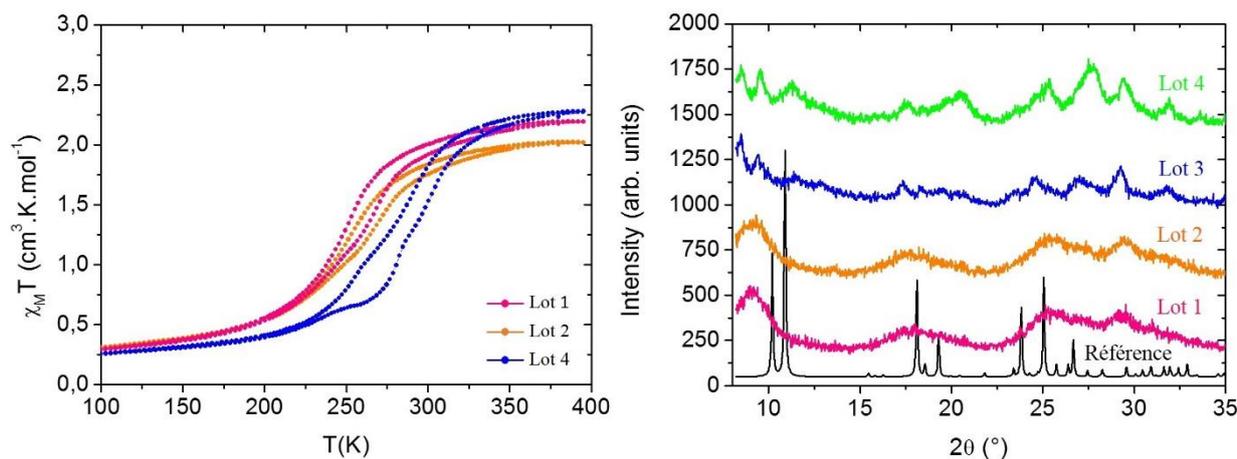


Figure 19 : Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température et diffractogrammes de rayons X sur poudre des différents lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés par spray-drying ; En noir, diffractogramme de référence du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (Ref. interne : JFCE163)

Lot	Caractérisation	T _{1/2} ↓ - T _{1/2} ↑ (K)	T _{1/2} (K)	ΔT (K)	Référence
1	Magnétique	249 – 263	256	14	JFLM154
2	Magnétique	252 – 264	258	12	JFLM161
4	Magnétique	283 – 293	288	10	NDCF06

Tableau 5 : Caractéristiques de la TS déduites des mesures magnétiques pour les différents lots de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) synthétisés par spray-drying

	Lot	% N	% C	% H	Référence
Exp.	1	23,84	16,13	3,15	JFLM154
	2	23,07	17,26	3,21	JFLM161
	3	20,97	30,31	3,14	NDCF17
	4	24,45	15,70	2,97	NDCF06
	5	23,56	16,42	2,85	NDCF19
Théo.	[Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄)	36,10	20,66	2,29	
	[Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄).H ₂ O	34,36	19,65	2,73	
	[Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄).2H ₂ O	32,75	18,73	3,12	
	[Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄).3H ₂ O	31,29	17,89	3,48	
	[Fe(Htrz) ₃](BF ₄) ₂	28,87	16,51	2,06	

Tableau 6 : Analyses élémentaires expérimentales obtenues sur les différents lots de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) synthétisés par spray-drying. A titre comparatif, les valeurs théoriques du composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) sont indiquées.

Dans l'ensemble, ces données montrent que la synthèse de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) par spray-drying est possible. Le caractère bistable est retrouvé malgré l'apparition d'une transition graduelle et la faible cristallinité des composés.

Buse binaire : insertion d'une deuxième pompe et comparaison avec le montage classique – Lots 1 et 2 :

Deux montages ont été utilisés pour l'élaboration des particules : le montage classique comportant une pompe et un montage en Y avec deux pompes. Pour la synthèse des particules, deux solutions de réactifs sont préparées : la solution éthanolique de ligand ([Htrz] = 0,06 mmol/mL ; EtOH = 10 mL) et la solution aqueuse de sel de Fe(II) et d'acide ascorbique ([Fe(BF₄)₂] = 0,02 mmol/mL ; eau = 10 mL). Dans le cas du montage classique, la solution de ligand est préalablement ajoutée à un débit de 5 mL/min à la solution de Fe(II) et le milieu réactionnel est laissé sous agitation durant 15 minutes avant d'être placé à 4 °C pendant 1 h, ce mélange est ensuite séché au spray-drying. Pour le montage en Y, les solutions de Fe(II) et de ligand sont introduites en parallèle lors du séchage. Dans les deux cas, les particules sont séchées à 80 °C et des poudres rose clair sont récoltées en fin de séchage.

Quel que soit le montage utilisé, les particules récupérées en fin de séchage sont sphériques, regroupées en amas et de taille micrométrique. **L'utilisation de montages différents ne donc semble pas affecter la taille et la morphologie des particules.** Les deux lots sont peu cristallins, ce qui rend difficile l'analyse de ces données. Ils présentent néanmoins des phases cristallines similaires entre elles avec des massifs de pics différents du composé de référence du [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Ceci laisse supposer que les particules obtenues par spray-drying possèdent une phase cristalline différente de celle

du matériau de référence. Les transitions de spin des lots 1 et 2 sont très voisines. Le matériau obtenu avec le montage classique transite à 256 K et présente une hystérèse thermique de 14 K. Le second composé, réalisé avec le montage en Y possède un $T_{1/2}$ à 258 K et une hystérèse thermique de 12 K. **Dans les deux cas, la transition est graduelle avec une hystérèse étroite, ce qui est différent de la transition très abrupte entre 330 et 380 K avec une large hystérèse de 30 à 40 K trouvée dans la littérature et des TS observées pour la synthèse traditionnelle et micellaire (Partie III).** Les analyses chimiques de ces deux lots de particules sont très similaires entre elles mais ne correspondent pas aux valeurs théoriques attendues pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, **laissant suggérer la formation d'un nouveau matériau.**

Buse ternaire : température de séchage - Lots 3 à 5 :

Nous avons préparé deux solutions contenant l'une le sel de Fe(II) et l'acide ascorbique ($[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2] = 0,02 \text{ mmol/mL}$; Eau = 10 mL), et l'autre, ligand ($[\text{Htrz}] = 0,06 \text{ mmol/mL}$; EtOH = 10 mL). Les deux solutions sont aspirées en parallèle jusqu'à l'atomisation. Différentes températures de séchage ont été testées : 90 °C, 100 °C et 120 °C. Dans les trois cas, une poudre rose a été récupérée en fin de séchage. Très peu de produit a été récolté pour le lot 5, ce qui nous a empêchés de réaliser certaines caractérisations.

Pour chaque température de séchage testée, les particules apparaissent au MET comme de gros objets de taille micrométrique. Les clichés MEB révèlent des particules sphériques. **La variation de la température de séchage ne semble donc pas impacter de façon réelle la morphologie des particules.** Les lots 3 et 4 sont, dans l'ensemble, peu cristallins rendant difficile l'exploitation des données. Nous observons tout de même des similitudes entre les divers lots caractérisés. Le décalage des massifs de pics entre le diffractogramme de référence du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et le diffractogramme sur poudre des particules synthétisées suggère des phases cristallines différentes. Seules les propriétés de commutation du lot 4 ont pu être mesurées : nous observons des transitions graduelles avec $T_{1/2\downarrow}$ à 283 K et $T_{1/2\uparrow}$ à 293 K et une hystérèse de 10 K. En ce qui concerne les analyses chimiques, les valeurs obtenues pour les lots 4 et 5 sont très similaires. Le lot 3 possède un taux d'azote plus bas mais présente un taux de carbone anormalement élevé de 30 %. En général, les valeurs observées sont nettement différentes de celles attendues pour le composé théorique $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Là encore, l'ensemble de ces données semblent montrer qu'il s'agit d'un nouveau matériau.

IV.5.2. Conclusion sur le composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)

Les divers essais réalisés au cours de cette étude sur le composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) montrent qu'il est possible de mettre de forme et de synthétiser des particules tout en gardant la propriété de commutation.

Les particules obtenues sont sphériques et de taille micrométrique, quel que soit le protocole expérimental et la température de séchage utilisés. Rappelons que les particules synthétisées par les voies micellaire et traditionnelle sont généralement sous forme de bâtonnet. **Le spray-drying modifie donc les tailles et les morphologies des particules.**

Contrairement à la TS abrupte avec une large hystérèse habituellement observée pour [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄), **les particules obtenues par spray-drying présentent une transition plus graduelle avec une hystérèse beaucoup plus étroite et décalée vers les basses températures.** Nous avons également observé une diminution du taux de cristallinité par rapport aux particules synthétisées par la voie micellaire ou traditionnelle mais également l'**apparition d'une nouvelle phase cristalline.** Or jusqu'à présent, aucun polymorphisme n'avait été observé pour le composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Cette observation est confirmée par les analyses chimiques qui montrent des valeurs différentes des données théoriques du composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Le spray-drying semble donc offrir une nouvelle voie de synthèse de matériaux en permettant de concevoir de nouveaux composés et d'accéder à des phases nouvelles.

Cette étude exploratoire de mise en forme et de synthèse des trois matériaux [Fe(NH₂trz)₃]Br₂.nH₂O, [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ et [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) met en évidence la possibilité d'élaborer, par une nouvelle technique de synthèse, des composés à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole avec conservation de la transition. De grandes similitudes ont été observées dans ces trois études. Des particules sphériques de taille micrométriques ont été obtenues ainsi que des particules de formes plus indéfinies. La taille et la morphologie des particules issues du spray-drying sont différentes de celles obtenues par les voies traditionnelle et micellaire. Les propriétés de commutation ont également été modifiées avec cette technique, des transitions graduelles avec une hystérèse très étroite ont été mesurées pour l'ensemble des lots. Enfin, les particules présentent un taux de cristallinité très faible et des phases cristallines différentes ont été observées. Une multitude de possibilités sont alors envisageables, notamment l'encapsulation qui sera détaillée dans la partie V.

La technique du spray-drying offre donc la possibilité de synthétiser de nouveaux matériaux à transition de spin. Des études complémentaires sont donc à prévoir pour déterminer la nature de ces nouveaux matériaux.

Chapitre IV.6. Encapsulation

L'étude sur l'encapsulation par spray-drying, présentée dans ce chapitre, est entièrement exploratoire pour les composés à transition de spin. Ces premiers essais ont permis de synthétiser des particules de type cœur@écorce à base de composé à transition de spin et de polyvinylpyrrolidone (PVP). Notre choix d'écorce s'est porté sur le PVP car il présente de nombreux avantages par rapport aux conditions expérimentales de la synthèse traditionnelle. Des protocoles expérimentaux ont donc été mis en place pour la confection de ces particules. Trois stratégies ont été envisagées. La première consiste à synthétiser des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{PVP}$ à partir de particules à TS obtenues par voie micellaire. Pour cela, une étude préliminaire a été mise en place pour comprendre et analyser le comportement du PVP et des particules à TS après séchage par spray-drying. La seconde stratégie consiste à utiliser le montage en Y et la buse binaire pour concevoir des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{PVP}$. Enfin, la troisième stratégie réside dans l'utilisation de la buse ternaire pour réaliser la synthèse des particules à TS directement lors du séchage et de l'encapsulation par le PVP. Des essais pour obtenir des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{PVP}$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2@\text{PVP}$ ont ainsi été tentés.

IV.6.1. Essais préliminaires de mise en forme de PVP et de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Dans un premier temps, des essais préliminaires de mise en forme ont été menés sur les matériaux sélectionnés, PVP et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, afin de mieux comprendre le comportement de ces matériaux lors du séchage par spray-drying. Les clichés MET des différents lots de particules sont regroupés sur la Figure 20. Les diffractogrammes de rayons X sur poudre et les propriétés optiques des particules à TS sont rassemblés sur la Figure 21.

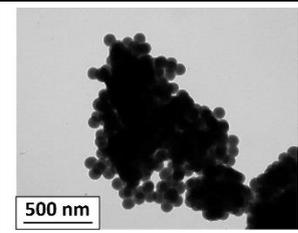
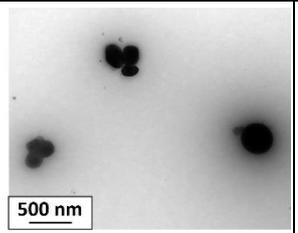
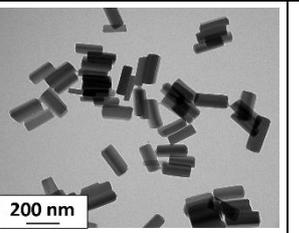
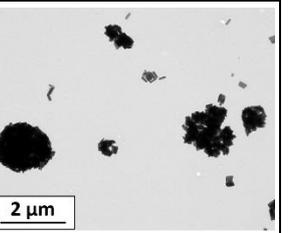
Buse binaire			
Lot 1. PVP Eau 12,5 g/L 90 °C (JFLM150)	Lot 2. PVP EtOH 12,5 g/L 80 °C (JFLM155)	Lot 3. Particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ avant séchage (JFLM90)	Lot 4. Particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ après séchage (JFLM156)
			
Sphères 100 nm	Sphères 200 nm	Bâtonnets isolés	Amas sphériques

Figure 20 : Clichés MET des différents lots de particules de PVP obtenues par séchage par spray-drying à partir de deux solutions avec des solvants différents (lots 1 et 2) et de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ synthétisés par la voie micellaire (lot 3) et séchées par spray-drying (lot 4)

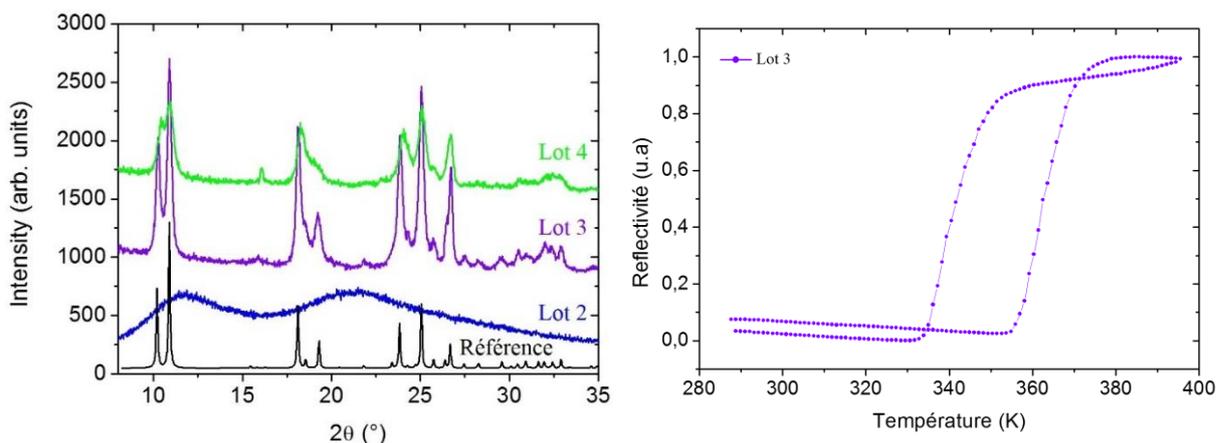


Figure 21 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des différents lots de particules de PVP et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ séchés par spray-drying ; En noir, diffractogramme de référence du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (Ref. interne : JFCE163) ; Suivi du signal optique en fonction de la température

Séchage de particules de PVP – Lots 1 et 2 :

La PVP est un polymère organique de formule $(C_6H_9NO)_n$ et de masse molaire égale à 40000 g/mol (Figure 22). Ce polymère a été sélectionné pour les essais car il est soluble dans les deux solvants utilisés dans nos synthèses : l'eau et l'éthanol. Il peut donc facilement être incorporé dans les solutions de réactifs. De plus, la mise en forme de ce polymère par spray-drying a déjà été décrit [31, 37].

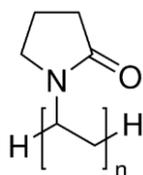


Figure 22 : Molécule de polyvinylpyrrolidone (PVP)

Les synthèses de composés à TS sont réalisées soit en milieu aqueux soit à partir de deux solutions aqueuse et éthanolique. Nous avons donc réalisé deux essais : le premier dans de l'eau et le second dans de l'éthanol à une concentration en PVP de 12,5 g/L. Pour cela, 0,25 g de PVP sont dissous dans 20 mL d'eau ou d'éthanol. Les solutions sont ensuite séchées au spray-drying à une température de 90 °C pour le système aqueux et 80 °C pour le système éthanolique. En raison de sa solubilité dans l'éthanol, les particules de PVP sont redispersées dans de l'éther diéthylique pour la réalisation des grilles MET.

Les particules obtenues à partir des deux solutions sont sphériques avec une taille moyenne de 100 nm pour les particules obtenues dans l'eau et 200 pour celles synthétisées dans l'éthanol. Ces expériences valident le séchage du PVP par spray-drying, il peut donc être utilisé pour les essais d'encapsulation.

Séchage de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) – Lots 3 et 4 :

Un autre essai a consisté à sécher au spray-drying une suspension de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Pour cela, les particules, préalablement synthétisées par la voie micellaire (*Ref. interne JFLM90*), sont dispersées dans de l'éthanol à une concentration de 1,5 g/mL. La suspension est ensuite séchée à une température de 80 °C.

Après séchage, les particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) conservent la même morphologie de bâtonnet mais ont tendance à se regrouper en amas sphériques. D'après ces résultats, nous remarquons également que les particules ne semblent avoir subi aucune dégradation au cours du processus de séchage.

La technique du spray-drying permet donc une mise en forme du PVP et des particules déjà synthétisées et peut être envisagée pour les essais d'encapsulation.

IV.6.2. Synthèse de particules cœur@écorce [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@PVP

La confection de particules de type cœur@écorce est envisagé selon trois voies de synthèse. La première consiste à encapsuler par du PVP des particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) préalablement synthétisées par la voie micellaire. Pour les autres voies, les particules à TS sont directement synthétisées et encapsulées lors de l'atomisation à l'aide des buses binaires et ternaires. Les clichés MET et MEB des lots de particules obtenus par ces deux voies sont regroupés sur la Figure 23. La Figure 24 rassemble les mesures optiques en fonction de la température ainsi que les diffractogrammes de poudre des différents lots de particules. A titre de comparaison, le diffractogramme de référence du composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) et les diffractogrammes des particules de PVP (lot 2) et [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) synthétisées par la voie micellaire et utilisées pour les essais d'encapsulation (lot 3) sont également présents sur la figure. Les caractéristiques des TS sont regroupées dans le Tableau 7. Ces lots seront décrits par la suite.

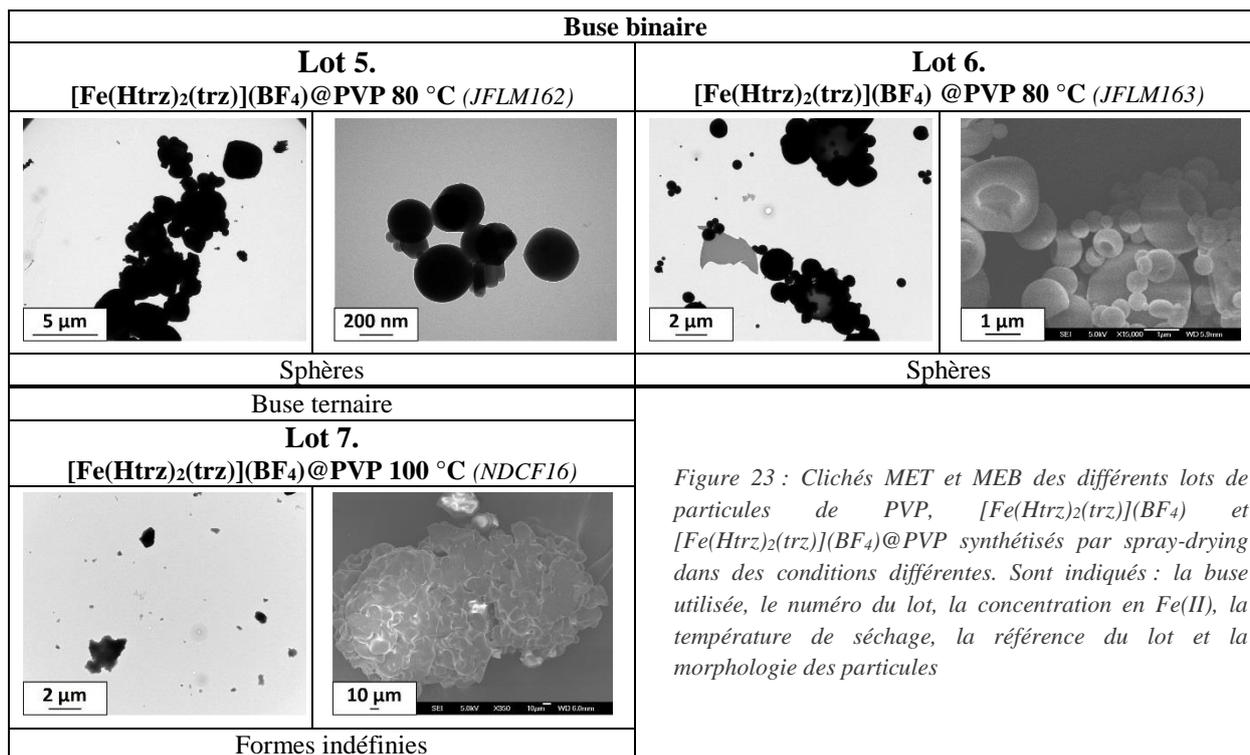


Figure 23 : Clichés MET et MEB des différents lots de particules de PVP, [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) et [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@PVP synthétisés par spray-drying dans des conditions différentes. Sont indiqués : la buse utilisée, le numéro du lot, la concentration en Fe(II), la température de séchage, la référence du lot et la morphologie des particules

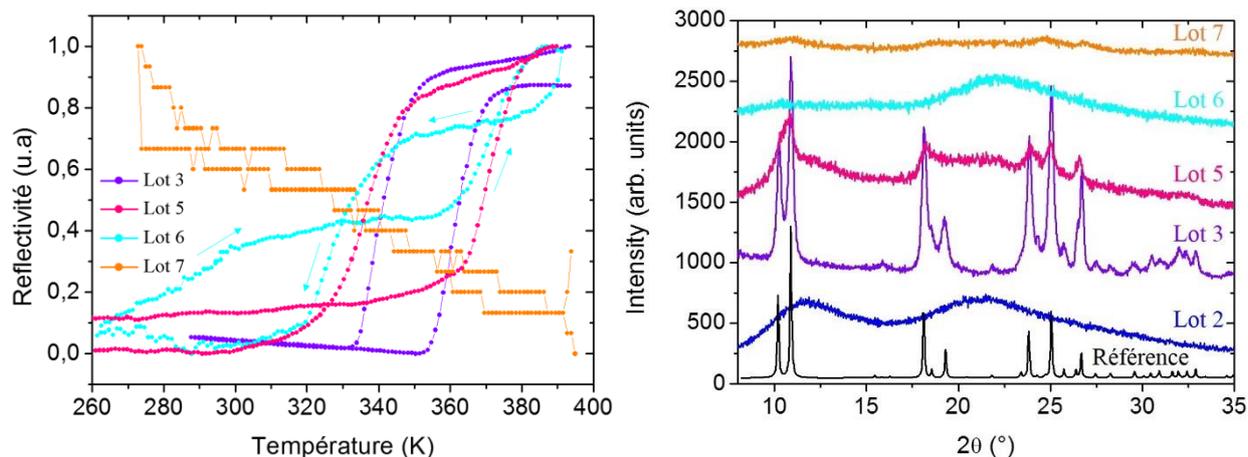


Figure 24 : Suivi du signal optique en fonction de la température et diffractogrammes de rayons X sur poudre des différents lots de particules de PVP, [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) et [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@PVP synthétisés par spray-drying ; En noir, diffractogramme de référence du composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) (Ref. interne : JFCE163)

Lot	Caractérisation	T _{1/2↓} - T _{1/2↑} (K)	T _{1/2} (K)	ΔT (K)	Référence
3	Optique	341 – 361	351	20	JFLM90
5	Optique	336 – 372	354	36	JFLM162
6	Optique	330 – 290/372	indéterminé		JFLM163
7	Optique		indéterminé		NDCF16

Tableau 7 : Caractéristiques de la TS déduites des mesures optiques pour les différents lots de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) et [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@PVP synthétisés par spray-drying

Dans l'ensemble, nous avons obtenu des particules à base [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) et de PVP avec une conservation du phénomène de transition de spin.

Buse binaire : synthèse de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@PVP à partir de particules à TS déjà formées – Lot 5 :

Nous avons utilisé une concentration en PVP à 12,5 g/L et un lot de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) obtenues par la voie micellaire (*Ref. interne : JFLM90*). Afin de réaliser l'encapsulation lors du séchage, nous avons utilisé la buse binaire avec le montage en Y. Pour cela, deux béchers sont préparés : le premier contenant 0,25 g de PVP dissous dans 20 mL d'éthanol et le second contenant 20 mL d'éthanol dans lesquels sont dispersées 0,05 g de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Les deux contenus des béchers sont ensuite aspirés en parallèle grâce au montage en Y et séchés à une température de 80 °C. Le produit récupéré est une poudre de couleur rose/gris pâle.

D'un point de vue général, les particules sont de forme sphérique et regroupées en amas. Nous pouvons supposer que les gros objets de taille micrométrique correspondent aux particules de PVP. Les particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) sont observées sur certains clichés MET mais sont probablement cachées dans ou sous les particules de PVP. Il nous est cependant difficile de déterminer avec précision la place des particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) par rapport au PVP. Bien que les particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@PVP soient peu cristallines, les massifs de pics correspondent à ceux trouvés dans les diffractogrammes des particules synthétisées par voie micellaire (lot 3) et du composé de référence. Ceci prouve la présence des particules au sein de la poudre obtenue. Notons également que le PVP (lot 2) est très peu cristallin. Les massifs de pics observés sont larges et peuvent être superposés à ceux du composé [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@PVP. Ces observations nous indiquent donc la présence du PVP et de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Les particules présentent une transition abrupte avec une large hystérèse. Nous remarquons cependant que les particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@PVP possèdent une hystérèse thermique plus large (36 K) que les particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) initiales (lot 3). Cette différence pourrait s'expliquer par la présence de PVP qui modifierait les propriétés de commutation des particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Or, il nous est difficile de distinguer les particules à transition de spin des particules de PVP. La synthèse de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@PVP reste à optimiser. Nous pouvons jouer sur le rapport particules à TS/PVP et/ou utiliser des particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) de plus grandes tailles afin d'améliorer et de visualiser l'encapsulation.

Buse binaire : synthèse directe de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@PVP – Lot 6 :

Afin de réaliser la synthèse des particules à TS et l'encapsulation directement lors de l'atomisation, nous avons utilisé le montage en Y avec la buse binaire. Dans un premier bécher, 0,1348 g de sel de fer, 0,02 g d'acide ascorbique et 0,25 g de PVP sont dissous dans 20 mL d'eau. Le second bécher contient une solution de 0,0825 g de 1,2,4-triazole dissous dans 20 mL d'éthanol. Après complète dissolution, les contenus des deux béchers sont alors aspirés en parallèle vers la buse binaire en parallèle et séchés à une température de 80 °C. La poudre obtenue après séchage est fine et de couleur rose clair.

Les particules obtenues après séchage sont sphériques, regroupées en amas et avec une taille de l'ordre du micromètre. Contrairement aux essais précédents, nous observons des particules qui semblent être creuses. Le cliché MEB suggère la présence de particules sous forme de « donut » ou bien présentant des trous en surface confirmant que ces particules sont creuses. A ce stade, nous ne sommes pas capables de distinguer les particules à transition de spin et les particules de PVP. Les particules obtenues peuvent être de type cœur@écorce ou des particules composites. Ces particules présentent un diffractogramme sur poudre relativement plat, signifiant que les particules sont très peu cristallines voire amorphes. L'absence de pic peut également indiquer que les particules à TS ne se sont pas formées lors du passage au spray-drying ou bien que le PVP empêche la caractérisation des particules à TS. Le diffractogramme des particules cœur@écorce présente principalement un large pic situé entre 20° et 25° qui coïncide avec celui du PVP (lot 2) mais le premier pic est inexistant. Le comportement magnétique de ce lot de particules est différent des autres lots obtenus par spray-drying. Les flèches présentes sur la figure indiquent le sens de la montée et de la descente en température. Nous pouvons cependant distinguer une transition de spin qui est cependant difficile à déterminer avec précision. Nous distinguons un $T_{1/2\downarrow}$ à 330 K mais la valeur de $T_{1/2\uparrow}$ est plus délicate à préciser car la transition s'effectue en deux étapes : vers 292 K et vers 372 K.

En résumé de cette courte étude sur la synthèse directe par atomisation de particules cœur@écorce $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{PVP}$, nous avons remarqué une morphologie de particules similaire aux autres essais réalisés par spray-drying, à savoir des particules micrométriques sphériques regroupées en amas. Par contre, les propriétés structurales et magnétiques sont différentes. **Les propriétés de commutation montrent une transition mais qui reste néanmoins délicate à interpréter. La réaction de complexation a donc bien eu lieu lors du séchage par atomisation et lors de l'encapsulation.**

Buse ternaire : synthèse directe de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{PVP}$ – Lot 7 :

Le dernier test réalisé par spray-drying pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est effectué avec la buse ternaire, idéale a priori pour l'encapsulation car elle permet la séparation des différents réactifs jusqu'au moment de l'atomisation. Pour la synthèse, nous avons donc préparé deux béchers. Dans le premier, 0,1348 g de sel de fer, 0,02 g d'acide ascorbique et 0,25 g de PVP sont dissous dans 20 mL d'eau. Dans le second, 0,0825 g de 1,2,4-triazole sont dissous dans 20 mL d'éthanol. Après dissolution totale, les deux solutions sont ensuite pulvérisées à l'aide de la buse ternaire et séchées à 100 °C. Le composé obtenu est une poudre grossière mauve foncé

Au vu du cliché MEB, les particules obtenues sont de gros amas de plusieurs micromètres sans forme définie et d'aspect grumeleux et poreux. Il est difficile de distinguer les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et de PVP, ni d'affirmer ou non que l'encapsulation a bien fonctionné. A titre de comparaison, les diffractogrammes du PVP et du composé de référence $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sont

également présents sur la figure. La non cristallinité des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{PVP}$ ne nous permet pas d'affirmer si les particules contiennent bien des particules cristallines $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Nous avons ensuite analysé ces particules cœur@écorce par réflectivité optique. La courbe obtenue est difficilement exploitable et la visualisation d'une transition délicate. Des analyses magnétiques complémentaires pourraient apporter plus d'informations concernant ce produit.

IV.6.3. Synthèse de particules cœur@écorce $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2@\text{PVP}$

Au cours de cette étude, nous avons effectué un essai de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2@\text{PVP}$. Cette synthèse reprend le protocole décrit précédemment pour les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{PVP}$ avec la buse ternaire. Dans le premier bécher, 2,784 g de sel de fer, 0,02 g d'acide ascorbique et 0,25 g de PVP sont dissous dans 20 mL d'eau. Dans le second bécher, 2,104 g de NH_2trz sont dissous dans 20 mL d'eau. Les contenus des deux béchers sont ensuite atomisés avec la buse ternaire et séchés à 100 °C. Les clichés MET et MEB des particules obtenues sont regroupés sur la Figure 25. Des analyses optiques et structurales ont été réalisées et sont rassemblées sur la Figure 26. A titre de comparaison, les diffractogrammes du composé de référence $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et du PVP sont également présents sur la figure. Enfin, les caractéristiques de la TS sont présentes dans le Tableau 8.

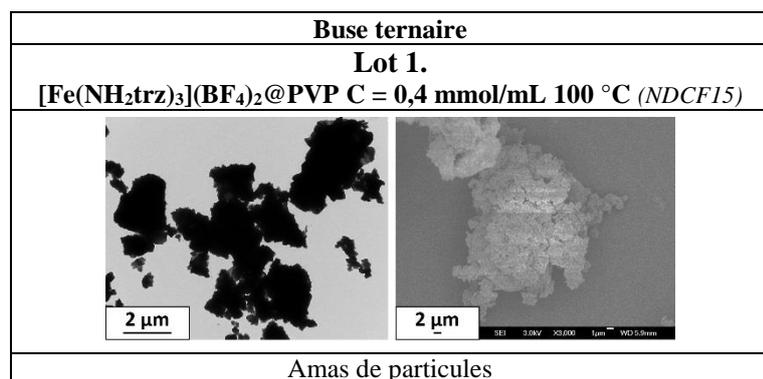


Figure 25 : Clichés MET et MEB du lot de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2@\text{PVP}$ synthétisé au spray-drying. Sont indiqués : la buse utilisée, le numéro du lot, la concentration en sel de Fe(II), la température de séchage, la référence du lot et la morphologie des particules

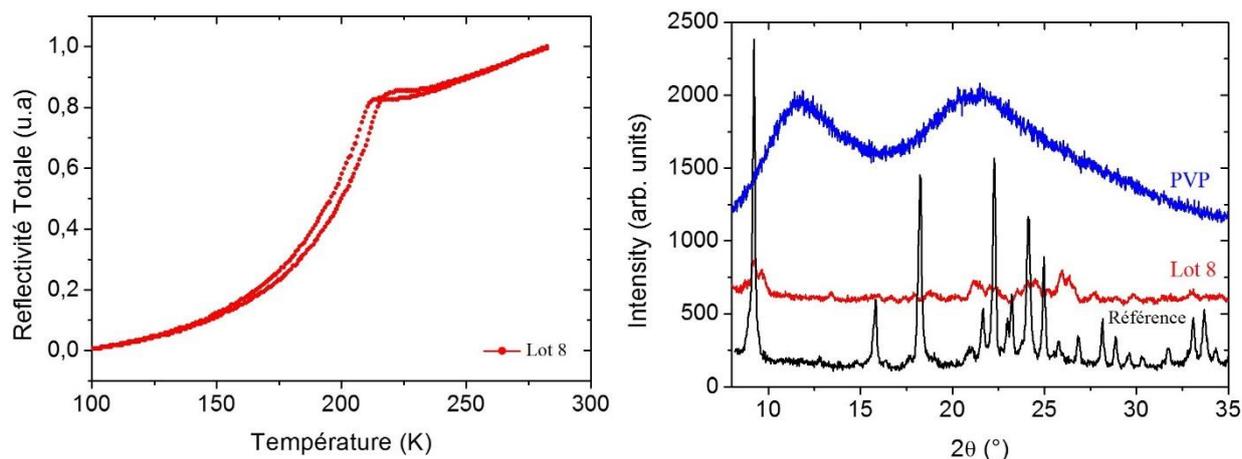


Figure 26 : Suivi du signal optique en fonction de la température et diffractogrammes de rayons X sur poudre des différents lots de particules de PVP, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2@PVP$ synthétisés par spray-drying ; En noir, diffractogramme de référence du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ (Ref. interne : JFLM59)

Lot	Caractérisation	$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)	Référence
8	Optique	193 – 199	196	6	NDCF15

Tableau 8 : Caractéristiques de la TS déduites des mesures optiques du lot de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2@PVP$ synthétisé par spray-drying

Les particules obtenues après séchage n'ont pas de forme spécifique, elles semblent être regroupées en amas de taille micrométrique. La distinction entre le PVP et les particules à transition de spin reste délicate sur la base de ces seuls clichés. Les particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2@PVP$ sont peu cristallines, il nous est donc difficile de distinguer la phase cristalline de ces particules. Des mesures de réflectivité révèlent une transition vers 196 K avec une hystérèse étroite de 6 K.

Le spray-drying a donc permis l'élaboration de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2@PVP$ présentant des propriétés de commutation, preuve que la réaction a bien eu lieu. Il est cependant difficile de conclure sur la morphologie des particules. Des particules de type cœur@écorce ou des particules composites ont pu être obtenues.

IV.6.4. Conclusion sur l'encapsulation

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés aux différentes possibilités de montage et de mise en œuvre pour la conception de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@PVP$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2@PVP$ par spray-drying.

Les divers essais réalisés montrent la possibilité de combiner des particules à TS préalablement synthétisées et du PVP sans endommager les particules à TS et en conservant le caractère bistable du matériau. Les résultats concernant les synthèses directes des particules à TS lors du séchage avec les buses binaire et ternaire ont été un peu plus délicats à analyser. En effet, d'un point de vue morphologie

des particules, **il nous a été impossible de distinguer les particules à TS et le PVP** : des particules cœur@écorce ou composites ont pu être obtenues.

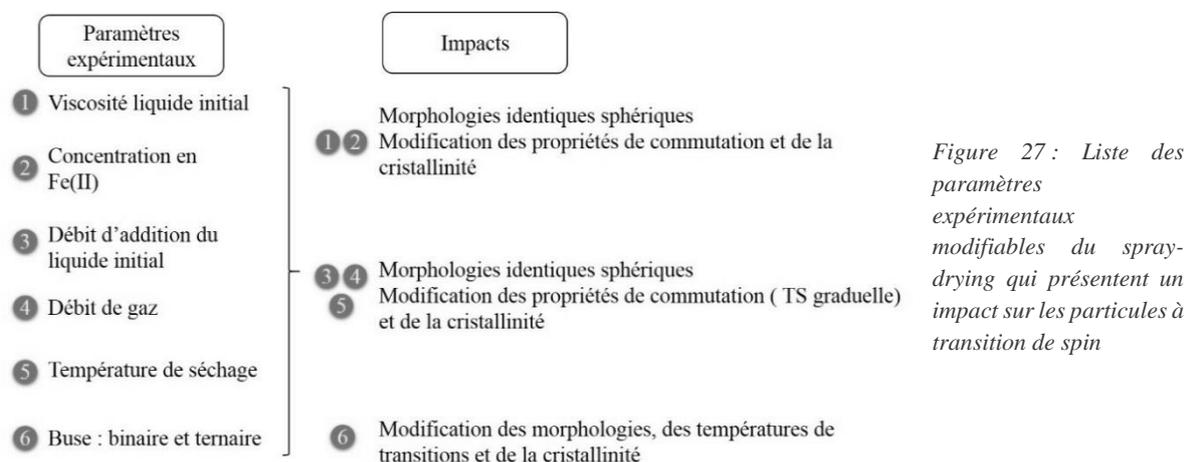
De plus, nous avons observé **une perte importante de la cristallinité** rendant la caractérisation des phases peu évidente. Enfin, **les propriétés de commutation montrent, dans l'ensemble des cas, une transition, signe que la réaction de complexation a eu lieu lors du séchage et de l'encapsulation, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre IV.5.** Les essais avec la buse binaire montrent des transitions abruptes, différentes des TS graduelles mesurées pour les composés non encapsulés dans le chapitre précédent. **Ceci peut être expliqué par les interactions avec le PVP qui modifierait les propriétés de commutation des matériaux à TS.**

Chapitre IV.7. Discussions et conclusion sur le spray-drying

Il est tout d'abord important de rappeler que la technique du spray-drying est un procédé nouveau pour les composés à transition de spin. Nous avons donc choisi d'explorer cette technique dans le but de concevoir des particules de taille, de morphologie et de propriétés différentes et nouvelles et d'accéder à de nouveaux matériaux.

IV.7.1. Influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie des particules

Au début de cette étude, nous avons fait le point sur les différents paramètres expérimentaux susceptibles d'impacter nos composés à transition de spin. Nous avons, grâce aux nombreux essais réalisés, observé les effets de certains paramètres sur les particules (Figure 27).



Au cours des divers essais présentés dans cette partie, nous avons fait le choix de n'exposer uniquement qu'un des paramètres de séchage : la température lors de l'atomisation. Nous avons cependant également étudié l'impact de la vitesse de la pompe, l'aspiration et le débit de gaz. **Ces trois paramètres, tout comme la température de séchage, ne semblent pas avoir de réelle influence sur les tailles et les morphologies des particules.** A titre d'exemple, deux essais de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtenues à l'aide de la buse binaire sont présentés sur la Figure 28 avec des protocoles de séchage différents.

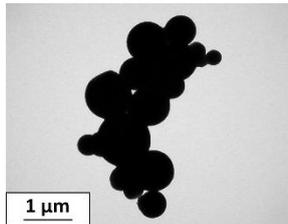
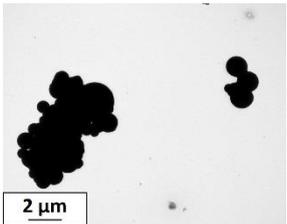
Composé 1 : C = 0,02 mmol/mL ; Température : 100 °C ; Aspiration : 70 % ; Pompe : 10 % ; Débit : 40 – 50 ; Buse binaire (JFLM141)	Composé 2 : C = 0,02 mmol/mL ; Température : 80 °C ; Aspiration : 60 % ; Pompe : 20 % ; Débit : 40 – 50 ; Buse binaire (JFLM146)
	
Particules sphériques	Particules sphériques

Figure 28 : Clichés MET et protocole de séchage des particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ séchées à des températures, une aspiration et une vitesse de pompe différentes

Au travers de l'ensemble de ces résultats, le spray-drying est une technique qui conduit à des particules sphériques, de l'ordre du micromètre, regroupées en amas. Ceci est en accord avec les morphologies généralement trouvées dans la littérature. Nous observons également que, quel que soit le protocole de séchage, nous obtenons le même type de morphologie.

Sur certains clichés MEB, nous avons observé des particules « cassées » laissant supposer que les particules observées sont en réalité creuses. A titre d'exemple, quelques clichés MET et MEB sont rassemblés sur la Figure 29.

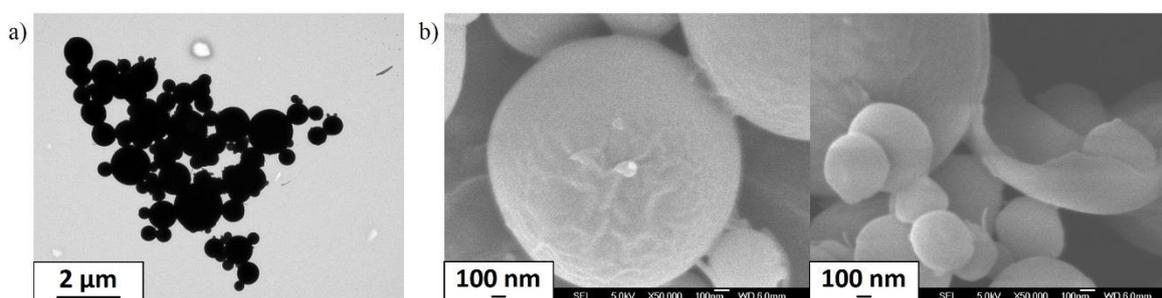


Figure 29 : Clichés MET (a) et MEB (b) de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ séchées à 80 °C

D'après nos observations et les divers résultats présents dans la littérature, **il semble fort probable que la majorité des particules obtenues avec la buse binaire soient creuses**. D'après les diverses morphologies susceptibles d'être observées avec le spray-drying, il est possible, en jouant sur certains paramètres de séchage, de changer la forme des particules [4]. Ainsi, en modifiant la température de séchage, nous pouvons obtenir des particules sphériques denses. L'obtention de particules de formes plus exotiques comme les particules framboises auraient été possibles en utilisant des suspensions de particules à TS déjà synthétisées. En jouant sur la taille des particules initiales, la forme des particules finales de type framboise auraient été différentes. Enfin, l'utilisation d'une buse à ultrasons nous aurait probablement permis d'obtenir des particules de type « donut » [26].

IV.7.2. Impacts sur les propriétés structurales et de commutation

Le spray-drying modifie les tailles et les morphologies des particules et également les propriétés structurales et optiques. Nous avons observé, avec les buses binaire et ternaire, des composés très faiblement cristallins. **La diminution de la cristallinité des particules pourrait s'expliquer par une taille nanométrique.** Or nous obtenons des particules de l'ordre du micromètre. Les particules sphériques observées pourraient donc être composées d'une multitude de nanoparticules. Carné Sanchez et coll. ont montré que les particules de matériaux MOF obtenues par spray-drying pouvaient être décomposées par un passage prolongé dans un bain à ultrasons libérant ainsi les nanoparticules dont elles sont constituées (Figure 30) [7].

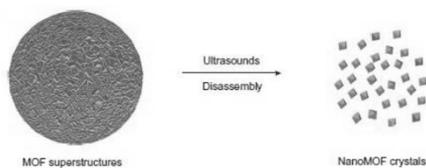


Figure 30 : Schéma de dégradation des particules obtenues par spray-drying en nanoparticules après passage dans un bain à ultrasons [7]

Nous avons donc testé cette méthode sur des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Ref. interne JFLM161) séchées avec la buse binaire et le montage en Y à une température de 80 °C. Les particules sont dispersées dans de l'éthanol et passées dans un bain à ultrasons pendant 2 min, 20 min et 1 h. Les clichés MET des particules passées aux ultrasons (US) aux différents temps sont regroupés sur la Figure 31.

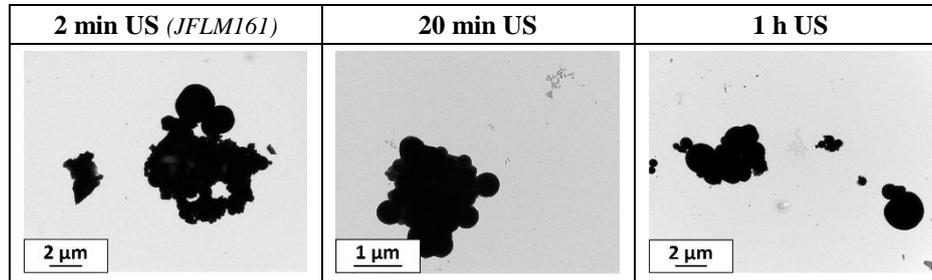


Figure 31 : Clichés MET du lot de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ séché avec la buse binaire et le montage en Y à une température de 80 °C. Les particules sont passées aux ultrasons pendant 2 min, 20 min et 1 h.

Le temps de 2 min correspond au temps classique dans le bain à US pour la réalisation des grilles MET. Après 20 minutes et 1 h aux ultrasons, les particules ne se sont pas désagrégées, nous observons les mêmes amas de particules sphériques micrométriques qu'à un temps de 2 minutes. Notons cependant la présence de quelques nanoparticules à 20 min et 1 h. Les particules semblent donc très résistantes aux ultrasons. Il serait peut être nécessaire d'augmenter le temps de passage aux ultrasons ou d'utiliser un bain à ultrasons plus puissant.

En ce qui concerne les propriétés de commutation, nous avons vu que le séchage par atomisation modifiait les propriétés magnétiques et optiques. L'ensemble des mesures magnétiques montre des transitions plus graduelles sont observées avec une diminution de la largeur de l'hystérèse. Les propriétés optiques ont été plus délicates à mesurer. En effet, pour certains lots, nous avons observé une

dégradation de la poudre lors des cycles en température, empêchant alors la récupération d'un signal correct. Un exemple de mesure optique de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est illustré sur la Figure 32 (Ref. interne : JFLM158). Ce lot de particules a été réalisé avec la buse binaire et le montage en Y à une température de séchage de 80 °C.

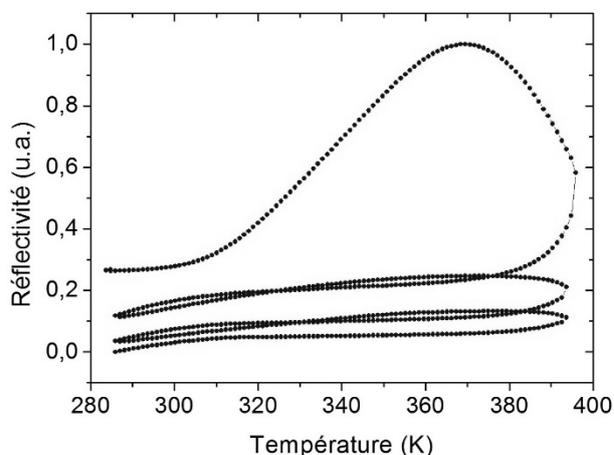


Figure 32 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température pour le lot de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ séché avec la buse binaire et le montage en Y à une température de séchage de 80 °C (Ref. interne : JFLM158)

Le produit récupéré en fin de séchage est une poudre rose et fine. Après la mesure en réflectivité la poudre devient marron, signe d'une dégradation. Si nous considérons que les particules sphériques et les amas sont composés d'une multitude de nanoparticules, nous pouvons alors supposer que ces nanoparticules, de par leurs tailles extrêmement petites, sont plus fragiles et se détériorent plus facilement lors des mesures optiques.

La diminution, voire la disparition dans certains cas, de l'hystérèse et la tendance graduelle des TS observées au cours de l'étude pourraient être expliquées par un nombre insuffisant de centres métalliques en interaction au sein d'une nanoparticule constituant une particule micrométrique. En 2005, Kawamoto et coll réalisèrent des simulations Monte Carlo. Les auteurs ont montré qu'il était possible d'obtenir une hystérèse avec des nanoparticules cubiques de 6 molécules de côté [38]. Enfin plus récemment, dans les travaux Muraoka et coll, les effets de surface ont été pris en compte. Les résultats obtenus (Figure 33) montrent que pour des nanoparticules de moins de 40 molécules de côté, la température de transition $T_{1/2}$ se décale vers les basses températures, la largeur de l'hystérèse diminue et le résidu haut spin à basse température augmente [39].

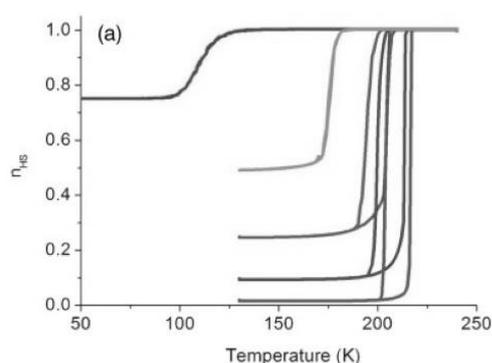


Figure 33 : Evolution théorique de la fraction haut spin de nanoparticules cubiques de tailles différentes. De gauche à droite, $L = 4, 7, 10, 40$ et 200 ($L =$ nombre de molécules) [39]

La relation entre taille de particule et propriété est en cours d'étude dans la communauté scientifique, et sujet à controverse. Ceci étant dit, il semble que les propriétés de TS ne soient affectées par la diminution du nombre de centres métalliques pour des particules très inférieures à 10 nm. **La modification des propriétés observées ici pourrait indiquer que les particules à TS créées sont en réalité très inférieures à 10 nm.**

IV.7.3. Conclusions

Le spray-drying est une technique purement exploratoire pour les composés à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole. Au commencement de cette étude, plusieurs questions s'étaient alors posées. Nous sommes en mesure, grâce aux différents essais, d'y apporter quelques réponses :

1. Nos travaux ont montré qu'**il est donc possible de réaliser des composés à transition de spin avec la technique du spray-drying.**
2. **Les particules obtenues pour les trois composés étudiés présentent une transition de spin, signe que la réaction de complexation a bien eu lieu lors de la synthèse et du séchage.** Cependant, en comparaison avec les produits de référence des trois composés, obtenus par synthèse traditionnelle, les transitions apparaissent beaucoup plus graduelles, décalées vers les basses températures et nous avons également observé une diminution et/ou une disparition de l'hystérèse. Les analyses structurales montrent **des matériaux trop peu cristallins**, nous empêchant toute analyse fiable sur la nature des phases de ces composés. Cependant, nous avons observé de nombreuses différences avec les composés de référence des trois matériaux étudiés. **La diminution systématique de la taille des domaines cohérents pour les matériaux obtenus par spray-drying est cohérente avec le caractère graduel de la transition de spin.**
3. Contrairement aux synthèses traditionnelle et micellaire où des formes de particules différentes ont été observées, **nous avons réussi à homogénéiser la morphologie des particules en obtenant uniquement des particules sphériques. Cette homogénéisation de la morphologie pourrait être intéressante dans une étape de développement de ces matériaux.**
4. Les travaux entrepris sur l'encapsulation par du PVP montrent que cette méthode est prometteuse. Malgré nos difficultés à distinguer le PVP des particules à TS et à caractériser les particules, nous avons observé un comportement magnétique dans l'ensemble des essais, signe que la formation de particules cœur@écorce a fonctionné.

En conclusion, nos travaux exploratoires montrent que le spray-drying est certainement une voie d'intérêt dans l'étape de développement de particules à transition de spin. Un effort, probablement chronophage et délicat, de caractérisations fines serait nécessaire de même qu'une rationalisation des différents paramètres expérimentaux. Notre travail montre la faisabilité de cette approche et constitue donc la première pierre à l'édifice.

Bibliographie

1. L. Le Moyne, *Atomisation, pulvérisations et aérosols - Instrumentation* Technique de l'ingénieur, **2010**, af3620
2. F. Gomez, K. Saleh, *Mise en forme des poudres - Séchages par atomisation. Principes*, Technique de l'ingénieur, **2012**, j2256
3. F. Belleteix, D. Ruetti, *Introduction à l'Atomisation de Séchage - BÜCHI* **2013**
4. A. B. D. Nandiyanto, K. Okuyama, *Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges*, Adv. Powder Technol., **2011**, 22, 1-19
5. Büchi, *Atomiseur de séchage B-290*
6. Büchi, *Mode d'emploi - Atomiseur de séchage B-290*
7. A. Carné-Sanchez, I. Imaz, M. Cano-Sarabia, D. MasPOCH, *A spray-drying strategy for synthesis of nanoscale metal-organic frameworks and their assembly into hollow superstructures*, Nat. Chem., **2013**, 5, 203-211
8. O. Kašpar, M. Jakubec, F. Štěpánek, *Characterization of spray dried chitosan-TPP microparticles formed by two- and three-fluid nozzles*, Powder Technol., **2013**, 240, 31-40
9. K. Okuyama, I.W. Lenggoro, *Preparation of nanoparticles via spray route*, Chem. Eng. Sci., **2003**, 58, 537-547
10. M. Abdullah, F. Iskandar, S. Shibamoto, T. Ogi, K. Okuyama, *Preparation of oxide particles with ordered macropores by colloidal templating and spray pyrolysis*, Acta Mater., **2004**, 52, 5151-5156
11. C. Bonazzi, J.-J. Bimbenet, *Séchage des produits alimentaires - Appareils et applications*, Technique de l'ingénieur, **2008**, f3002
12. B. Julian-Lopez, C. Boissiere, C. Chanéac, D. Grosso, S. Vasseur, S. Miraux, E. Duguet, C. Sanchez, *Mesoporous maghemite-organosilica microspheres: a promising route towards multifunctional platforms for smart diagnosis and therapy*, J. Mater. Chem., **2007**, 17, 1563-1569
13. F. Gomez, K. Saleh, *Mise en oeuvre des poudres - Séchage par atomisation. Procédé*, Technique de l'ingénieur, **2012**, j2257
14. F. Belleteix, D. Ruetti, *Optimisation de mon process d'Atomisation - BÜCHI*, **2013**
15. C. Boissiere, D. Grosso, A. Chaumonnot, L. Nicole, C. Sanchez, *Aerosol route to functional nanostructured inorganic and hybrid porous materials*, Adv. Mater., **2011**, 23, 599-623
16. F. Iskandar, S. -G. Kim, A. B. D. Nandiyanto, Y. Kaihatsu, T. Ogi, K. Okuyama, *Direct synthesis of hBN/MWCNT composite particles using spray pyrolysis*, J. Alloys Compd., **2009**, 471, 166-171
17. R. Vehring, *Pharmaceutical particle engineering via spray drying*, Pharm. Res., **2008**, 25, 999-1022
18. D. E. Walton, C. J. Mumford, *Spray Dried Products—Characterization of Particle Morphology*, Chem. Eng. Res. Des., **1999**, 77, 21-38
19. J. -P. Benoit, J. Richard, M.-C. Venier-Julienne, *Microencapsulation*, Technique de l'ingénieur, **2013**, j2210
20. J. Richard, J.-P. Benoit, *Microencapsulation*, Technique de l'ingénieur, **2000**, j2210
21. A. Alhalaweh, S.P. Velaga, *Formation of Cocrystals from Stoichiometric Solutions of Incongruently Saturating Systems by Spray Drying*, Cryst. Growth Des., **2010**, 10, 3302-3305
22. K. Okuyama, M. Abdullah, I. W. Lenggoro, F. Iskandar, *Preparation of functional nanostructured particles by spray drying*, Adv. Powder Technol., **2006**, 17, 587-611

23. A. B. D. Nandiyanto, N. Hagura, F. Iskandar, K. Okuyama, *Design of a highly ordered and uniform porous structure with multisized pores in film and particle forms using a template-driven self-assembly technique*, Acta Mater., **2010**, 58, 282-289
24. C. Jamin, *Synthèse et étude du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion*, **2014**, Université de Liège
25. H. Chang, K. Okuyama, *Optical properties of dense and porous sphéroids consisting of primary silica nanoparticles*, Aerosol Sci. Technol., **2002**, 33, 1707-1720
26. F. Iskandar, L. Gradon, K. Okuyama, *Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol*, J. Colloid Interface Sci., **2003**, 265, 296-303
27. W. Widiyastuti, S.Y. Lee, F. Iskandar, K. Okuyama, *Sintering behavior of spherical aggregated nanoparticles prepared by spraying colloidal precursor in a heated flow*, Adv. Powder Technol., **2009**, 20, 318-326
28. F. Iskandar, H. Chang, K. Okuyama, *Preparation of microencapsulated powders by an aerosol spray method and their optical properties*, Adv. Powder Technol., **2003**, 14, 349- 367
29. F. Iskandar, A. B. D. Nandiyanto, W. Widiyastuti, L. S. Young, K. Okuyama, L. Gradon, *Production of morphology-controllable porous hyaluronic acid particles using a spray-drying method*, Acta Biomater., **2009**, 5, 1027-1034
30. A. B. D. Nandiyanto, O. Arutanti, T. Ogi, F. Iskandar, T. O. Kim, K. Okuyama, *Synthesis of spherical macroporous WO_3 particles and their high photocatalytic performance*, Chem. Eng. Sci., **2013**, 101, 523-532
31. J. Meeus, D. J. Scurr, K. Amssoms, M. C. Davies, C. J. Roberts, G.V.d. Mooter, *Surface characteristics of spray-dried microspheres consisting of PLGA and PVP: relating the influence of heat and humidity to the thermal characteristics of these polymers*, Mol. Pharmacol., **2013**, 10, 3213-3224
32. Q. Wang, J. Zhang, B. Mu, L. Fan, A. Wang, *Facile preparation of magnetic 2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride chitosan/ Fe_3O_4 /halloysite nanotubes microspheres for the controlled release of ofloxacin*, Carbohydr. Polym., **2014**, 102, 877-883
33. A. A. McBride, N. D. Price, L. R. Lamoureux, A. A. Elmaoued, J. M. Vargas, N. L. Adolphi, P. Muttill, *Preparation and characterization of novel magnetic nano-in-microparticles for site-specific pulmonary drug delivery*, Mol. Pharmacol., **2013**, 10, 3574-3581
34. G. -W. Zhou, J. Wang, P. Gao, X. Yang, Y. -S. He, X. -Z. Liao, J. Yang, Z.-F. Ma, *Facile Spray Drying Route for the Three-Dimensional Graphene-Encapsulated Fe_2O_3 Nanoparticles for Lithium Ion Battery Anodes* Ind. Eng. Chem. Res., **2013**, 52, 1197-1204
35. V. Tokárová, O. Kašpar, Z. Knejzlík, P. Ulbrich, F. Štěpánek, *Development of spray-dried chitosan microcarriers for nanoparticle delivery*, Powder Technol., **2013**, 235, 797-805
36. N. Daro, *Polymères de Fe(II) à transition de spin à base de triazole : synthèse, étude des propriétés et nouvelles potentialités - Thèse n°4994*, **2013**, Université de Bordeaux
37. M. J. Kim, J. H. Lee, H. Yoon, S. J. Kim, D. Y. Jeon, J. J. Jang, D. Lee, G. Khang, *Preparation, characterization and in vitro dissolution of aceclofenac-loaded PVP solid dispersions prepared by spray drying or rotary evaporation method*, J. Pharma. Invest., **2013**, 43, 107-113
38. T. Kawamoto, S. Abe, *Thermal hysteresis loop of the spin-state in nanoparticles of transition metal complexes: Monte Carlo simulations on an Ising-like model*, Chem. Commun., **2005**, 3933-3935
39. A. Muraoka, K. Boukheddaden, J. Linarès, F. Varret, *Two-dimensional Ising-like model with specific edge effects for spin-crossover nanoparticles: A Monte Carlo study*, Phys. Rev. B, **2011**, 84, 054119

Partie V. Greffage direct de nanoparticules d'or : $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4) @ \text{Au}$

Chapitre V.1. Objectifs de travail	217
Chapitre V.2. Synthèse de particules hybrides $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4) @ \text{SiO}_2$ par voie indirecte	219
V.2.1. Etat de l'art sur les particules hybrides et la silice.....	219
V.2.2. Synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4) @ \text{SiO}_2$ par voie micellaire et procédé sol-gel en milieu acide.....	222
V.2.3. Synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4) @ \text{SiO}_2$ par voie micellaire et procédé sol-gel en milieu basique...	226
V.2.4. Conclusions et perspectives sur l'encapsulation par la silice.....	229
Chapitre V.3. Synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4) @ \text{Au}$ par greffage direct de nanoparticules d'or	232
V.3.1. Etat de l'art sur les nanoparticules d'or.....	232
V.3.2. Synthèses préliminaires des particules et mise en place d'un protocole expérimental pour le greffage.....	237
V.3.3. Synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4) @ \text{Au}$ au rapport 1:1 avec des nanoparticules d'or de 10 nm.....	246
V.3.4. Synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4) @ \text{Au}$: modulation de la concentration en nanoparticules d'or de 10 nm.....	247
V.3.5. Synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4) @ \text{Au}$: modulation de la taille des nanoparticules d'or.....	249
V.3.6. Validation du greffage des nanoparticules d'or.....	251
Chapitre V.4. Conclusion et perspectives	253
V.4.1. Origine du greffage des nanoparticules d'or sur les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et influence du PVP.....	254
V.4.2. Mesures des propriétés magnétiques.....	255
V.4.3. Perspectives.....	257
Bibliographie.....	259



Chapitre V.1. Objectifs de travail

Le design de particules est une thématique de plus en plus étudiée au sein de la communauté scientifique. De nombreuses combinaisons de matériaux permettent la création de nouveaux composés, comme les matériaux hybrides, présentant des propriétés inédites. C'est dans cette optique que nous nous sommes penchés sur la question du design de particules à transition de spin et plus particulièrement sur la confection de particules $\text{TS}@\text{Au}$. L'objectif principal de cette partie est de greffer des nanoparticules d'or sur des particules à transition de spin $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Pour cela, nous avons exploré deux voies de synthèse détaillées sur la Figure 1. **Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec Stéphane Mornet du groupe Chimie des Nanomatériaux de l'ICMCB.**

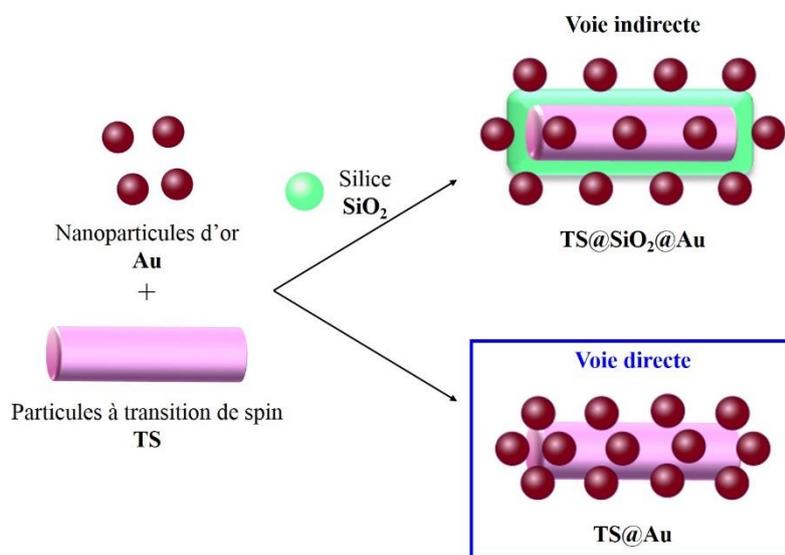


Figure 1 : Schéma récapitulatif des deux voies de synthèse possible pour la réalisation de particules à transition de spin greffées par des nanoparticules d'or

La première voie, dite **indirecte**, consiste à réaliser une écorce de silice sur les particules à TS. Cette couche de silice va servir de protection et de point d'ancrage pour le greffage et/ou la synthèse de nanoparticules (Np) d'or. Cette voie est actuellement au centre des efforts de la communauté travaillant sur la transition de spin. Le choix de l'utilisation de la silice comme écorce se base sur les nombreux avantages qu'offre ce matériau pour l'assemblage de composés et de molécules. En effet, elle peut être facilement modifiée en surface et fonctionnalisée. La fonctionnalisation peut se faire par une réaction chimique en surface des particules mais aussi par une simple adsorption de tensioactifs ou de ligands [1]. Cette étape permet de modifier l'hydrophobicité et d'améliorer la stabilité des particules. Il est ainsi possible de contrôler l'état de surface des particules et donc la mouillabilité, l'adhésion ou la résistance à la corrosion. L'utilisation de la silice permet également de réduire la conductivité du matériau « bulk » constituant le cœur [2]. Fonctionnalisée, la silice permet donc d'assembler une multitude de composés. Nous avons mis au point un protocole de synthèse pour la réalisation de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SiO}_2@\text{Au}$ à partir de la synthèse micellaire présentée dans la Partie III.

Plusieurs essais ont été réalisés pour procéder à la synthèse de l'écorce de silice dans des conditions acides et basiques.

La seconde voie est une approche originale dans le contexte de l'étude des matériaux à TS. Elle vise l'**assemblage direct** de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) et de Np d'or sans étape de création d'une écorce de silice. Le greffage d'or sur des particules, inorganiques ou organiques, améliore de nombreuses propriétés physiques, mais aussi la stabilité chimique en protégeant le matériau formant le cœur de l'oxydation et de la corrosion. L'or améliore également la biocompatibilité, la bioaffinité *via* des fonctionnalisations de groupements terminaux (amine ou thiol) et les propriétés optiques [2]. Ces divers éléments et les propriétés plasmoniques plus qu'intéressantes des nanoparticules d'or ont attiré notre attention. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse de particules **[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@Au**. Nous avons mis au point un procédé de synthèse permettant, pour la première fois, la combinaison directe et rapide des particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) et des nanoparticules d'or. L'investigation de différentes tailles de nanoparticules d'or aura pour but de proposer, là aussi, un design rationnel et optimisé de particules greffées.

Chapitre V.2. Synthèse de particules hybrides [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@SiO₂@Au par voie indirecte

Au cours de cette étude, nous avons réalisé des synthèses dans le but de concevoir des particules hybrides à base de matériaux à transition de spin, de silice et de nanoparticules d'or. L'objectif est de vérifier la faisabilité des synthèses de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@SiO₂ pour ensuite réaliser un greffage de nanoparticules d'or.

Un bref état de l'art sur la synthèse de particules hybrides et de particules de silice va permettre de mieux comprendre les synthèses étudiées dans ce chapitre ainsi que notre démarche expérimentale. Suivront ensuite les résultats des divers essais réalisés. Nous avons mis au point des protocoles expérimentaux dans le but d'élaborer l'écorce de silice. Dans chaque cas, nous avons utilisé la synthèse par voie micellaire, étudiée dans la partie III. **Les micelles inverses formées par le tensioactif Tergitol NP-9 sont utilisées comme des nanoréacteurs pour la synthèse de la silice autour des particules à transition de spin.**

V.2.1. Etat de l'art sur les particules hybrides et la silice

V.2.1.1. Particules hybrides

Un matériau hybride correspond à une association de deux entités chimiques différentes, qui peuvent être imbriquées, entièrement ou partiellement, l'une dans l'autre ou bien être côte à côte. Le simple assemblage de deux entités synthétisées indépendamment ne suffit pas à utiliser le terme hybride. Il est donc nécessaire de les synthétiser simultanément dans le même milieu, avec si besoin l'utilisation d'un agent de couplage, ou de synthétiser une entité qui servira ensuite de germe lors de la synthèse de la deuxième entité. Chaque composant possède ses propres propriétés, de même nature ou non (électrique, optique ou mécanique), complémentaires ou opposées. L'assemblage hybride multifonctionnel présentera donc les deux propriétés.

Il existe de nombreux types d'assemblage mais nous nous focaliserons dans cette partie aux systèmes cœur@écorce. Les méthodes pour la réalisation de ces systèmes sont multiples :

- Le dépôt en phase vapeur qui consiste à vaporiser ou décomposer thermiquement des précurseurs sur une surface de manière contrôlée. Cela comprend le dépôt chimique ou physique en phase vapeur (CVD et PVD) [3] et le dépôt de couches atomiques (ALD) [4], couramment utilisés pour la synthèse de films inorganiques homogènes métalliques ou d'oxydes métalliques sur une surface plane. Par ailleurs, il est également possible d'employer le dépôt en phase vapeur pour des objets sphériques pour la réalisation de particules cœur@écorce [5].
- La technique du layer-by-layer réside dans le fait de déposer de façon répétitive un premier polyélectrolyte sur un colloïde de charge opposée, puis un second polyélectrolyte possédant une

charge opposée au précédent formant alors des multicouches. Cette méthode de dépôt, initialement utilisée pour modifier l'état de surface de substrats plats, s'est étendue aux particules sphériques [6].

- La polymérisation en émulsion est couramment employée pour l'encapsulation de particules par une couche de polymère. Un exemple connu est la synthèse de particules cœur@écorce à base de silice et de polystyrène [7, 8].
- Une autre méthode est la minéralisation par voie sol-gel. Grâce à l'hydrolyse et la condensation de précurseurs de silice, il est possible de réaliser une écorce minérale de silice sur une particule [9-11]. Deux exemples de particules sont regroupés sur la Figure 2.

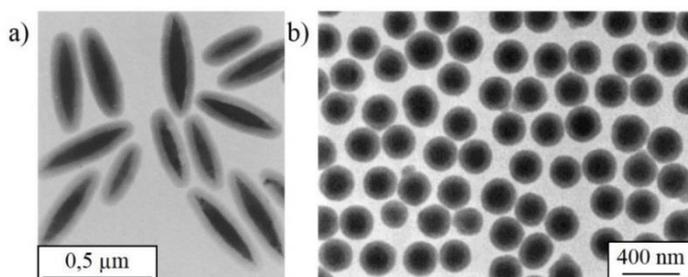


Figure 2 : Clichés MET de particules cœur@écorce : (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$ [9] et (b) $ZnS@SiO_2$ [10]

La réduction d'un sel métallique permet également de réaliser des objets possédant des coques métalliques. Il est toutefois indispensable de maîtriser la cinétique de réduction du sel métallique en jouant sur la température de réaction ou bien la concentration de l'agent réducteur. Par exemple, l'adsorption d'un agent réducteur tel que des ions Sn^{2+} sur des particules de silice permet la réalisation d'une écorce d'argent [12]. Généralement, pour obtenir une écorce métallique homogène, il est nécessaire d'utiliser dans un premier temps des nanoparticules métalliques qui vont servir de germes pour la réduction d'un sel métallique [13-16]. Cette étape intermédiaire permet la formation d'une écorce homogène (Figure 3).

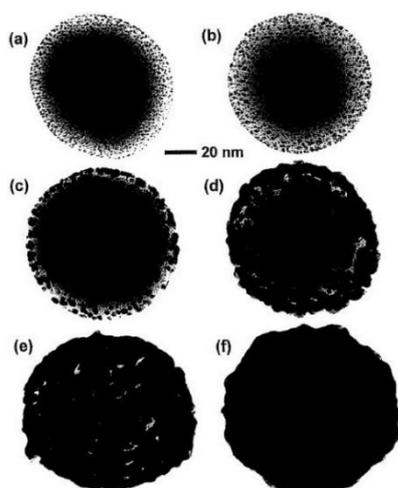


Figure 3 : Clichés MET de particules de silice (120 nm de diamètre) recouverte de particules d'or : (a) particules de silice recouverte de germes d'or ; (b – e) croissance des germes d'or en nanoparticules ; (f) croissance complète d'une écorce d'or [16]

Dans la majorité des cas, quelle que soit la technique utilisée, il est nécessaire de réaliser une étape de fonctionnalisation pour améliorer l'affinité entre les deux composés. Les organosilanes sont couramment employés comme agents de couplage. Leur formule générale est $R_nSi(OR')_{(4-n)}$

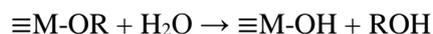
(n = 1, 2, 3) où R désigne une chaîne alkyle pouvant contenir un groupement chimique (–NH₂, –CH₃, méthacrylate) et R' un groupement organique à chaîne courte non hydrolysable.

Pour la réalisation d'une écorce de silice, il est nécessaire d'avoir une bonne compatibilité entre la surface des particules et les solutions de précurseurs. A ce titre, le tétraéthoxysilane (TEOS) a largement été étudié pour l'élaboration de couches uniformes de silice [10, 11]. **Les avantages de l'encapsulation par de la silice sont la possibilité de limiter la coalescence des particules et de pouvoir ensuite fonctionnaliser cette écorce dans l'optique de créer de nouveaux composés multifonctionnels.**

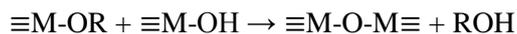
V.2.1.2. Synthèse de silice et voie sol-gel

Le dioxyde de silicium, également appelé silice, est un minéral de formule SiO₂. Ce matériau, constitué de tétraèdres notés [SiO₄] liés les uns les autres par les sommets, peut être cristallin comme le quartz ou la cristobalite par exemple, ou bien amorphe.

La silice est un bon candidat pour la réalisation d'une écorce : elle est chimiquement inerte, facilement fonctionnalisable et optiquement transparente. Un des procédés de synthèse utilisé pour la conception de particules de silice est la **voie sol-gel**. Cette synthèse, dite de chimie douce, est basée sur une succession de réaction d'hydrolyse-condensation, à température modérée, de précurseurs qui sont généralement des alcoxydes métalliques de type M(OR)₄. Dans le cas de la synthèse de silice, les précurseurs sont des organosiliciés de formule générale Si(OR)₄ où R est un groupement alkyle. La première étape est l'hydrolyse totale ou partielle de l'organoalcoxysilane :



Cette réaction est initiée par l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/éthanol sur un alcoxyde métallique. Le mécanisme réactionnel est une substitution nucléophile de type SN₂ qui débute par la fixation d'une molécule d'eau sur l'atome de silicium et qui se termine par le départ d'un groupe ROH. La vitesse de la réaction d'hydrolyse dépend de nombreux facteurs comme la température du milieu réactionnel, la quantité d'eau ou encore la concentration en précurseur. S'en suit alors la polycondensation de ces précurseurs hydrolysés conduisant à la formation d'oligomères, puis de chaînes ramifiées constituant au final un réseau 3D :



Le groupement hydroxyle formé lors de l'étape initiale d'hydrolyse est un très bon nucléophile. Il va alors réagir par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue de l'hydrolyse pour former des ponts M-O-M. La compétition entre l'hydrolyse et la condensation conditionne l'équilibre entre les phénomènes de croissance, de densification et d'agglomération déterminant ainsi, à l'échelle du

nanomètre, la géométrie des structures formées. Cet équilibre peut être contrôlé chimiquement par le pH, la force ionique et la nature du catalyseur utilisé lors de la réaction.

Ces réactions sont des polymérisations minérales formant des particules colloïdales, appelées sol, et des gels [17, 18]. La synthèse de particules de silice se fait généralement en condition basique, qui va favoriser ainsi la formation de réseaux très denses. Lorsque le milieu est suffisamment dilué, les espèces générées grossissent, tout en restant discrètes, afin de devenir des nanoparticules. A pH acide, une prise en gel du milieu réactionnel peut apparaître : des nanoparticules de 0,5 à 2 nm se forment de façon instantanée et s'agrègent ensuite pour former des amas polymériques ramifiés conduisant à la gélification du milieu.

L'utilisation de silice comme écorce autour de particules à transition de spin permet de créer une barrière de protection afin de concevoir des objets plus « exotiques » en y fonctionnalisant des molécules variées et en y greffant, par exemple, des nanoparticules d'or. Dans cet état de l'art, nous avons introduit la synthèse de particules de silice par la voie sol-gel. Dans des conditions de synthèses basiques, il est possible d'obtenir des particules isolées alors qu'en milieu acide, le milieu réactionnel se gélifie. Nous avons donc réalisé deux protocoles afin de tester ces deux conditions expérimentales.

V.2.2. Synthèse de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@SiO₂ par voie micellaire et procédé sol-gel en milieu acide

Nous avons testé dans un premier temps la synthèse de silice en condition acide. Pour cela, nous avons mesuré le pH du milieu réactionnel lors d'une synthèse par voie micellaire. La solution aqueuse de sel Fe(BF₄)₂.6H₂O et d'acide ascorbique possède un pH égal à 1, la solution aqueuse de ligand Htrz a un pH compris entre 6 et 7 et enfin le milieu réactionnel a un pH de 1. La synthèse de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) se fait donc en milieu très acide. La synthèse de particules de silice dans ce milieu acide peut générer un gel, contenu par les micelles inverses de Tergitol NP9. La synthèse de silice en milieu acide peut être beaucoup plus longue et peut nécessiter une augmentation de la température de réaction.

Deux protocoles ont été mis au point : le premier, basé sur la synthèse micellaire et le second, inspiré des travaux de Titos-Padilla [19]. Dans son protocole de synthèse, l'auteur a utilisé une microémulsion à base d'eau et de cyclohexane, stabilisée par du Triton X-100 (tensioactif) et de l'hexanol (co-tensioactif).

Le premier protocole suit le procédé de la synthèse micellaire expliqué dans la Partie III. Le schéma récapitulatif de la synthèse est présenté sur la Figure 4.

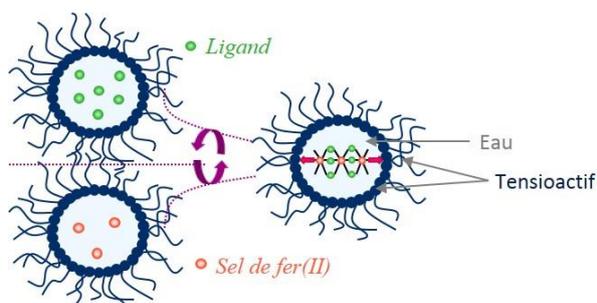


Figure 4 : Schéma de la synthèse par voie micellaire de particules à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole

La concentration en sel de fer est fixée à 2 mmol/1.6 g et le taux de tensioactif à 75 % en Tergitol NP9. Après un certain temps de réaction, le TEOS est ajouté au milieu réactionnel et la synthèse est laissée sous agitation magnétique pendant un temps donné avant de casser l'émulsion à l'acétone. Le Tableau 1 regroupe les différentes valeurs des paramètres expérimentaux des trois synthèses nommées **1**, **2** et **3**. Les synthèses **2** et **3** à 50 °C sont réalisées avec un montage à reflux et sous flux d'azote.

	Synthèse 1 (JFLM187)	Synthèse 2 (JFLM192)	Synthèse 3 (JFLM196)
Sel de fer $Fe(BF_4)_2$ (g) – Acide ascorbique (g)	0,675 – 0,01		
Ligand Htrz (g)	0,415		
Eau (mL)	1,6 dans chaque ballon		
Tergitol NP9 (g)	6,3 dans chaque ballon		
Température de réaction	Température ambiante	50 °C	50 °C
Temps de création des micelles	5 minutes	15 minutes	15 minutes
Temps de réaction	5 minutes	2 h	5 minutes
TEOS	590 μ L	320 μ L	3,9 mL
Temps de réaction après ajout de TEOS	30 minutes	30 minutes	Une semaine
Lavages (notés L)	L1: acétone 4 min 17119 rcf L2 : EtOH 4 min 17119 rcf L3 : acétone 12 min 17119 rcf L4 : acétone 6 min 17119 rcf	L1: acétone 4 min 15777 rcf L2-L4 : EtOH 10 minutes 15777 rcf	L1: acétone 4 min 15777 rcf L2-L4 : EtOH 10 minutes 15777 rcf
Couleur poudre	Rose	Rose	Rose

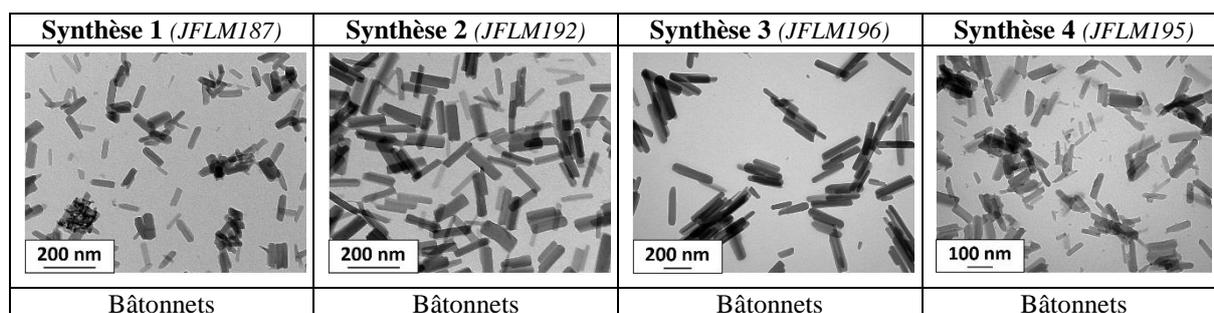
Tableau 1 : Récapitulatif des protocoles des synthèses **1**, **2** et **3**, en milieu acide, des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$

Le deuxième protocole est une combinaison de la synthèse micellaire décrite précédemment et des travaux de Titos-Padilla [19]. La concentration en sel de fer est fixée à 2 mmol/1.6 g et le taux de tensioactif à 75 % en Tergitol NP9. Contrairement aux synthèses précédentes, le TEOS est ajouté en même temps que les autres réactifs. Les données de la synthèse **4** sont regroupées dans le Tableau 2. La synthèse est réalisée sous flux d'azote pour éviter tout problème d'oxydation du fer.

	Synthèse 4 (JFLM195)
Sel de fer $Fe(BF_4)_2$ (g) – Acide ascorbique (g)	0,675 – 0,01
Ligand Htrz (g)	0,415
Eau (mL)	1,6 dans chaque ballon
Tergitol NP9 (g)	6,3 dans chaque ballon
Température de réaction	Température ambiante
Temps de création des micelles	5 minutes
Temps de réaction	5 minutes
Hexanol (mL)	11,6
Cyclohexane (mL)	48
TEOS (mL)	3,9
Temps de réaction après ajout d'hexanol, de cyclohexane et de TEOS	Une semaine
Lavages (notés L)	L1: acétone 4 min 15777 rcf L2-L4 : EtOH 10 minutes 15777 rcf
Couleur poudre	Rose

Tableau 2 : Récapitulatif du protocole de la synthèse 4 en milieu acide, des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$

Les clichés MET des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ obtenues pour les synthèses 1 à 4 sont regroupés sur la Figure 5.

Figure 5 : Clichés MET des différents lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ obtenus par synthèse micellaire et voie sol-gel en conditions acides

Les particules des synthèses 1 à 4 sont sous forme de bâtonnet. Très peu d'agrégats ont été observés pour les lots de particules 1 à 3. Le cliché MET des particules issues de la synthèse 4 montre la présence de nombreuses particules de taille plus petite et de forme indéfinie, qui pourrait être de la silice. **La distinction d'une écorce de silice est délicate et d'après les clichés MET il est difficile d'affirmer ou non la présence d'une écorce de silice sur les particules à TS.**

Les mesures de réflectivité azote et les diffractogrammes de rayons X sur poudre des particules issues des synthèses 1 à 4 ainsi que la référence du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (Ref. interne : JFCE163) sont regroupés sur la Figure 6. Les caractéristiques des transitions sont rassemblées dans le Tableau 3 et les analyses chimiques dans le Tableau 4.

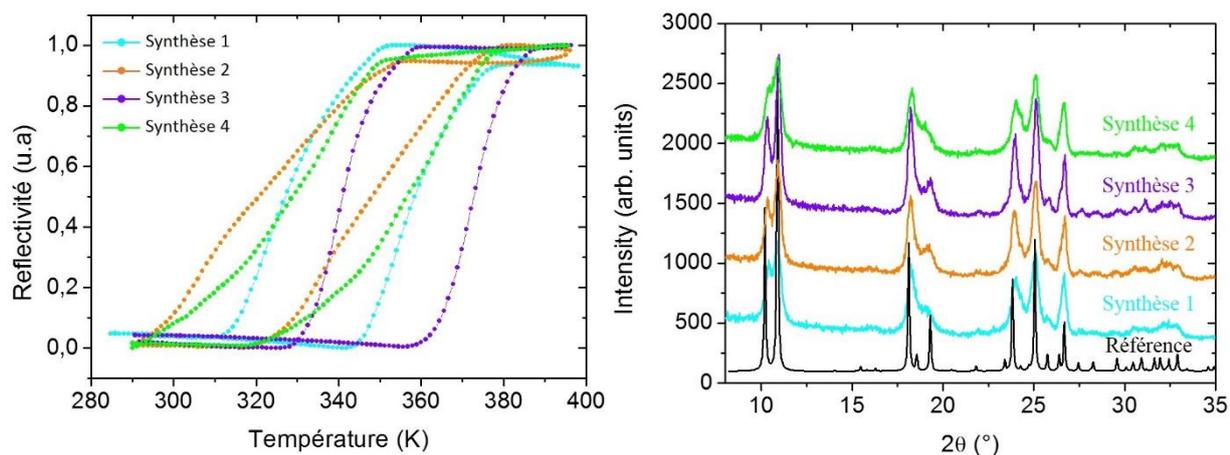


Figure 6 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température et diffractogrammes de rayons X sur poudre des différents lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ obtenus par synthèse micellaire et voie sol-gel en conditions acides ; En noir, diffractogramme de référence de composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (Ref. interne : JFLM163)

Synthèse	Caractérisation	$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)	Référence
1	Optique	329 – 359	344	30	JFLM187
2	Optique	324 – 348	335	24	JFLM192
3	Optique	341 – 373	357	32	JFLM196
4	Optique	328 – 354	341	26	JFLM195

Tableau 3 : Caractéristiques de la TS déduites des mesures de réflectivité des différents lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ obtenus par synthèse micellaire et voie sol-gel en conditions acides

	Synthèse	% N	% C	% H	Référence
Exp.	1	32,36	18,79	2,39	JFLM187
	2	32,00	18,56	2,31	JFLM192
	3	33,36	19,41	2,35	JFLM196
	4	32,53	18,87	2,36	JFLM195
Théo.	$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	36,10	20,66	2,29	
	$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4).H_2O$	34,36	19,65	2,73	
	$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4).2H_2O$	32,75	18,73	3,12	
	$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4).3H_2O$	31,29	17,89	3,48	
	$[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2$	28,87	16,51	2,06	

Tableau 4 : Analyses élémentaires expérimentales des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ obtenues par synthèse micellaire et voie sol-gel en conditions acides. A titre comparatif, les valeurs théoriques du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ sont présentes

Les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ présentent une transition de spin, signe que la réaction de complexation a bien fonctionné et que les particules à TS n'ont pas été dégradées lors de la synthèse de l'écorce de silice. Les transitions sont cependant légèrement moins abruptes que pour le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ seul (Partie III), notamment les particules des synthèses 2 et 4 qui présentent des transitions plus graduelles. Par ailleurs, les températures de transition sont similaires au composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. La différence de tendance des courbes pourrait être expliquée par la présence de silice qui perturberait le phénomène de transition. Les quatre lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ présentent des diffractogrammes similaires, qui correspondent au diffractogramme de référence du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Cependant, ils n'indiquent pas la présence de silice au sein des particules. Enfin, les analyses chimiques montrent que les quatre lots sont

de nature chimique très similaire, signe que les protocoles de synthèses différents n'ont pas modifié la composition chimique des matériaux synthétisés. Des analyses STEM-EDX ont été réalisées sur les particules issues des synthèses **3** et **4** (Figure 7). Cette technique d'analyse permet d'élaborer une cartographie des différents éléments présents au sein d'une particule.

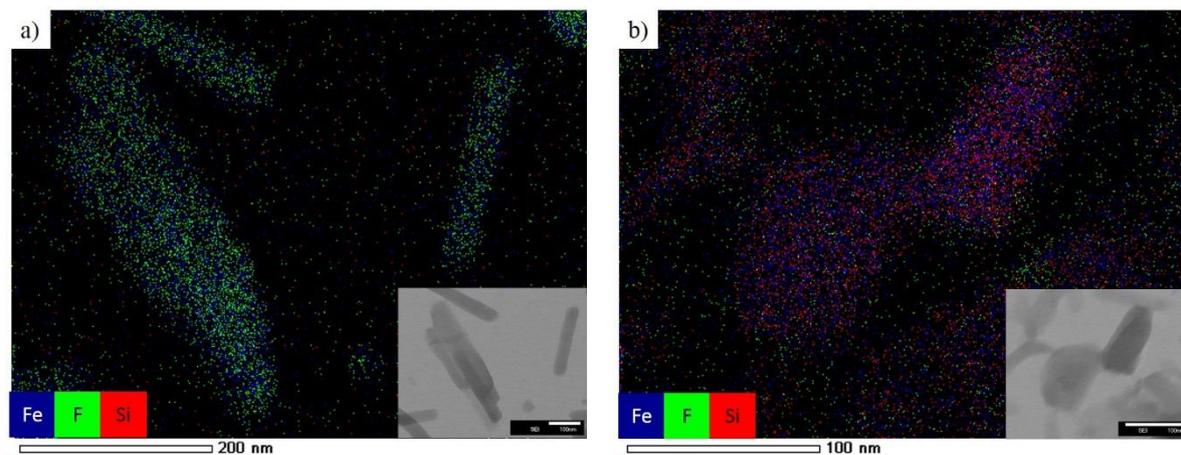


Figure 7 : Cartographie STEM-EDX des lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ issus des synthèses **3** et **4** ; Code couleur : fer (bleu), fluor (vert), silicium (rouge) ; En encart, cliché MET des particules utilisées pour la cartographie. Echelle 100 nm.

Les analyses STEM montrent la présence de silicium en faible quantité. Il a cependant été observé une quantité plus importante de silicium autour de quelques particules issues de la synthèse **4**. Néanmoins, il est difficile de conclure : la présence de cet élément en si faible quantité pourrait également provenir d'une pollution dans la colonne du microscope.

V.2.3. Synthèse de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ par voie micellaire et procédé sol-gel en milieu basique

La synthèse de silice en milieu basique s'effectue avec un mélange d'eau, d'éthanol, d'une base, et d'un précurseur de la silice. Nous avons réalisé des essais avec de l'ammoniaque ($pK_a = 9,2$) et de l'oleylamine ($pK_a = 3,34$) comme bases plus ou moins fortes et du TEOS comme précurseur. Bien que les composés de la famille $[Fe(Rtrz)_3]X_2$ soient connus pour être sensibles au pH basiques, nous avons tenté des synthèses en adaptant le protocole expérimental. Pour cela, nous avons diminué la quantité de base et augmenté le temps de réaction.

Nous avons utilisé le protocole décrit dans la Partie III sur la synthèse micellaire. La concentration en sel de fer est fixée à 2 mmol/1.6 g et le taux de tensioactif à 75 % de Tergitol NP9. Après un temps de réaction de 5 minutes, le TEOS est ajouté au milieu réactionnel. La base est ensuite ajoutée après 30 minutes de réaction. Dans le cas de la synthèse **5**, nous avons utilisé de l'ammoniaque, et dans la synthèse **6** de l'oleylamine. L'ensemble des paramètres expérimentaux de ces deux synthèses sont regroupés dans le Tableau 5.

	Synthèse 5 (JFLM189)	Synthèse 6 (JFLM190)
Sel de fer $Fe(BF_4)_2$ (g) – Acide ascorbique (g)	0,675 – 0,01	
Ligand Htrz (g)	0,415	
Eau (mL)	1,6 dans chaque ballon	
Tergitol NP9 (g)	6,3 dans chaque ballon	
Température de réaction	Température ambiante	
Temps de création des micelles	5 minutes	
Temps de réaction	5 minutes	
TEOS (μ L)	590	
Temps de réaction après ajout de TEOS	30 minutes	
Base - quantité	Ammoniaque – 500 μ L	Oleylamine – 1 mL
Temps de réaction après ajout de la base	10 minutes	
Lavages (notés L)	L1: acétone 2 min 15777 rcf et L2-L3 : EtOH 5 à 10 minutes 15777 rcf	
Couleur poudre	Jaune/vert	Gris foncé

Tableau 5 : Récapitulatif des protocoles des synthèses 1 et 2, en milieu basique, des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$

Les clichés MET des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ obtenues pour les synthèses **5** et **6** sont regroupés sur la Figure 8.

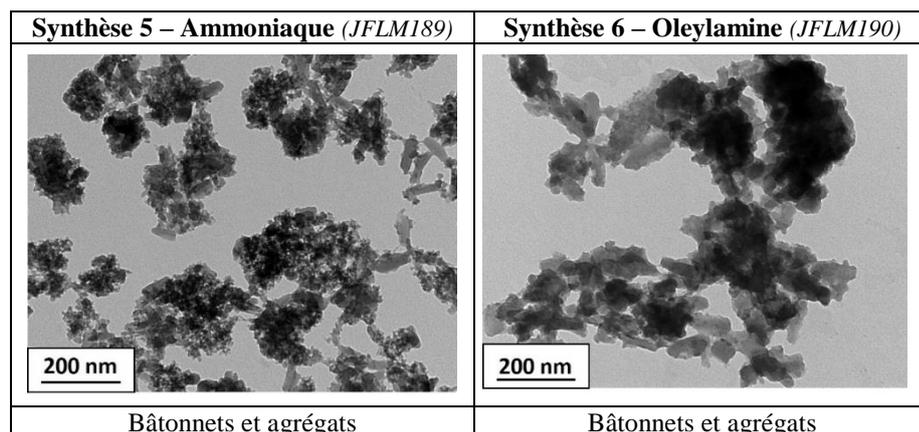


Figure 8 : Clichés MET des lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ obtenus par synthèse micellaire et voie sol-gel en conditions basiques ; Synthèse 5 : en présence d'ammoniaque ; Synthèse 6 : en présence d'oleylamine

D'un point de vue général, les particules des synthèses **5** et **6** sont similaires et sont sous forme de bâtonnets et d'agrégats polymorphes. Les bâtonnets correspondent aux particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. **Les agrégats peuvent être de la silice synthétisée ou bien des morceaux de particules à TS qui se seraient dégradés lors de l'ajout de la base.** Cette dégradation est également visible sur la couleur des poudres. En effet, les produits obtenus, jaune/vert pour la synthèse **5** et gris foncé pour la synthèse **6**, sont différents des composés $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ habituellement roses.

Les propriétés optiques et les diffractogrammes de poudre des particules issues des synthèses **5** et **6** ainsi que la référence du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (Ref. interne : JFCE163) sont regroupés sur la Figure 9. Les caractéristiques des transitions de spin et les analyses chimiques sont présentes respectivement dans le Tableau 6 et le Tableau 7.

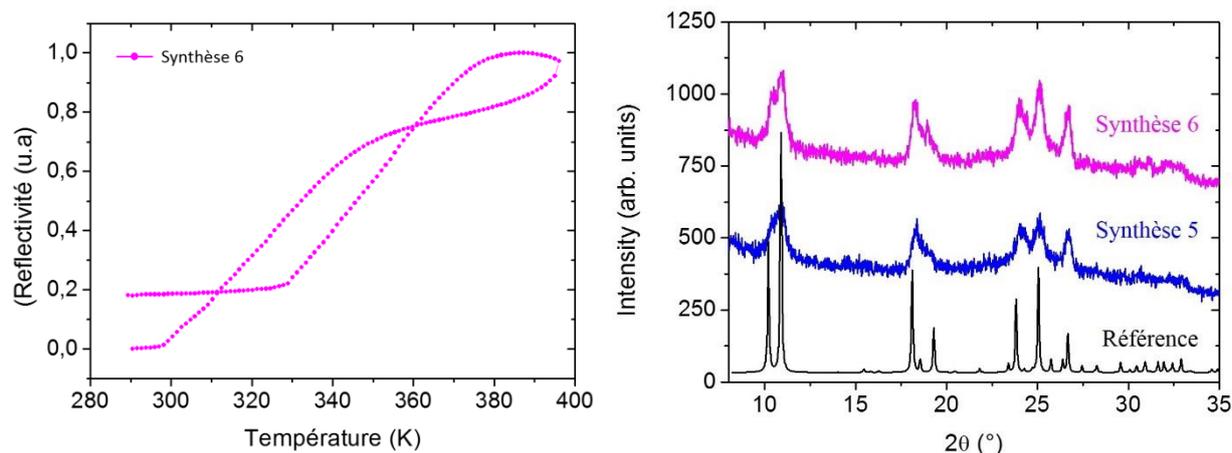


Figure 9 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température et diffractogramme de rayons X sur poudre du lot 6 de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ obtenus par synthèse micellaire et voie sol-gel en conditions basiques ; En bleu : synthèse 5 à base d'ammoniaque ; En rose : synthèse 6 à base d'oleylamine ; En noir : diffractogramme de référence de composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (Ref. interne : JFCE163)

Synthèse	Caractérisation	$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)	Référence
6	Optique	328 – 354	341	26	JFLM190

Tableau 6 : Caractéristiques de la TS déduites des mesures optiques des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ obtenues par synthèse micellaire et voie sol-gel en conditions acides

Exp.	Synthèse	% N	% C	% H	Référence
	5		17,40	19,63	3,29
6		21,44	18,00	2,81	JFLM190
Théo.	$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	36,10	20,66	2,29	
	$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4).H_2O$	34,36	19,65	2,73	
	$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4).2H_2O$	32,75	18,73	3,12	
	$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4).3H_2O$	31,29	17,89	3,48	
	$[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2$	28,87	16,51	2,06	

Tableau 7 : Analyses élémentaires expérimentales des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ obtenues par synthèse micellaire et voie sol-gel en conditions acides. A titre comparatif, les valeurs théorique du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ sont présentes

Les particules des synthèses 5 et 6 possèdent la même phase cristalline qui semble correspondre à la phase cristalline du composé référence $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ même si les particules sont moins bien cristallisées. La synthèse des particules à TS semble donc bien avoir eu lieu. Cette observation est confirmée par la mesure de réflectivité des particules issues de la synthèse 6 qui présentent une transition de spin vers 341 K. **Il est cependant, difficile de confirmer la présence ou non d'une écorce de silice autour des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.** Les analyses chimiques montrent des différences significatives au niveau du taux d'azote. Les particules issues de la synthèse à l'ammoniaque (synthèse 5) possèdent un taux d'azote très bas de 17 %. En comparaison avec les particules des synthèses 1 à 4, nous remarquons que les particules des synthèses 5 et 6 sont très différentes avec un taux d'azote bien inférieur à 32-34 % généralement observé pour le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Ces particules se seraient dégradées lors de l'ajout des bases pour la synthèse de l'écorce de silice. Des analyses STEM ont été menées sur les particules de la synthèse 5. Une cartographie des divers éléments présents au sein des particules est présente sur la Figure 10.

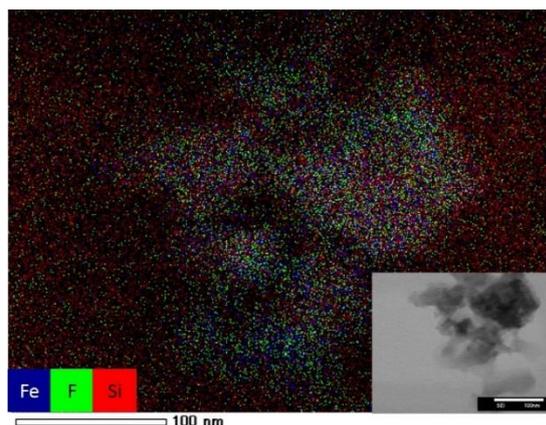


Figure 10 : Cartographie STEM-EDX des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\text{@SiO}_2$ issues de la synthèse 5 ; Code couleur : fer (bleu), fluor (vert), silicium (rouge) ; En encart, cliché MET des particules utilisées pour la cartographie. Echelle 100 nm.

Les analyses STEM montrent la présence d'une quantité importante de silicium. Cet élément est présent sur l'ensemble de la zone observée, à la fois sur les particules et à côté de celles-ci, il est donc difficile de conclure.

V.2.4. Conclusions et perspectives sur l'encapsulation par la silice

L'élaboration de matériaux hybrides ou assemblés à base de particules à transition de spin intéresse de plus en plus la communauté scientifique (Partie I.3.3). En règle générale, la synthèse de particules cœur@écorce ou des particules greffées par des nanoparticules d'or passe par une étape initiale de conception d'une écorce de silice. L'avantage majeur de la silice est qu'elle peut facilement être modifiée en surface permettant d'améliorer l'affinité entre des matériaux de natures différentes. Outre cette propriété, la silice présente également l'avantage de jouer un rôle de coque de protection lors de la synthèse de nanoparticules d'or. En effet, le milieu réactionnel des nanoparticules d'or est un milieu aqueux et peut donc aisément détruire les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

La synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\text{@SiO}_2$ par le biais de la synthèse micellaire paraît compliquée. Les essais réalisés dans des conditions basiques montrent de nombreuses particules qui semblent être de la silice, alors que dans les conditions acides, il est difficile de confirmer la présence du matériau. En condition acide, très peu de silice a été observée. Les réactions d'hydrolyse et de condensation ne semblent pas s'être produites, du moins pas dans les micelles. De très petites particules se sont peut-être synthétisées mais auraient été enlevées lors des nombreux lavages. La synthèse de silice en milieu acide nécessite probablement une température de réaction plus élevée. L'ammoniaque est une base forte. Afin de ne pas détruire les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ lors de l'ajout de la base, nous avons ajouté dans le milieu réactionnel une très petite quantité. Diminuer la concentration en ammoniaque implique alors d'augmenter le temps de réaction. Des essais à des temps de réaction plus longs pourraient permettre la réalisation d'une écorce de silice plus homogène. Le milieu basique semble détériorer légèrement les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Une idée serait de réaliser une fine écorce de silice protectrice qui servirait de point d'ancrage pour la réalisation d'une écorce plus épaisse de silice

qui serait effectuée dans des conditions de synthèses plus favorables à l'hydrolyse et à la condensation du TEOS. **En conclusion, nos protocoles de synthèse ne semblent pas adaptés à la réalisation de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$.** Ceci peut-être expliqué par une quantité insuffisante de catalyseur, d'acide, de base ou d'eau. Des essais sont donc à prévoir pour améliorer le protocole de synthèse.

De récents travaux, réalisés en parallèle à ce travail de thèse, portent sur la synthèse de particules $TS@SiO_2@Au$ [20, 21]. Les auteurs utilisent ici la silice pour ses propriétés de protection. Ainsi, Suleimanov et coll. ont réalisés un protocole expérimental en trois étapes pour la synthèse de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2@Au$ [20]. La première étape consiste à réaliser des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$. L'écorce de silice, qui sert également de couche protectrice, est fonctionnalisée lors d'une seconde étape par un dérivé silicaté afin d'améliorer l'affinité avec l'or. La troisième étape consiste à greffer en surface des nanoparticules d'or Duff qui serviront de point d'ancrage à la synthèse de nanoparticules d'or de plus grande taille. Un schéma de ce protocole et les particules obtenues sont présentés sur la Figure 11.

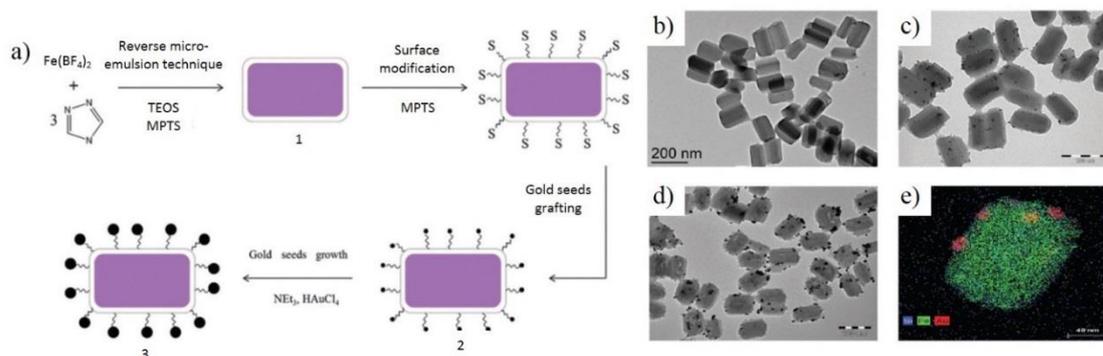


Figure 11 : (a) Schéma du protocole expérimental pour la réalisation de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2@Au$; Clichés MET des particules (b) $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$, (c) $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2@Au$ avec les germes d'or et (d) particules finales $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2@Au$; (e) Cartographie par STEM-EDX des différents éléments chimiques : fer (vert), silice (bleu) et or (rouge) [20]

Des mesures Raman ont été menées sur les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ et $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2@Au$. Les auteurs ont montré que les particules $TS@SiO_2@Au$ transitent de l'état BS à l'état HS sous l'effet d'un laser d'intensité plus faible que les particules $TS@SiO_2$. Les nanoparticules d'or semblent donc jouer un rôle important lors de cette transition.

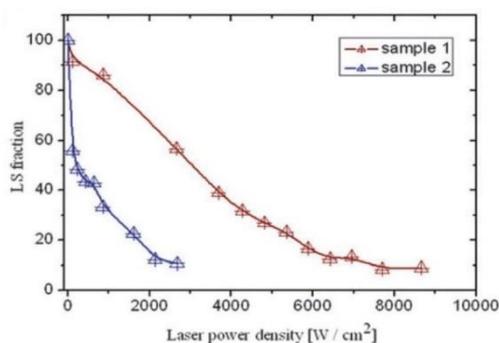


Figure 12 : Evolution de la fraction bas spin en fonction de la puissance du laser ; En rouge : $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$; En bleu : $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2@Au$ [20]

La même année, Qiu et coll. ont entrepris des travaux similaires et ont également synthétisé des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2@Au$ par un protocole expérimental légèrement différent [21]. Une première synthèse de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ est effectuée et l'écorce de silice est ensuite fonctionnalisée. Ces particules hybrides sont placées dans une solution aqueuse contenant un sel d'or. La réduction de l'or se produit alors directement sur les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$. Les mesures magnétiques des composés hybrides $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2@Au$ montrent un décalage de la transition de spin vers les hautes températures ainsi qu'un rétrécissement de la largeur de l'hystérèse. Les auteurs semblent attribuer cette modification des propriétés à l'augmentation de la masse des nanoparticules d'or à la surface des particules $TS@SiO_2$ et donc à la contribution thermique des nanoparticules d'or.

Concernant les propriétés de transition, des simulations Monte-Carlo ont été menées très récemment, pour des particules à TS de type cœur-écorce inorganique [22]. Les températures de transition de spin pourraient être contrôlées en modifiant la largeur de l'écorce et la largeur du cœur. Les calculs montrent que le phénomène de transition est nettement influencé par l'énergie interfaciale entre le cœur et l'écorce. La nature des deux composants jouerait donc un rôle important dans le comportement de la transition. De nouvelles fonctionnalités peuvent alors voir le jour grâce à la synergie entre les propriétés de transition et les propriétés physiques (magnétiques, photoniques, transport de charges, etc.) du matériau constituant l'écorce [23]. Un exemple d'étude portant sur l'influence de l'écorce de silice sur les propriétés magnétiques de particules Fe_3O_4 montrent que les particules hybrides $Fe_3O_4@SiO_2$ présentent une boucle d'hystérèse différente des particules magnétiques non encapsulées [2]. Il serait donc intéressant d'étudier l'influence d'une écorce, inerte ou non, autour de particules à TS.

Au vu de ces récents résultats et de nos travaux, la synthèse de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@SiO_2$ est possible mais difficile à réaliser. Les deux équipes, travaillant sur les particules $TS@SiO_2$ ont réussi à greffer des nanoparticules d'or à la surface des particules. Cependant, le greffage des Np d'or ne paraît pas assez efficace. En effet, la taille et le nombre des nanoparticules d'or greffées en surface ne semblent pas optimum dans les deux cas. **Dans notre étude, nous n'avons pas réussi à réaliser efficacement l'écorce de silice sur les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Nous nous sommes alors orientés vers une autre voie de synthèse pour réaliser le greffage de nanoparticules d'or directement sur les particules à TS, sans étape de conception d'une écorce de silice, et présentant un bien meilleur taux de greffage.**

Chapitre V.3. Synthèse de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ par greffage direct de nanoparticules d'or

La seconde voie de synthèse mise en œuvre au cours de cette étude est la conception de particules TS@Au par une voie d'assemblage directe et rapide. Dans un premier temps, nous ferons un bref état de l'art sur les propriétés optiques des nanoparticules d'or et sur les diverses techniques de synthèse. Nous exposerons ensuite la conception d'objets nouveaux de type $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ ainsi que la modulation des tailles de nanoparticules d'or greffées dans la gamme [4 - 45 nm].

V.3.1. Etat de l'art sur les nanoparticules d'or

V.3.1.1. Intérêts des nanoparticules d'or : plasmons de surface et propriétés optiques

L'or, dans son état massif, présente des atomes de surface en quantité infime par rapport aux atomes de cœur composant le matériau. La réduction de l'or en nanoparticules, de quelques nanomètres de diamètre, engendre une augmentation de la surface spécifique et donc du nombre d'atomes de surface. Les caractéristiques et les propriétés des nanoparticules d'or vont alors être gouvernées par ces atomes de surface. **L'or massif est de couleur jaune mais lorsqu'il est mis en forme en nanoparticules sphériques d'une dizaine de nanomètres par exemple, il apparaît rouge** [24].

Dans les domaines de fréquence du visible et de l'infrarouge, les particules métalliques possèdent en surface des électrons de conduction, qui sont considérés comme « libres », et qui vont former un nuage d'électrons également appelé plasma. Lorsqu'une particule métallique de très petite taille est irradiée par une lumière, le champ électrique oscillant va causer l'oscillation collective et en phase de ces électrons (Figure 13). Ces oscillations vont alors modifier la densité du nuage électronique changeant ainsi la neutralité du nuage. Les mouvements du nuage électronique lors des oscillations vont engendrer des forces Coulombiennes d'attraction de sens opposés. Il va alors se produire un excès de charges positives d'un côté de la particule et un excès de charges négatives du côté opposé. Ces excès de charge jouent alors un rôle de rappel, forçant à recentrer le nuage électronique. Si les oscillations des électrons correspondent aux oscillations de l'onde ou du champ électromagnétique incident, un phénomène de résonance, appelé **résonance plasmon de surface**, est observé. Cette résonance dépend fortement de la taille, de la forme et de l'environnement des nanoparticules et de la distance inter-particulaire.

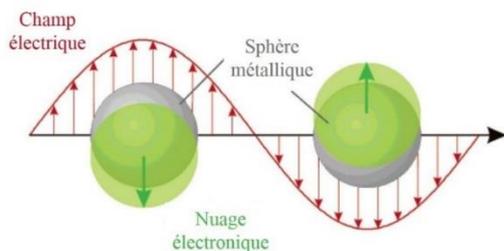


Figure 13 : Schéma de l'oscillation des plasmons pour une particule sphérique et déplacement du nuage électronique par rapport à la particule [25]

Dans le cas des nanoparticules d'or, de cuivre et d'argent, cette résonance se produit dans le domaine du visible. Les différences de couleur observées pour des nanoparticules d'or de tailles différentes a pour origine cet effet de résonance plasmon. Par exemple, des particules sphériques entre 3 et 80 nm ont une bande de résonance de plasmon à 520 nm, qui correspond à une absorption dans le vert. Les particules vont alors apparaître rouges [24].

Lorsque les nanoparticules d'or sont soumises à une irradiation lumineuse, les électrons vont absorber les photons et l'énergie absorbée se transforme en chaleur. Le nuage électronique autour des nanoparticules d'or peut alors atteindre de très hautes températures provoquant des collisions entre les électrons et donc une agitation thermique. Les nanoparticules d'or augmentent alors en température et vont ainsi transmettre de la chaleur au milieu environnant. Des impulsions d'énergie très courtes (de femto- à nanoseconde) suffisent à provoquer un effet photothermique. Cette caractéristique a permis d'envisager ces nanoparticules dans des domaines biologiques pour la thérapie [24].

La résonance plasmon de surface dépend de la nature des particules métalliques, de la taille et de la forme. Les propriétés diélectriques du substrat, du milieu environnant et des interactions entre les particules vont également influencer sur la résonance de plasmon de surface des particules [25]. Lorsque les particules diminuent en taille (inférieure à 3 nm), la bande de résonance se décale vers le bleu. Lorsque la taille dépasse 80 nm, la bande est déplacée vers le rouge. Liz-Marzán a étudié l'impact de la taille des particules d'or sur les propriétés optiques et leurs spectres UV-Visible (Figure 14) [26]. L'auteur a montré un décalage vers les grandes longueurs d'onde de la bande d'absorption, pour les spectres calculés et expérimentaux, lorsque la taille des particules d'or (sphérique et sous forme de bâtonnets) augmente.

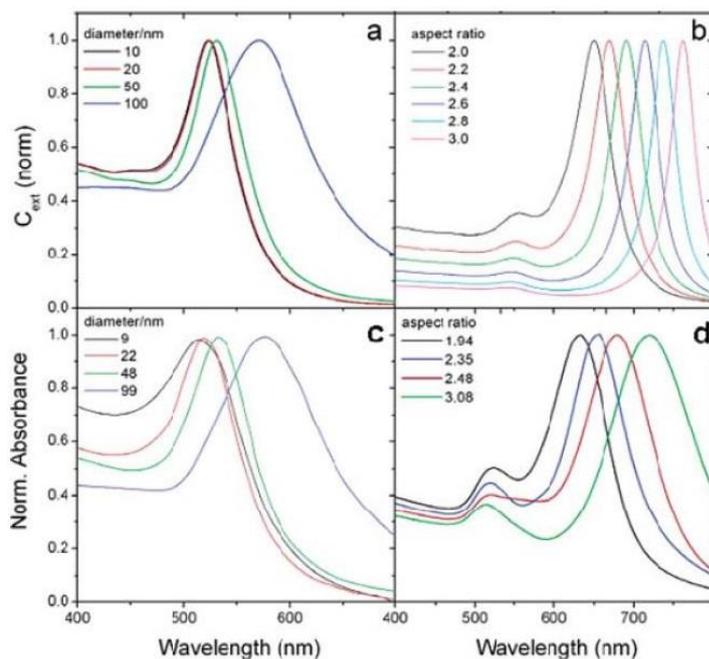


Figure 14 : Spectres UV-Visible calculés (a, b) et expérimentaux (c, d) pour des nanoparticules d'or sphériques de différents diamètres (a, c) et sous forme de bâtonnets possédant des rapports de forme (Longueur/largeur) variables (b, d) [26]

La forme modifie également la bande d'absorption. Différentes morphologies de particules sont représentées sur la Figure 15 [24].

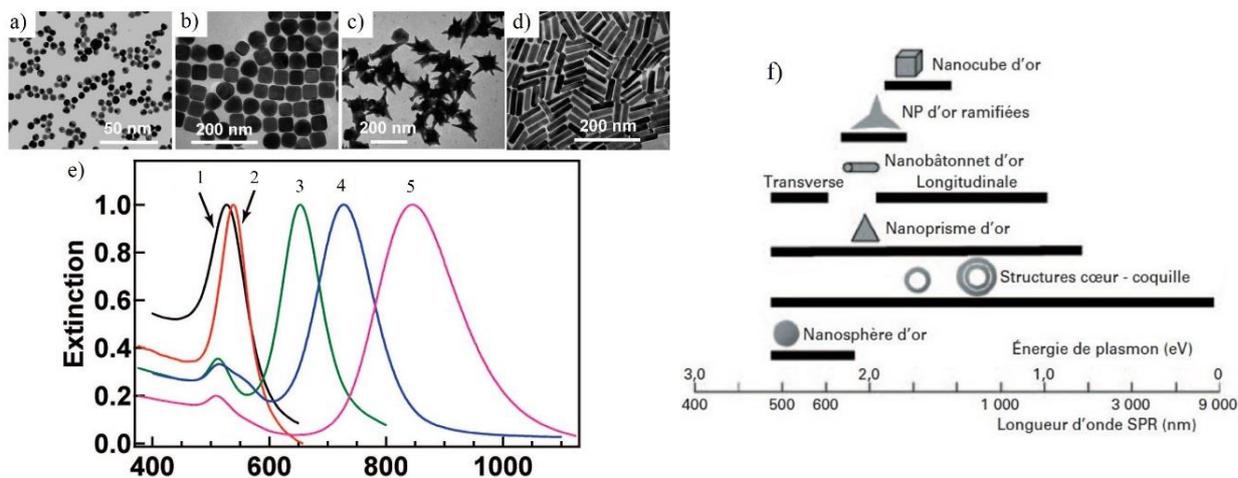


Figure 15 : Clichés MET de nanoparticules d'or de morphologies différentes : (a) sphères, (b) cubes, (c) ramifiées et (d) bâtonnets ; Spectre UV-Visible de nanoparticules d'or de morphologies et de tailles différentes : (1) sphère, (2) cubes, (3 à 5) bâtonnets de rapport de forme respectif de 2,4 ; 3,4 et 4,6 [27] ; Position de la bande d'absorption de nanoparticules d'or de morphologies différentes : sphères, particules cœur@écorce, prismes, bâtonnets, ramifiées et cubiques [24]

Les spectres UV-Visible de particules isotropes (sphériques et cubiques) présentant une seule taille de particule montrent un seul pic tandis que les spectres des particules anisotropes en possèdent deux. Ceci provient de la forme des particules. Dans le cas de bâtonnets, un des pics est associé à l'oscillation des électrons le long de la direction transverse, correspondant au diamètre du bâtonnet, et le second à l'oscillation des électrons le long de la direction longitudinale qui correspond à la longueur des particules [27].

V.3.1.2. Synthèse de nanoparticules d'or

La première étape consiste bien sûr à obtenir des particules d'or nanométriques de tailles et formes bien définies et homogènes. Il existe de nombreuses voies de synthèse de nanoparticules d'or. Deux grandes approches, largement étudiées, permettent l'élaboration de tels objets : les approches « top-down » et « bottom-up ».

La première technique, dite « top-down », consiste à transformer le matériau massif en le broyant afin d'obtenir des particules de très petites tailles. Les particules finales sont alors obtenues par réduction de taille de fragments ou d'oxydes métalliques. Parmi les diverses techniques existantes, nous pouvons citer la mécanosynthèse, qui est un procédé de métallurgie des poudres utilisant l'énergie mécanique pour réduire la taille de grain du matériau [28] et la lithographie, qui consiste à reproduire un motif de plus en plus petit dans une couche de polymère photosensible déposée à la surface d'un substrat puis exposée à un rayonnement ou un faisceau d'électrons [29-31]. Les inconvénients majeurs de cette approche sont un temps de mise en forme relativement long et une efficacité et un rendement moyens.

La seconde méthode, dite « bottom-up », réside dans la réaction de molécules pour former des particules isolées de taille et de morphologie contrôlées. Le principe consiste à transformer chimiquement un précurseur en particules métalliques. Il existe trois catégories de synthèse des particules d'or : les synthèses chimiques en solution aqueuse ou organique, les synthèses chimiques sur des surfaces et les synthèses par préparation sous ultraviolette [24]. Nous ne détaillerons pas ici la totalité des synthèses existantes pour la réalisation de nanoparticules d'or. Nous évoquerons seulement quelques exemples connus de synthèse pour ces trois catégories :

- Les synthèses chimiques sur des surfaces permettent d'obtenir des nanoparticules d'or sans passer par une étape de mise en suspension. Cela permet donc d'éviter d'éventuelles interactions avec le milieu environnant et une aggrégation des particules. Un exemple est la méthode de dépôt-précipitation couramment employée dans le domaine de la catalyse. Le principe repose sur la réalisation de nanoparticules d'or sur la surface de grains d'une poudre : on parle alors de catalyseurs supportés. Les poudres utilisées peuvent être des oxydes comme le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de fer (Fe_2O_3) ou encore la silice (SiO_2). Une solution comportant le sel d'or $HAuCl_4$, la poudre d'oxyde et une base est préparée et la nucléation de l'or va alors se produire sur la surface de la poudre. La formation de nanoparticules d'or est ensuite provoquée par l'augmentation de la température de la solution à une température comprise entre 120 et 500 °C sous une atmosphère réductrice de dihydrogène. Les nanoparticules, formées sur support, ont une taille moyenne de 1,5 à 5 nm (Figure 16) [32].

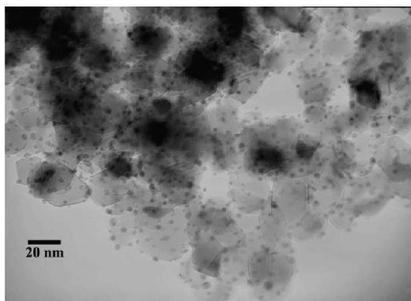


Figure 16 : Cliché MET de nanoparticules d'or (points noirs) de 2,1 nm de diamètre formées sur une poudre de dioxyde de titane et chauffées à 500 °C [32]

- La seconde catégorie est **la synthèse par dépôt sous vide de nanoparticules sur des surfaces**. Un des exemples est le dépôt par nucléation-croissance sous vide. Cette synthèse consiste à évaporer, sous vide ou ultra-vide, de l'or métallique près d'une surface. Souvent, les substrats utilisés sont des oxydes et plus particulièrement du TiO_2 . Les atomes d'or évaporés vont se fixer aux défauts présents à la surface du substrat. La croissance des particules se fait alors couche par couche d'atomes d'or pour former des structures 1D puis 2D et enfin 3D qui correspondent à des nanoparticules de 30 nm de diamètre (Figure 17) [24, 33].

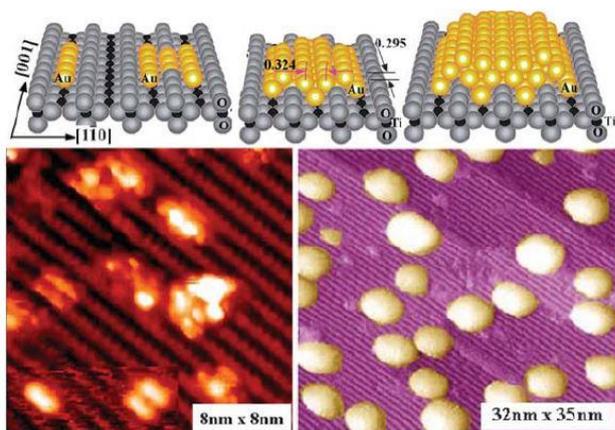


Figure 17 : Schéma de synthèse de nanoparticules d'or sur un substrat en TiO_2 . En haut, de gauche à droite respectivement : structure 1D d'atome d'or, 2D et 3D constituant la nanoparticule d'or ; En bas, images STM (Scanning Tunneling Microscopy) des nanoparticules d'or sur le substrat [33]

- **Les synthèses chimiques par réduction d'un sel d'or** sont relativement bien connues et utilisées pour la réalisation de nanoparticules d'or. La formation de colloïdes d'or par « chimie douce » a été étudiée pour la première fois par Faraday en 1857 par une réduction de chlorure d'or $AuCl_4^-$ par un agent phosphoré [34]. Cette synthèse a depuis été largement étudiée notamment par Turkevich, en 1951 [35], et Frens, en 1973 [36]. La synthèse Turkevich-Frens, également appelée voie citrate, est basée sur la réduction de l'acide tétrachloroaurique ($HAuCl_4$) en solution aqueuse par un agent réducteur, le tri-citrate de sodium. Il a pour rôle de réduire les ions Au^{3+} en Au^0 et de protéger et de stabiliser les nanoparticules d'or formées. En fin de synthèse, des nanoparticules d'or sphériques de 15 nm en moyenne sont généralement obtenues. Ces particules sont chargées négativement et présentent une couleur rouge-rubis [24]. Il est possible de faire varier les concentrations en sel d'or et en citrate pour modifier la taille des particules [37]. Ainsi, des diamètres compris entre 3 et 20 nm ont été obtenus. Un exemple de nanoparticules de 13 nm de diamètre est représenté sur la Figure 18.

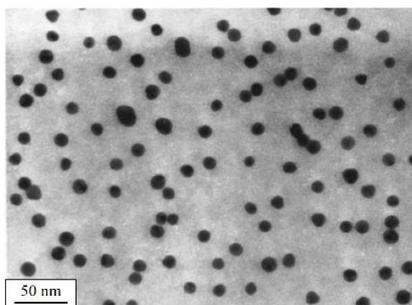


Figure 18 : Cliché MET de nanoparticules de 13 nm de diamètre synthétisé par la voie citrate [37]

Ces particules peuvent ensuite être utilisées en tant que germes pour la croissance de particules de plus grande taille. C'est un procédé dit d'ensemencement. Les germes sont insérés dans un milieu réactionnel contenant de l'acide tétrachloroaurique et du citrate de sodium. Le sel d'or va alors se réduire à la surface des germes provoquant l'augmentation de la taille des particules utilisées comme germes [38]. Ce même procédé de synthèse peut être mis au point à l'aide d'autres agents réducteurs comme du borohydrure de sodium ($NaBH_4$).

Les nanoparticules d'or formées doivent être stabilisées par un agent stabilisant pour éviter l'aggrégation. Dans le cas où l'agent réducteur ne joue pas le double rôle, il est possible d'insérer lors de la synthèse des molécules comme des polymères (polyvinyle alcool), des dérivés soufrés (thiols), des ligands, des dendrimères ou encore des tensioactifs comme le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) ou le dodécylsulfate de sodium (SDS) [24]. **Par cette méthode de synthèse, il est donc possible d'obtenir des nanoparticules d'or isolées, présentant des morphologies et des tailles différentes, pouvant être utilisées pour le greffage.**

V.3.2. Synthèses préliminaires des particules et mise en place d'un protocole expérimental pour le greffage

Dans ce chapitre, nous souhaitons réaliser des synthèses de particules assemblées à base de particules à transition de spin $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et de nanoparticules d'or. **L'objectif est de mettre au point un nouveau protocole afin de réaliser ce nouveau matériau.** Dans cette optique, un protocole expérimental a dû être mis au point afin de réaliser les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ de façon directe.

Au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables (ICMCB), Forestier et *coll.* avaient effectué des essais préliminaires pour greffer des nanoparticules d'or sur des particules $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot nH_2O$ (Figure 19) [39]. Ce procédé avait permis de réaliser des particules $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2@Au$ par une voie de synthèse directe, sans écorce de silice. Les auteurs se sont basés sur l'affinité des particules d'or pour les groupements amine présents en surface des particules à TS.

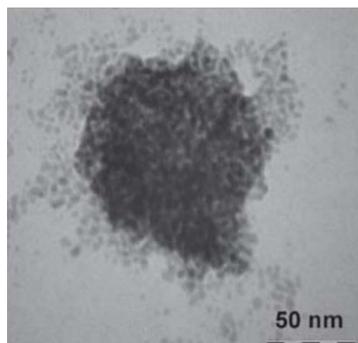


Figure 19 : Cliché MET de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2@\text{Au}$ synthétisées par une voie directe [39]

Nous avons repris les travaux prometteurs de Forestier et *coll.* sur le greffage direct de nanoparticules d'or. Cependant, le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ n'étant pas le meilleur candidat pour ces essais de greffage, nous avons opté pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Ce matériau apparaît le plus stable et le mieux maîtrisé de la famille $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{X}_2$ (Partie III). Nous avons débuté cette étude par des synthèses préliminaires de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et de nanoparticules d'or. Les protocoles expérimentaux ainsi que leurs propriétés sont détaillés par la suite.

Le schéma présent sur la Figure 20 décrit les objectifs de synthèse de particules de type TS@Au à partir de nanoparticules d'or de tailles différentes.

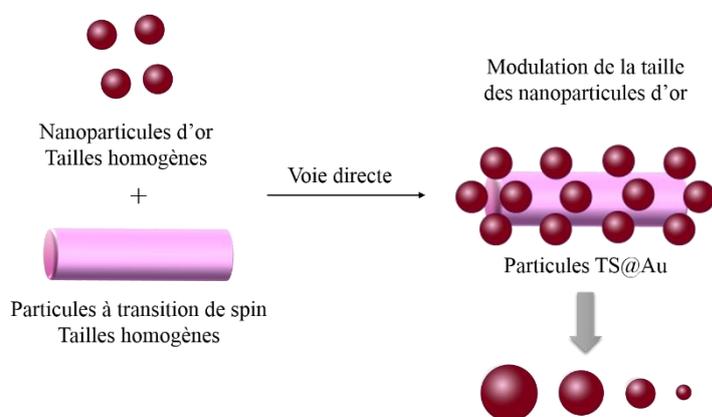


Figure 20 : Schéma de la démarche de l'élaboration de particules TS@Au et de la modulation de la taille des nanoparticules d'or

V.3.2.1. Synthèses préliminaires des particules à TS et des nanoparticules d'or

Les particules utilisées pour cette étude sont des particules à transition de spin $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et des nanoparticules d'or de tailles différentes.

Les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sont synthétisées par la voie micellaire dont le protocole est décrit dans la Partie III. La concentration en sel de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est fixée à 2 mmol/1,6 g et le taux de tensioactif Tergitol NP9 à 75 %. La synthèse est réalisée à une température de réaction de 50 °C pendant un temps de réaction de 2 h. Les particules obtenues sont sous forme de bâtonnet de taille moyenne de 60 x 200 nm. Un cliché de microscopie électronique en transmission des particules obtenues (*Ref. interne : JFLM110*), le diffractogrammes de rayons X sur poudre ainsi que les propriétés magnétiques de ce lot de particules sont regroupés sur la Figure 21. Ce lot est utilisé pour l'ensemble des synthèses présentées dans ce chapitre.

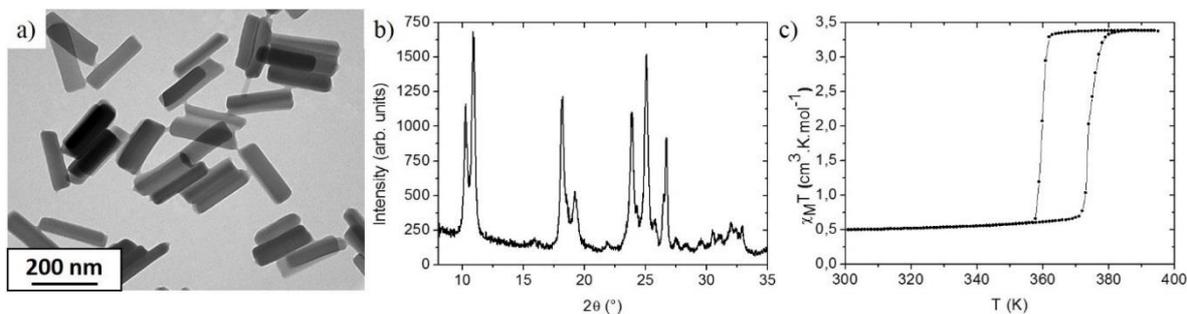


Figure 21 : (a) Cliché MET des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ utilisées comme support pour le greffage de nanoparticules d'or. Taille : 60×200 nm ; (b) Diffractogramme de rayons X sur poudre des particules ; (c) Suivi du produit χ_{MT} en fonction de la température (Ref. interne : JFLM110)

Pour la réalisation des essais de greffage, les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ sont dispersées dans de l'éthanol absolu à l'aide d'un bain à ultrasons. Il faut par ailleurs faire attention à l'utilisation des ultrasons qui chauffent énormément l'eau du bain et par conséquent chauffent la suspension de particules. Une utilisation prolongée requiert un changement de l'eau du bain par de l'eau froide afin d'éviter une éventuelle destruction des particules par la chaleur et les ultrasons.

Les nanoparticules d'or de 4, 10 et 45 nm utilisées pour les essais nous ont été fournies par Stéphane Mornet du groupe Chimie des Nanomatériaux de l'ICMCB. Les nanoparticules d'or utilisées pour les greffages sont en suspension dans de l'éthanol absolu. Afin d'éviter l'agrégation des particules, un agent fonctionnalisant est greffé en surface des Np d'or provoquant ainsi une répulsion stérique entre les objets. La polyvinylpyrrolidone (PVP) possède une bonne affinité avec les nanoparticules d'or. Les chaînes polymères viennent se greffer sur la surface des Np d'or sous forme de couronne homogène. Les Np d'or de 4 nm sont préparées selon le protocole de Jana et coll. [40] et celles de 10 nm et 45 nm sont préparées par une voie citrate [41] :

- Nanoparticules d'or de 4 nm : une solution aqueuse de 100 mL contenant $2,5 \cdot 10^{-4}$ M de $HAuCl_4$ et $2,5 \cdot 10^{-4}$ M de citrate tri-sodium est mise sous agitation dans un bain d'eau glacé à 4 °C. 3 mL d'une solution aqueuse de $NaBH_4$ à 0,1 M (à 4 °C) sont ajoutés à la solution. Le milieu réactionnel devient immédiatement rose après l'ajout de la solution de $NaBH_4$, signe que les particules se sont formées. Une solution de PVP à 10 g/L est ensuite ajoutée à la suspension de Np d'or et le tout est laissé sous agitation magnétique durant toute une nuit.
- Nanoparticules d'or de 10 nm : une première solution contenant 314,7 mg de $KAuCl_4$ et 750 mL d'eau est chauffée à 100 °C jusqu'à ébullition pendant 30 minutes. Une seconde solution contenant 1,53 g de citrate de sodium dissous dans 75 mL d'eau est chauffée à 60 °C pendant 10 minutes puis ajoutée à la solution contenant le sel d'or. Après refroidissement du mélange réactionnel à température ambiante, une solution aqueuse de 5 g de PVP dissous dans 100 mL d'eau est ajoutée au milieu réactionnel. Le système est laissé sous agitation magnétique durant toute une nuit.
- Nanoparticules de 45 nm : 450 mL d'une solution aqueuse de citrate de sodium à 2,2 M est chauffée jusqu'à ébullition à 100 °C durant 30 minutes. 3 mL d'une solution $HAuCl_4$ à 25 mM sont ensuite

ajoutés au mélange. Au bout de 10 minutes de réaction à 100 °C, le mélange prend une couleur rouge rubis, signe que la réaction a eu lieu. La température est ensuite baissée à 90 °C et 3 mL de solution HAuCl₄ à 25 mM sont ajoutés au milieu réactionnel. Après 30 minutes de réaction, 12 mL d'une solution aqueuse de citrate de sodium à 60 mM sont ajoutés au mélange. Le tout est laissé sous agitation magnétique pendant 10 minutes. 10 mL de solution HAuCl₄ à 25 mM sont ensuite ajoutés au mélange. Après 30 minutes de réaction et une fois que la réaction est refroidie à température ambiante, 2 g de PVP dissous dans 40 mL d'eau sont ajoutés au milieu. La synthèse est laissée sous agitation durant toute une nuit.

Une fois les synthèses terminées, les nanoparticules d'or sont lavées soit par ultrafiltration (4 nm), soit par centrifugation (10 et 45 nm). Pour l'ultrafiltration, il est nécessaire d'utiliser un filtre 300 kDa et de réaliser quatre lavages. A chaque lavage, il est important de réduire le volume de la suspension par un facteur 12. Les particules lavées par centrifugation nécessitent deux lavages à 35000 rcf pendant 40 minutes pour les Np de 10 nm et deux lavages à 400 rcf pendant 40 minutes pour les 45 nm. Les particules sont ensuite récupérées par centrifugation et incorporées dans de l'éthanol.

Il est important de signaler que les synthèses des nanoparticules sont délicates à réaliser, de nombreux essais ont été entrepris avant d'obtenir des lots de particules homogènes en taille et en forme. La gestion de la concentration de PVP au sein des suspensions de particules est également difficile à maîtriser et nécessite de nombreux lavages. Le nombre de lavages dépend de la suspension de nanoparticules et nécessite un compromis entre une quantité suffisante de PVP pour éviter l'agrégation et une quantité trop importante qui risque d'empêcher la réaction de greffage. Il est également important de vérifier la propreté de la verrerie utilisée pour les synthèses afin d'éviter toute contamination qui pourraient entraîner des nucléations secondaires et d'utiliser de l'eau ultra pure (milliQ).

Les différents lots de particules d'or sphériques de taille de 4, 10 et 45 nm ont été caractérisés par deux techniques de caractérisations complémentaires : la spectroscopie UV-Visible et la microscopie électronique en transmission. Les spectres UV-Visible sont rapides à réaliser et plus faciles d'accès, cette technique peut donc être utilisée dans un premier temps pour mettre en avant la morphologie isotrope ou anisotrope des nanoparticules d'or. Le MET permet ensuite de confirmer les hypothèses de formes des spectres UV-Visible. L'ensemble des données sont regroupées sur la Figure 22 (spectres UV-Visibles) et sur la Figure 23 (clichés MET).

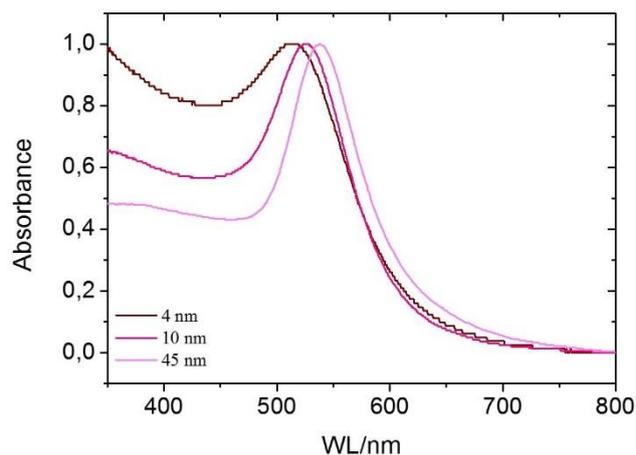


Figure 22 : Spectres UV-Visible des nanoparticules d'or de 4, 10 et 45 nm

Au 4 nm	Au 10 nm	Au 45 nm
$C_{\text{Au}} = 3,7 \cdot 10^{18}$ part/L	$C_{\text{Au}} = 1,63 \cdot 10^{18}$ part/L	$C_{\text{Au}} = 2,6 \cdot 10^{16}$ part/L

Figure 23 : Clichés MET des nanoparticules d'or, utilisées pour les essais de greffage, de tailles différentes : 4, 10 et 45 nm

Les spectres UV-Visible révèlent la présence d'une seule bande d'absorption sur les trois spectres mesurés, décalée vers les longueurs d'ondes plus grandes à mesure que la taille des nanoparticules d'or augmente. La bande d'absorption des Np de 4 nm apparaît à une longueur d'onde de 513 nm, les Np de 10 nm à 525 nm et les Np de 45 nm à 538 nm. La présence d'un seul pic confirme la morphologie sphérique observée au MET. **A partir de ces spectres UV-Visible, il est également possible de déterminer la concentration de chaque lot de particules.**

V.3.2.2. Elaboration d'un protocole expérimental pour la synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$

L'adsorption d'une espèce sur une surface suit une cinétique qui dépend de la concentration. Pour atteindre l'équilibre de la saturation, il est nécessaire de jouer sur la concentration en nanoparticules d'or pour augmenter la cinétique et améliorer le greffage. La synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$ dépend étroitement de la concentration en particules à TS et en nanoparticules d'or. La concentration des suspensions de nanoparticules d'or est délicate à maîtriser d'une synthèse à une autre, des différences notables peuvent être observées en fonction du protocole de synthèse, de la taille des particules et des divers lavages effectués. Les particules à TS sont sous forme de poudre, il est donc plus facile de gérer la concentration des suspensions des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Nous avons donc choisi de déterminer la concentration des particules à TS en fonction de celle des nanoparticules d'or.

Nous avons réalisé une série d'essais à des concentrations en or différentes afin de déterminer les conditions optimales de greffage. Ainsi, nous avons procédé à des dilutions de la suspension de Np d'or initiale, la concentration en particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ restant fixe tout au long de la gamme. Les schémas de la gamme de concentrations en nanoparticules d'or et des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ visées sont regroupés sur la Figure 24.

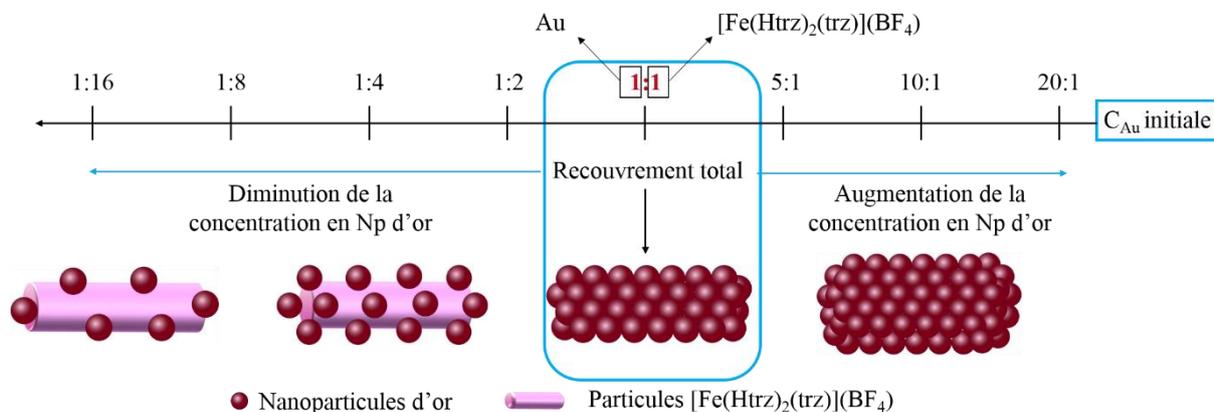


Figure 24 : Schéma explicatif de la gamme de concentrations en nanoparticules d'or et des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ souhaitées ; le rapport 1:1 correspond au recouvrement total des particules à TS par les Np d'or

Sur cette figure sont indiqués les rapports des concentrations entre les nanoparticules d'or et les particules à TS. Ce rapport est noté « Au: $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ ». Le rapport noté 1:1 correspond à n nanoparticules d'or nécessaires pour recouvrir en totalité la surface d'une particule à TS et non à une particule d'or greffée sur une particule à TS. Ce rapport est très important et va servir de base pour nos calculs. Ainsi, au rapport 20:1, il y a $20n$ nanoparticules d'or pour une particule à TS et pour le rapport 1:16, $\frac{1}{16}n$ nanoparticules d'or pour une particule $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. L'élaboration de cette gamme de concentrations en or dépend de la concentration initiale d'or. La suspension initiale d'or peut difficilement être concentrée : l'augmentation de la concentration requiert des étapes de lavage et de centrifugation qui présentent un risque important de déstabilisation des nanoparticules d'or en suspension. Afin de pallier ce problème, nous avons dilué la suspension de Np d'or initiale pour obtenir des concentrations différentes. Ainsi au rapport 20:1 nous sommes en présence de la concentration initiale en or, au rapport 1:1, la concentration en or est divisée par 20 et au rapport 1:16 la concentration initiale en or est divisée par 320. Le protocole établi se divise en plusieurs étapes, découlant de cette gamme de concentrations :

- Etape 1 : détermination de la concentration en Np d'or :

La concentration de la suspension d'or initiale, C_{Au} initiale, est déterminée par l'analyse du spectre UV-Visible. Il existe deux méthodes pour déterminer la concentration.

La première méthode, valable uniquement pour les nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre, est un calcul basé sur la loi de Beer-Lambert :

$$DO_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \times l \times C$$

avec DO_{λ} la densité optique ou absorbance à une longueur d'onde λ donnée, ε_{λ} le coefficient d'extinction molaire (fixé à $1,804 \cdot 10^{-16} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour les Np de 10 nm), l la longueur du trajet optique dans la solution traversée qui correspond à l'épaisseur de la cuvette (cm) et C la concentration molaire de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). La concentration de la suspension d'or est calculée en fonction du DO maximum du spectre UV-Visible et suit la formule suivante :

$$C \text{ (part/L)} = \frac{DO_{\max}}{\varepsilon \times l} \times c_{\text{dilution}} = \frac{DO_{\max}}{1,804 \cdot 10^{-16} \times 1} \times c_{\text{dilution}}$$

Le coefficient de dilution, noté c_{dilution} , correspond au facteur de dilution lors de la préparation de la suspension de nanoparticules dans la cuvette pour l'analyse spectrométrique. La concentration est donnée en particules par litre (part/L).

La seconde méthode est applicable pour les nanoparticules d'or de tout diamètre. Le calcul est basé sur la valeur de l'absorbance à 400 nm. Un premier calcul permet de déterminer la molarité d'or [Au] dans la solution :

$$[\text{Au}] = \frac{1,25 \cdot 10^{-4} \times c_{\text{dilution}} \times \text{Abs}_{400}}{0,3}$$

L'étape suivante est la détermination du volume total, V_{tot} , de l'or dans la suspension :

$$V_{\text{tot}} = \frac{[\text{Au}] \times M_{\text{w}}}{\rho_{\text{Au}}} = \frac{[\text{Au}] \times 197}{19,2}$$

La concentration, C , en nanoparticules d'or de rayon R (cm) est ensuite obtenue à l'aide du rapport du volume total d'or dans la suspension et du volume d'une particule d'or :

$$C(\text{part/L}) = \frac{V_{\text{tot}}}{V_{\text{Np}}} = \frac{\frac{[\text{Au}] \times 197}{19,2}}{\frac{4}{3} \times \pi \times R^3}$$

- Etape 2 : calcul de la concentration en or au rapport 1:1 :

La concentration en particules à TS est basée sur la concentration en nanoparticules d'or au rapport 1:1. La suspension initiale en or (rapport 20:1) est diluée 20 fois pour atteindre la concentration au rapport 1:1. Ainsi, $C_{\text{Au}1:1}$ peut être déterminée par le calcul suivant :

$$C_{\text{Au}1:1}(\text{part/L}) = \frac{C_{\text{Au initiale}}}{20}$$

- Etape 3 : calcul du nombre de nanoparticules d'or n pour recouvrir entièrement une particule [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) :

A l'aide du rapport des surfaces $\frac{S_{\text{TS}}}{S_{\text{Au}}}$ nous pouvons déterminer le nombre de Np d'or nécessaires pour recouvrir entièrement la surface d'une particule à TS. Les particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) sont

considérées comme des particules cylindriques. S_{TS} correspond à la surface d'une particule [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) avec R , le rayon du cylindre et L , la longueur des particules. Les valeurs de R et L sont déterminées grâce à la taille moyenne des particules mesurée à partir des clichés MET. S_{Au} correspond à la surface de contact d'une nanoparticule d'or avec r , le rayon de la Np. Nous considérons que les nanoparticules d'or sphériques s'assemblent autour des particules à TS selon un empilement compact. Le contact des billes d'or sur les particules à TS est déterminé par l'aire formée par trois nanoparticules d'or et qui a pour formule :

$$S_{Au}(nm) = 2\sqrt{3} \times r^2$$

Le nombre de nanoparticules d'or n nécessaires pour recouvrir entièrement une particule [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) est déterminé à partir du rapport des surfaces entre les particules à TS et les nanoparticules d'or :

$$n = \frac{S_{TS}}{S_{Au}} = \frac{(2\pi \times R \times L) + (2\pi \times R^2)}{2\sqrt{3} \times r^2}$$

- Etape 4 : détermination de la concentration en particules à TS :

Au rapport 1:1, nous savons qu'il faut n nanoparticules d'or pour recouvrir entièrement la surface d'une particule [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Ainsi, pour obtenir la concentration C_{TS} en particules à TS, il suffit de diviser la concentration $C_{Au\ 1:1}$ par n :

$$C_{TS}(\text{part/L}) = \frac{C_{Au\ 1:1}}{n}$$

- Etape 5 : préparation de la suspension de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) :

Nous devons préparer une suspension de particules à TS à une concentration C_{TS} dans de l'éthanol absolu. A partir de C_{TS} (part/L) et de la masse d'une particule (g), il est possible de calculer la masse de la poudre m_{TS} à peser :

$$m_{TS}(\text{g/L}) = C_{TS} \times m_{\text{particule}}$$

La suspension de particules est préparée en dispersant une masse m_{TS} de particule à TS dans 1 L d'éthanol (les quantités seront ajustées pour les essais.) La suspension est placée dans un bain à ultrasons quelques minutes pour tout bien disperser.

- Etape 6 : préparation des synthèses de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@Au :

Les synthèses sont réalisées sur de très petites quantités, de l'ordre du microlitre, dans des microtubes de 1,5 mL. Les huit microtubes de la gamme sont préparés à partir de dilutions de la suspension initiale d'or à une concentration notée « C_{Au} initiale ». 100 μL de cette suspension sont versés dans le microtube 20:1, 100 autres microlitres ainsi que 100 μL d'éthanol absolu sont ajoutés dans le microtube 10:1. 100 μL de cette suspension d'or diluée sont ensuite prélevés pour être ajoutés au microtube 5:1 contenant 100 μL d'éthanol absolu. Ce procédé de dilution est ensuite appliqué pour chaque microtube. Sont ensuite ajoutés 100 μL de la suspension de particules [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) dans

chaque microtube. Les huit synthèses, d'un volume total de 200 μL chacune, sont agitées toute une nuit à l'aide d'un vortex. Un schéma des dilutions est présenté sur la Figure 25.

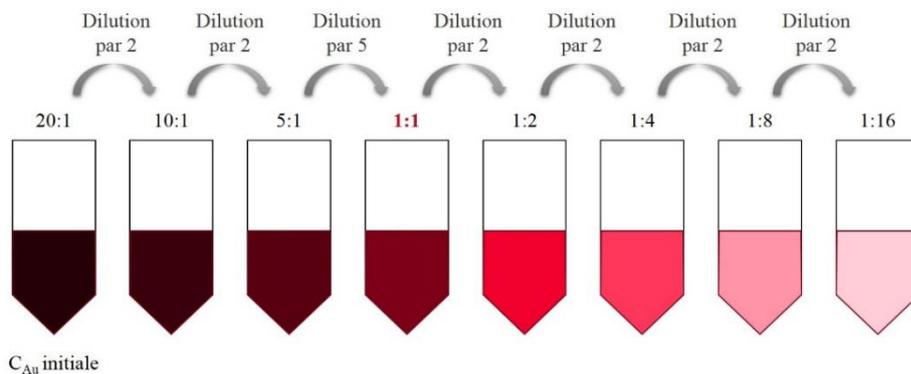


Figure 25 : Schéma explicatif du procédé de dilution de la suspension d'or initiale

- Etape 7 : lavages des suspensions des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$:

Après une nuit à température ambiante, les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$ sont lavées avec une solution de PVP dans de l'éthanol absolu à une concentration de 0,1 g/L. Ceci permet d'éviter la désorption de la PVP sur les Np d'or et ainsi réduire le phénomène d'agrégation des particules d'or. Il est donc nécessaire de trouver un bon équilibre lors des lavages. Le PVP est physisorbé sur la surface des nanoparticules d'or, il est lié aux Np d'or par des interactions faibles et donc peut être facilement dégreffé. Trop de lavages pourraient donc déstabiliser les nanoparticules d'or. Les lavages doivent être réalisés à une vitesse de centrifugation assez faible pour éviter de détruire les assemblages. Ceci permet également de séparer les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$, plus lourdes, des nanoparticules d'or et des particules à TS non greffées. Trois lavages sont préconisés à 500 rcf pendant 1 à 5 minutes, les lots de particules aux fortes concentrations nécessitent généralement des temps de centrifugation plus longs.

Des synthèses de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$ sont réalisées avec des nanoparticules d'or de 4, 10 et 45 nm. Celles-ci sont décrites par la suite. Les premiers essais décrits ci-après, effectués avec des nanoparticules de 10 nm, nous ont permis de valider le protocole de synthèse et de confirmer la faisabilité du greffage.

V.3.3. Synthèse de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$ au rapport 1:1 avec des nanoparticules d'or de 10 nm

Nous avons tout d'abord testé le protocole expérimental sur une concentration en or pour vérifier la faisabilité du greffage direct. Nous nous sommes donc placés au rapport 1:1 pour tenter d'obtenir un recouvrement total des particules à TS par des Np d'or. La démarche de calcul est la suivante :

- La concentration de la suspension initiale des nanoparticules d'or de 10 nm utilisées pour cet essai est égale à $1,63 \cdot 10^{18}$ part/L.

- $C_{\text{Au}1:1}$ est déterminée à partir du calcul suivant :

$$C_{\text{Au}1:1} = \frac{C_{\text{Au initiale}}}{20} = \frac{1,63 \cdot 10^{18}}{20} = 8,15 \cdot 10^{16} \text{ part/L}$$

- Les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ utilisées sont assimilées à des cylindres de taille moyenne de 60 x 200 nm. R est donc égal à 30 nm et L à 200 nm. Les nanoparticules d'or font 10 nm de diamètre, r est donc égal à 5 nm. Le calcul suivant détermine n :

$$n = \frac{S_{\text{TS}}}{S_{\text{Au}}} = \frac{(2\pi \times R \times L) + (2\pi \times R^2)}{2\sqrt{3} \times r^2} = \frac{(2\pi \times 30 \times 200) + (2\pi \times 30^2)}{2\sqrt{3} \times 5^2} = 500$$

Il faut donc 500 nanoparticules d'or de 10 nm pour recouvrir entièrement une particule $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ de taille moyenne égale à 60 x 200 nm.

- La concentration C_{TS} en particules à TS est déterminée grâce à la concentration en or au rapport 1:1 :

$$C_{\text{TS}} = \frac{C_{\text{Au}1:1}}{n} = \frac{8,15 \cdot 10^{16}}{500} = 1,63 \cdot 10^{14} \text{ part/L}$$

- La masse d'une particule $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ de 60 x 200 nm est égale à $1,12 \cdot 10^{-15}$ g :

$$m_{\text{TS}} = 1,63 \cdot 10^{14} \times 1,12 \cdot 10^{-15} = 0,18 \text{ g/L}$$

La densité utilisée pour les calculs est égale à 1,977 et a été déduite des études de diffraction de rayons X [42].

- 50 μL d'une suspension de nanoparticules d'or à une concentration de $8,15 \cdot 10^{16}$ part/L et 50 μL d'éthanol absolu sont mélangés dans un microtube de 1,5 mL. 100 μL de la suspension de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ à 0,18 g/L sont ensuite ajoutés. Le tout est laissé sous agitation au vortex toute une nuit à température ambiante. Les clichés MET des particules obtenues sont regroupés sur la Figure 26.

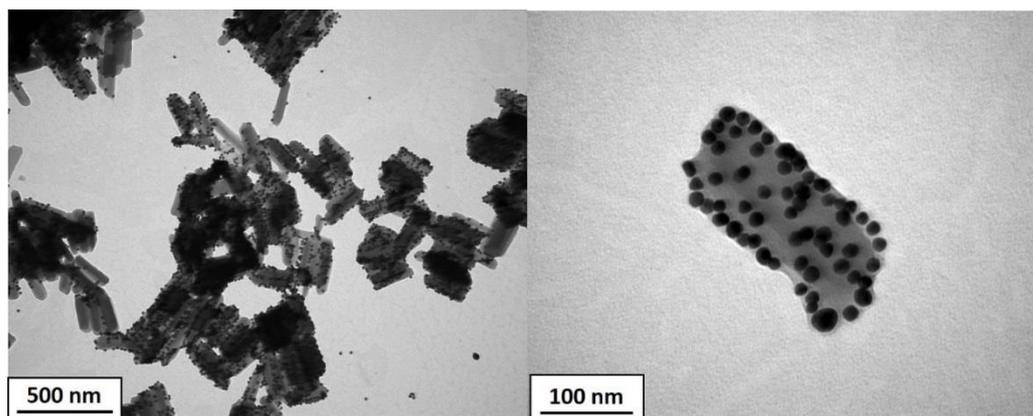


Figure 26 : Clichés MET de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ obtenues par assemblage direct de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et de nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre (Ref. interne : JFLM220)

Ces deux clichés MET montrent la présence de nanoparticules d'or greffées en surface des particules à TS. Nous avons donc réussi avec succès à greffer de façon directe des nanoparticules d'or sur les composés à transition de spin sans la contrainte d'une synthèse d'écorce de silice. Le rapport 1:1 correspond au recouvrement total des particules à TS par les Np d'or. Or, nous constatons que le recouvrement n'est pas total. Nous avons donc étudié des concentrations en or différentes afin d'améliorer le greffage des billes d'or. Suite à cet essai plus que prometteur, nous avons modulé la concentration en or en élaborant toute une gamme de concentrations (Figure 24).

V.3.4. Synthèse de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$: modulation de la concentration en nanoparticules d'or de 10 nm

La gamme de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ est réalisée à partir d'une suspension de nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre à une concentration initiale de $1,63 \cdot 10^{18}$ part/L. Les microtubes des huit synthèses sont présentés sur la Figure 27 et les clichés MET des particules sont regroupés sur la Figure 28.

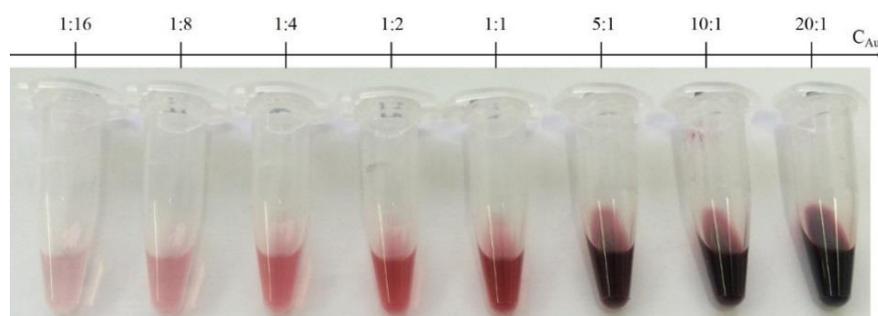


Figure 27 : Photographie de la gamme de synthèses des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ avec des nanoparticules d'or de 10 nm

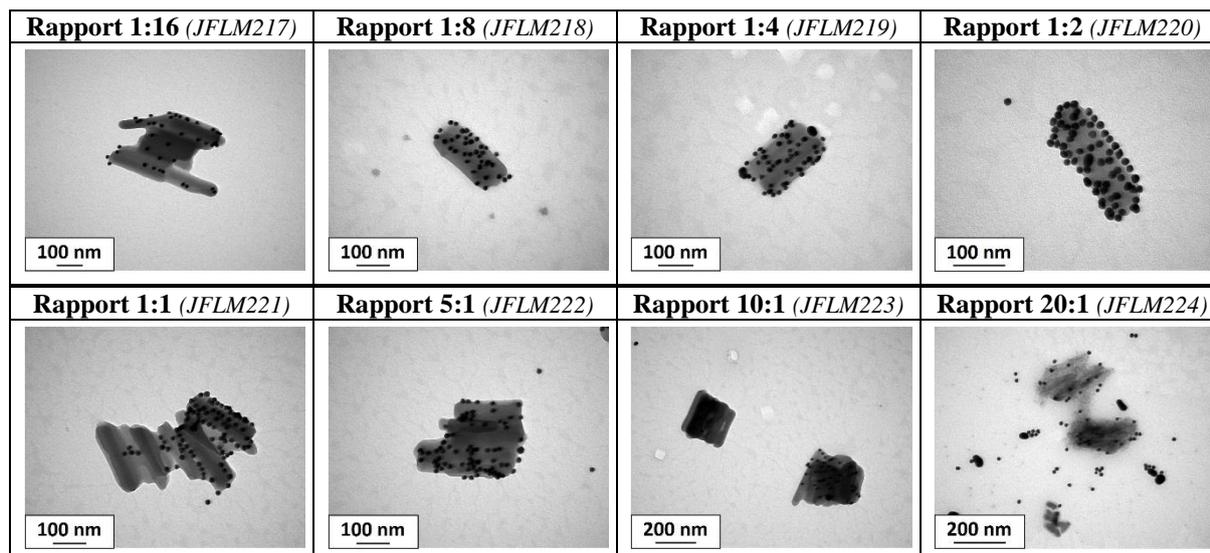


Figure 28 : Clichés MET de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$ réalisées à des concentrations différentes en nanoparticules d'or de 10 nm

D'un point de vue général, le greffage des nanoparticules d'or sur les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a fonctionné pour l'ensemble des lots. Les tâches grises sur le film carbone des grilles MET correspondent à la PVP. Il est à noter que lorsque la PVP sèche sur les grilles MET, elle va être soumise aux contraintes liées au séchage de la goutte et du film carbone de la grille. La PVP peut alors se mettre sous forme de film, recouvrant les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$ et empêchant une mise au point précise des particules au microscope, ou sous forme de pelotes.

Le taux de greffage semble différent d'un lot à un autre. Plusieurs observations peuvent être faites :

- Tout d'abord, au rapport 1:1, correspondant au recouvrement total de la surface des particules à TS par les Np d'or, les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ne sont pas entièrement recouvertes par les Np d'or. Il est à noter que le recouvrement total n'est pas atteint dans cette gamme de concentrations.
- Aux fortes concentrations en or (rapports 5:1, 10:1 et 20:1), qui correspondent à un excès en or, le nombre de Np d'or greffées semble diminuer. Une quantité importante de PVP et de nombreuses nanoparticules d'or isolées sont également observées (Figure 29).

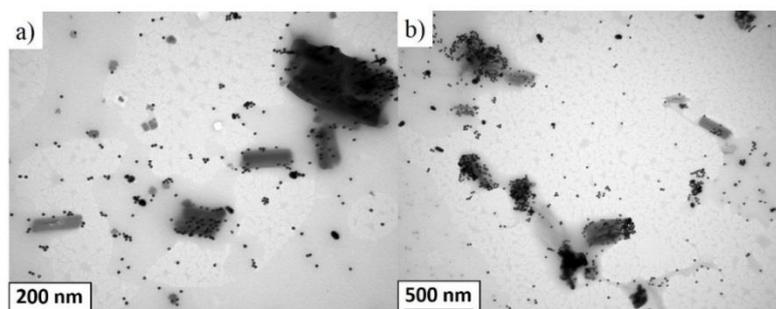


Figure 29 : Clichés MET de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$ réalisées avec des nanoparticules d'or de 10 nm aux rapports (a) 10:1 et (b) 20:1

- Aux plus faibles concentrations en or (rapports 1:8, 1:4, 1:2 et 1:1), les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$ observées sont mieux recouvertes par les nanoparticules d'or (Figure 30).

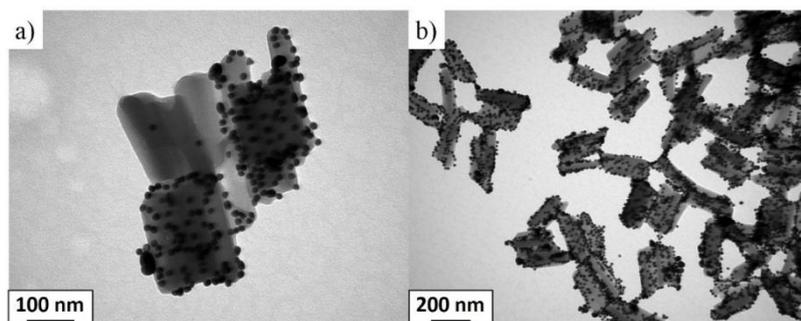


Figure 30 : Clichés MET de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ réalisées avec des nanoparticules d'or de 10 nm aux rapports (a) 1:4 et (b) 1:2

- Enfin, le meilleur taux de recouvrement correspond au rapport de concentration 1:2 (Figure 30b)

Les greffages réussis pour les nanoparticules d'or de 10 nm confirment la faisabilité du greffage par voie directe. Suite à ces résultats positifs, nous avons testé d'autres greffages en modulant la taille des billes d'or. Pour cela nous avons testé des Np d'or de 45 nm et de 4 nm.

V.3.5. Synthèse de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$: modulation de la taille des nanoparticules d'or

Le protocole expérimental détaillé dans la partie V.3.2.2 est valable pour les nanoparticules d'or de tailles différentes. Les concentrations en or et en particules à TS diffèrent mais les volumes prélevés restent les mêmes. Ainsi, nous avons tenté des greffages directs avec des nanoparticules d'or sphériques de 4 et 45 nm. Nous nous sommes placés dans un premier temps au rapport 1:2 qui semble être le meilleur rapport pour le greffage des nanoparticules d'or de 10 nm. La même démarche que précédemment a été employée pour les suspensions d'or de 4 et 45 nm. Les clichés MET des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ obtenues après greffage sont présentées sur la Figure 31.

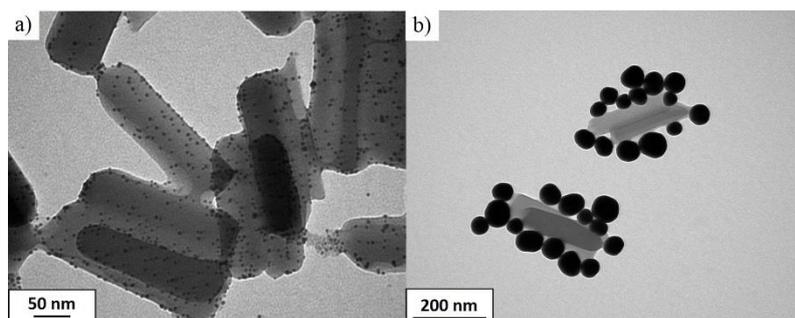


Figure 31 : Clichés MET des deux lots de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ obtenus après greffage de nanoparticules d'or de (a) 4 et (b) 45 nm

Ces deux clichés MET montrent la présence de nanoparticules d'or greffées à la surface des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. **Ceci confirme que le greffage a fonctionné et que le protocole mis en place pour les synthèses est adaptable à différentes tailles de Np d'or.** Nous avons ensuite varié la concentration en nanoparticules d'or afin de déterminer les conditions de greffage optimales. Les clichés MET des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ obtenues avec des nanoparticules d'or de 4 et 45 nm aux différents rapports de concentration sont regroupées sur la Figure 32.

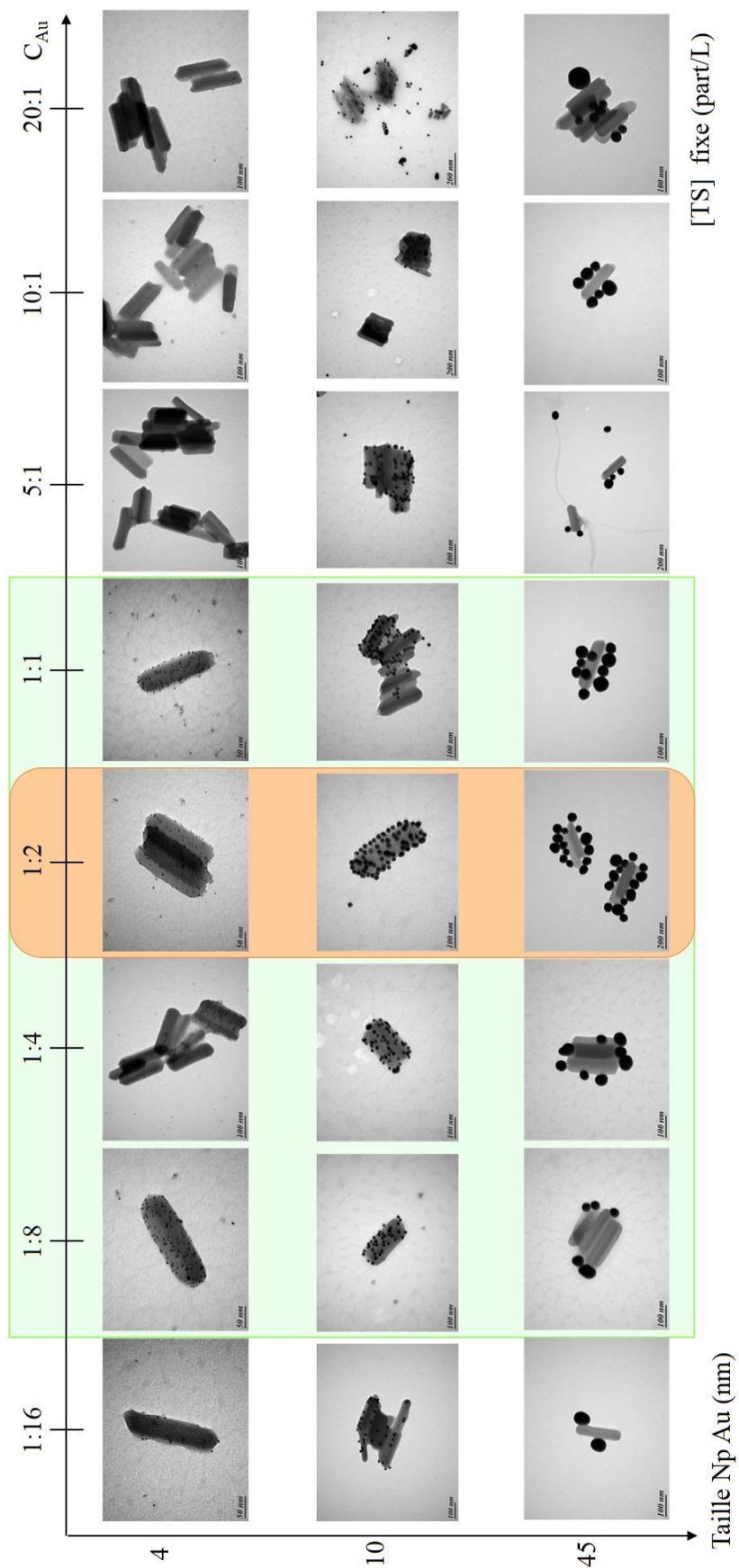


Figure 32 : Clichés MET de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ obtenues avec des nanoparticules d'or de 4, 10 et 45 nm et à des concentrations d'or différentes ; la concentration en particules à TS reste fixe

Au vu de ces résultats, plusieurs observations peuvent être faites :

- **Tout d'abord le greffage de nanoparticules sphériques d'or de 4 et 45 nm a également fonctionné, ce qui confirme la démarche de greffage par voie directe sur les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.**
- D'après l'ensemble des essais réalisés, le greffage semble plus difficile pour les faibles concentrations en or (rapport 1:16) et pour les plus élevées (rapports 5:1, 10:1 et 20:1).
- **La gamme de concentrations pour lequel le greffage est optimal correspond aux rapports de concentration 1:8, 1:4, 1:2 et 1:1.** (zone verte sur la Figure 32). Cette zone est, par ailleurs, commune aux trois tailles de nanoparticules d'or.
- **Le rapport 1:2 semble également être le meilleur rapport pour un greffage maximal.**
- Au rapport 1:1, nous n'observons pas le recouvrement total désiré, et ceci, pour les trois tailles de nanoparticules d'or.
- Pour les particules à base de Np d'or de 45 nm, nous remarquons que les particules d'or se situent généralement le long des particules et rarement sur la particule. Ceci peut être dû à un effondrement de l'assemblage, à cause du poids des Np d'or, lors du séchage de la suspension sur la grille MET. Notons également que lorsque la concentration en or augmente, la quantité de PVP et de nanoparticules d'or non greffées augmente.

V.3.6. Validation du greffage des nanoparticules d'or

Afin de vérifier la présence des nanoparticules d'or des analyses STEM-EDX ont été réalisées sur les lots de particules au rapport 1:4 pour les nanoparticules d'or de 4, 10 et 45 nm (Figure 33). **Nous avons pu mettre en évidence la présence des nanoparticules d'or sur les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.** Pour ces analyses, les particules sont déposées sur des grilles MET classiques en cuivre et en carbone.

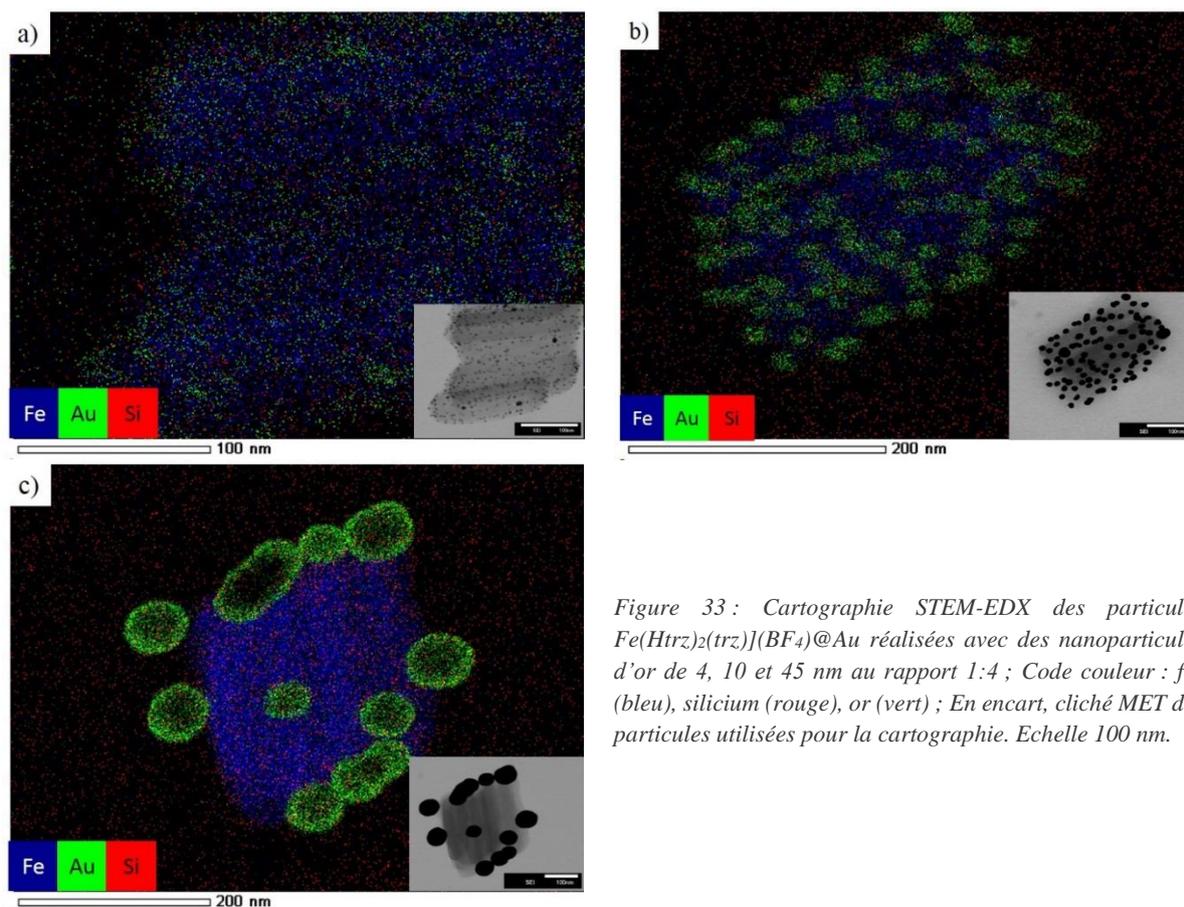


Figure 33 : Cartographie STEM-EDX des particules $Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ réalisées avec des nanoparticules d'or de 4, 10 et 45 nm au rapport 1:4 ; Code couleur : fer (bleu), silicium (rouge), or (vert) ; En encart, cliché MET des particules utilisées pour la cartographie. Echelle 100 nm.

Lors de l'analyse, différents éléments ont été étudiés : le fer, le fluor, l'or et enfin le silicium. Le fer et le fluor présentent des cartographies très similaires, nous avons donc fait le choix de n'exposer ici que la cartographie du fer. Bien que les synthèses soient réalisées sans ajout de silicium, nous observons cet élément sur les particules ainsi que sur le film carbone de la grille MET. Le silicium provient de la grille de dépôt utilisée pour le MET : en effet, certaines grilles présentent du silicium sur le film carbone pouvant alors fausser les analyses. Le silicium peut également venir de la colonne du microscope et polluer ainsi le détecteur. La présence des nanoparticules de 10 et 45 nm est évidente sur la cartographie STEM-EDX mais l'est un peu moins pour les 4 nm. La détection des différents éléments chimiques a été plus difficile à obtenir à cause du mouvement des particules sur la grille MET. Les zones correspondant aux Np d'or de 4 nm sont alors plus diffuses et moins concentrées.

Chapitre V.4. Conclusion et perspectives

Deux voies de synthèse possibles ont été étudiées au cours de cette partie pour la réalisation de greffage de nanoparticules d'or sur des particules à transition de spin. Ces deux voies sont rappelées sur la Figure 34.

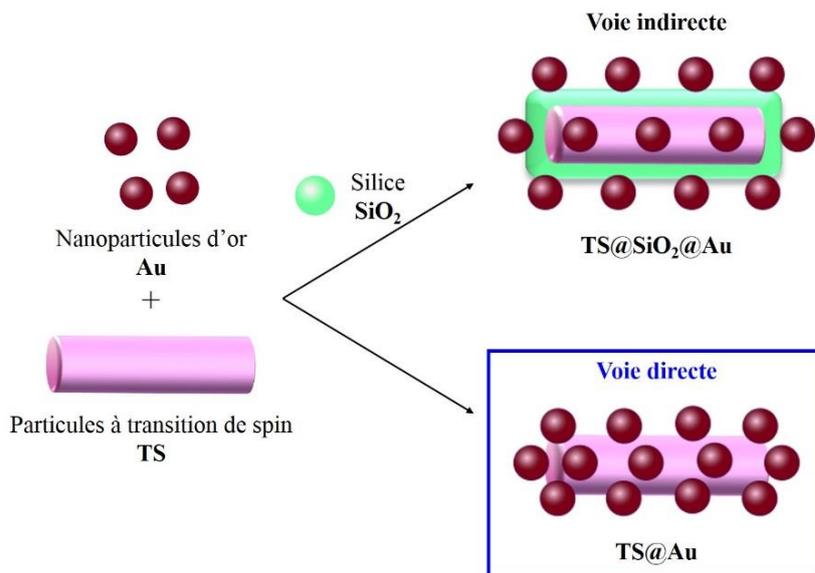


Figure 34 : Schéma récapitulatif des deux voies de synthèse possible pour la réalisation de particules à transition de spin greffées par des nanoparticules d'or

Lors des essais réalisés par la voie indirecte, nous avons rencontré quelques difficultés à réaliser l'écorce de silice avec les protocoles de synthèse développés à partir de la synthèse micellaire (Partie III). **Nous avons donc mis au point un protocole expérimental nous permettant de greffer des nanoparticules d'or sur des particules à transition de spin par une voie nouvelle, directe, rapide et simple.** Nous avons réussi à mettre à profit les différentes caractéristiques des particules à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole et des nanoparticules d'or pour réaliser une combinaison directe des matériaux. Cette nouvelle voie prometteuse d'assemblage de particules permet de nous affranchir de l'étape de création de l'écorce de silice, couramment employée dans la communauté scientifique. **L'avantage principal de cette technique est un taux de greffage de nanoparticules d'or élevé et modulable selon la concentration et la taille des billes d'or.** Il est cependant essentiel de synthétiser au préalable une suspension de nanoparticules d'or de bonne qualité présentant des particules homogènes en taille et en forme. La concentration en PVP des suspensions de nanoparticules d'or joue également un rôle important dans la réussite du greffage.

V.4.1. Origine du greffage des nanoparticules d'or sur les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et influence du PVP

Le ligand triazole constituant les particules à transition de spin $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est très nucléophile, il possède donc une grande affinité avec les nanoparticules d'or électrophiles. Par ailleurs, il est difficile de dire si les Np d'or se sont greffées au ligand Htrz ou au ligand déprotoné trz. Le lien entre les deux matériaux peut également se produire *via* les contre-ions présents dans la structure des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Outre cette affinité, l'assemblage des deux matériaux a pu être favorisé par la présence de PVP autour des nanoparticules d'or par un échange de ligand avec les particules à TS. En effet, sur certains clichés MET, nous avons observé une zone de contact entre les particules à TS et l'or. Quelques exemples sont présentés sur la Figure 35.

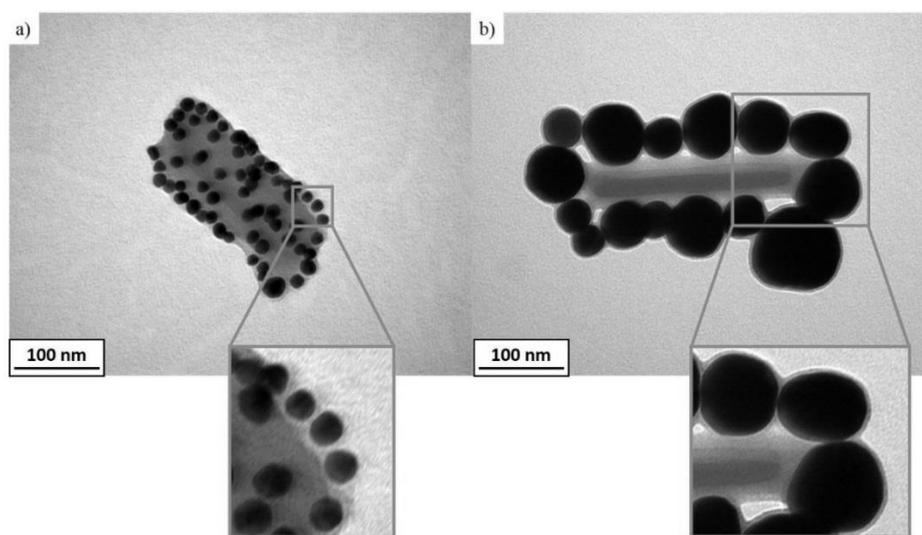


Figure 35 : Clichés MET de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$ réalisées à partir de nanoparticules d'or de tailles différentes : (a) 10 nm (Ref. interne : JFLM221) et (b) 45 nm (Ref. interne : JFLM229) ; En encart : zooms sur la zone de contact

Dans les deux cas, les nanoparticules d'or et les particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ semblent liées par une matrice ou écorce. Cette matrice pourrait être le PVP présent autour des nanoparticules d'or qui se serait propagé sur les particules à transition de spin. Nous ne pouvons cependant déterminer l'origine du greffage avec exactitude, des études sur l'état de surface des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ pourraient nous éclairer sur ce point.

Il est à noter que le recouvrement total de la surface d'une particule $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ par des nanoparticules d'or n'a été observé dans aucun des essais réalisés. Nous remarquons également une saturation de particules d'or sur les particules à TS à partir d'une certaine concentration en or. Le rapport 1:2 présente le meilleur taux de greffage et donc le maximum de greffage. Ceci pourrait être expliqué par l'encombrement stérique généré par les chaînes de PVP greffées en surface des nanoparticules d'or, les empêchant ainsi de se rapprocher jusqu'au contact.

L'augmentation de la concentration en nanoparticules d'or engendre une augmentation de la quantité de PVP présent dans les synthèses. Aux fortes concentrations en or, une quantité importante de PVP est observée sur les grilles MET ainsi qu'une diminution de la qualité du greffage. A fortes concentrations, le PVP pourrait donc nuire au greffage. De plus, nous avons observé, pour certaines synthèses, des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ détériorées et des particules de formes indéfinies. Quelques clichés MET sont regroupés sur la Figure 36.

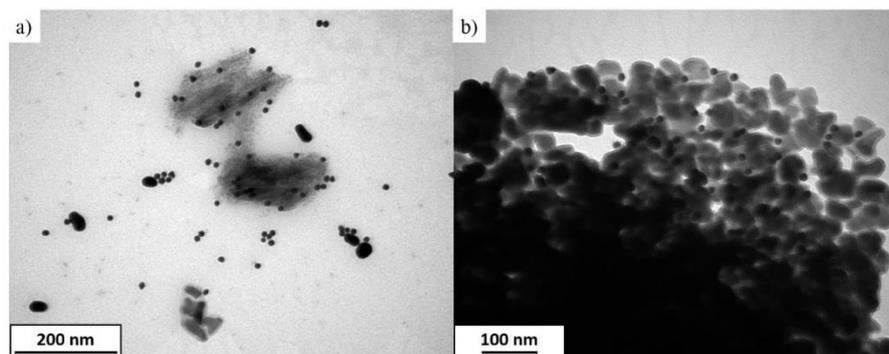


Figure 36 : Clichés MET de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ montrant (a) la dégradation des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et (b) la présence des particules de formes indéfinies

Sur le cliché MET présent sur la Figure 36a, les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ semblent avoir été « rongées » et sur la Figure 36b, les particules de forme indéfinie pourraient correspondre à des morceaux de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Le PVP aurait donc également, à haute concentration, un impact néfaste sur les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Nous avons mis en avant une zone optimale de greffage qui semble être commune aux trois tailles de Np d'or. Ainsi, aux concentrations plus faibles en or, et donc en PVP, le greffage se réalise plus facilement et ne détériore pas les particules à TS.

Le PVP semble aider le greffage des nanoparticules d'or sur les particules à TS et la concentration de PVP joue un rôle clé dans la réussite de ces assemblages de particules. Le contrôle de la concentration en PVP de la suspension d'or initiale est donc primordial.

V.4.2. Mesures des propriétés magnétiques

Des mesures magnétiques et photomagnétiques, ont été menées par Guillaume Chastanet (groupe Molécules et Matériaux Commutables, ICMCB) sur un lot de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ obtenu à partir de nanoparticules d'or de 10 nm. Les particules greffées sont récupérées sous forme de poudre. Les observations MET de ce lot de particules montrent des particules d'or greffées en surface des particules à TS et le séchage de la suspension de particules n'a pas altéré le greffage des billes d'or.

Tout d'abord, nous avons mesuré les propriétés magnétiques des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ utilisées dans cette étude (*Ref. interne : JFLM110*). Trois cycles en températures (30 minutes à 380 K et 395 K \leftrightarrow 330 K) ont été réalisés : le premier dans le noir, le second sous une irradiation lumineuse (510 nm) de 10 mW/cm² et le troisième à 22 mW/cm². Les courbes magnétiques de l'échantillon sont

regroupées sur la Figure 37 et les caractéristiques des transitions de spin des trois cycles sont rassemblées dans le Tableau 8

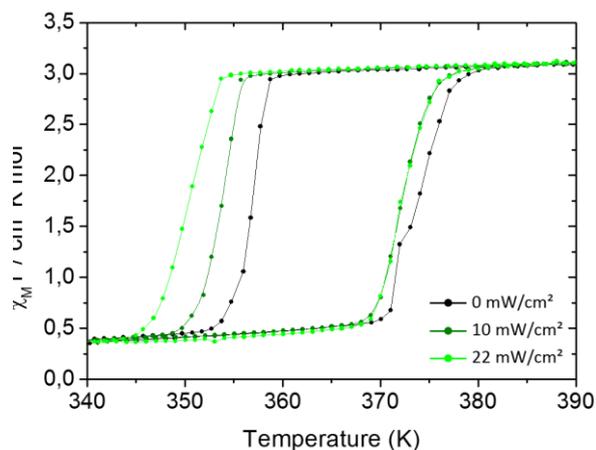


Figure 37 : Mesures photomagnétiques des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (Ref. interne : JFLM110) ; En noir : 0 mW/cm^2 ; Vert foncé : 10 mW/cm^2 ; Vert clair : 22 mW/cm^2

Cycle	Irradiation (mW/cm^2)	$T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)	Référence
1	0	356 – 374	365	18	JFLM110
2	10	353 – 372	362,5	19	
3	22	350 – 372	361	22	

Tableau 8 : Caractéristiques de la TS et mesures photomagnétiques des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (Ref. interne : JFLM110)

Les transitions des particules à TS sont similaires les $T_{1/2\uparrow}$ sont proches mais les $T_{1/2\downarrow}$ des trois cycles se décalent à mesure que l'intensité de l'irradiation lumineuse augmente. L'augmentation de l'intensité pourrait être à l'origine de ce décalage des $T_{1/2\downarrow}$. Il est à noter que ces trois cycles ont été réalisés en suivant. Le décalage des températures de descente pourrait également être un effet de cyclage.

Les propriétés magnétiques des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ ont ensuite été mesurées. Trois cycles ont tout d'abord été réalisés (30 minutes à 380 K et $395 \text{ K} \leftrightarrow 330 \text{ K}$) sans irradiation afin de stabiliser la TS ($T_{1/2\downarrow} = 354 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 373 \text{ K}$). Par la suite, d'autres cycles ont été enregistrés sous des irradiations d'intensités lumineuses différentes : 10 , 15 et 22 mW/cm^2 (Figure 38a). Plus l'intensité d'irradiation augmente, plus le cycle se décale vers les basses températures ; en accord avec un effet de chauffage dû à l'irradiation laser. Une fois ces trois cycles réalisés, des tests d'irradiations dans la boucle d'hystérèse ont été menés sur le cycle stabilisé. Des irradiations lumineuses continues à 45 mW/cm^2 sont effectuées à des températures différentes : 365 K , 368 K , 370 K et 372 K (Figure 38b).

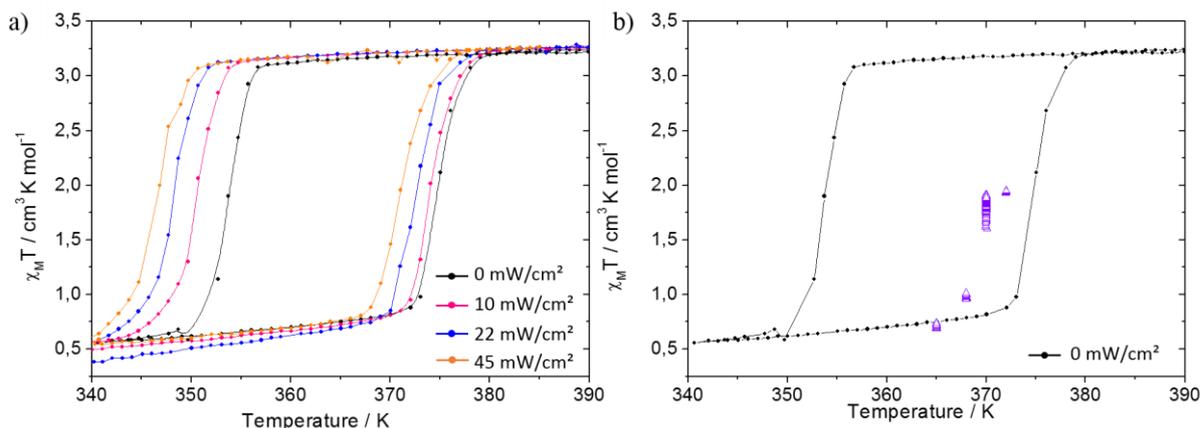


Figure 38 : (a) Mesures photomagnétiques de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ à des irradiances d'intensités différentes ; En noir : 0 mW/cm² ; Rose : 10 mW/cm² ; bleu : 22 mW/cm² ; orange : 45 mW/cm² ; (b) Mesures photomagnétiques de particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ avec des irradiances lumineuses continues à 45 mW/cm² à des températures différentes (JFLM206-207-208)

Ces essais sont peu concluants, à 365 et 368 K, le signal magnétique ne varie pas. A 370 K, nous observons une augmentation du signal qui tend à stagner au bout de 2 h d'irradiation continue. La valeur de $\chi_M T$ atteinte (1,90 cm³.K.mol⁻¹) est équivalente à celle de la branche ascendante de l'hystérèse à 370 K. De même, à 372 K, aucune transition n'est visible.

En résumé de ces essais préliminaires de photomagnétisme, l'effet lumineux induit une augmentation de la température et peut amener à un décalage des températures de descente. L'effet de cyclage engendre également la même réponse du système, ce qui rend l'interprétation de ces résultats délicate. Nous constatons cependant que **le phénomène de transition de spin est observable sur les particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ même après greffage des nanoparticules d'or et qu'aucune destruction des particules $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)@Au$ n'a été observée.** D'autres essais sont donc à prévoir pour visualiser les effets des nanoparticules d'or sur la transition des composés à TS. L'utilisation de nanoparticules d'or de 50 nm permettrait certainement de mieux visualiser ces effets.

V.4.3. Perspectives

Les particules à transition de spin $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et les nanoparticules d'or semblent avoir une bonne affinité. Des synthèses sont donc à prévoir pour exploiter au maximum cette combinaison comme par exemple réaliser une encapsulation inverse de type Au@TS. De récents travaux ont été menés sur le greffage de molécules de triazole sur des nanoparticules d'or. Li et coll. ont fonctionnalisé des nanoparticules d'or par des molécules de 1,2,3-triazole liées à des dérivés ferrocenyl (Fc-trz) [43]. D'autres combinaisons ont également été testées comme la synthèse de particules de type SiO₂@TS : des particules hybrides composées d'un cœur de silice où sont greffés en surface des complexes de coordination à base de Fe(II) [44]. Le protocole de synthèse se décompose en trois étapes : la première consiste à modifier la surface de particules de silice, synthétisées par le procédé Stöber, par de l'APTES

(3-aminopropyltriéthoxysilane), la seconde étape est l'ancrage de ligand bis(1-méthylimidazolyl) et enfin la dernière étape est la réalisation de la réaction de coordination des complexes à base de Fe(II). Le protocole expérimental et les mesures magnétiques sont regroupés sur la Figure 39.

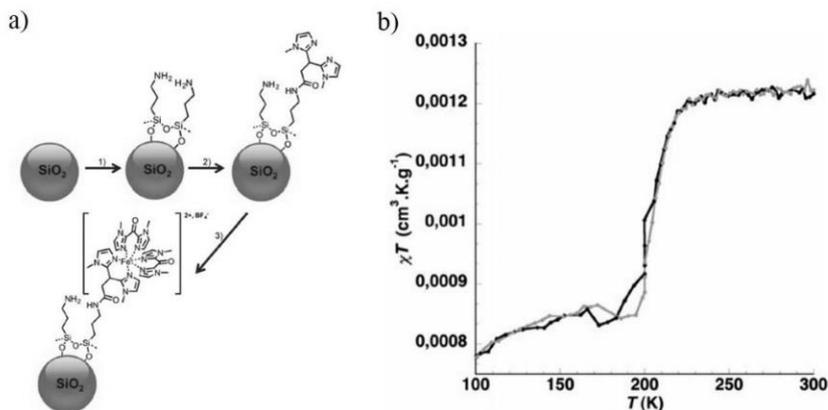


Figure 39 : (a) Schéma du protocole expérimental ; (b) Suivi du produit χT en fonction de la température des particules hybrides de SiO₂@TS [44]

Des synthèses de particules Au@TS sont en cours de réalisation au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables et du groupe Chimie des Nanomatériaux de l'ICMCB. Des résultats prometteurs ont été observés et confirment notre intérêt pour la confection de particules assemblées à base de composés à transition de spin.

Il serait également intéressant de réaliser des greffages sélectifs, comme par exemple greffer des nanoparticules d'or aux extrémités de particules sous forme de bâtonnets, dans l'optique de mettre au point des réseaux de particules à TS. Un tel assemblage pourrait présenter des propriétés de commutation plus qu'intéressantes.

Les synthèses présentées dans cette étude sont réalisées dans de très petites quantités (μL) dans des microtubes. Il est donc nécessaire d'augmenter les proportions afin de produire des particules TS@Au en quantité suffisante pour effectuer toutes les caractérisations. La réalisation de telles synthèses dans des quantités plus importantes implique donc de nouvelles variables à prendre en considération, comme la taille et la forme du contenant pour les synthèses, qui seraient susceptibles de modifier la qualité du greffage.

Ces essais prometteurs nous montrent la possibilité de réaliser de nouveaux matériaux à base de composés à transition de spin. Il serait donc intéressant de greffer des nanoparticules d'or possédant des morphologies différentes comme des bâtonnets ou bien des cubes ou bien greffer des métaux de natures différentes comme des nanoparticules d'argent. Des mesures plasmoniques pourraient également être réalisées pour voir si la transition de spin est capable de modifier les propriétés optiques des nanoparticules d'or.

Bibliographie

1. E. Bourgeat-Lami, *Organic–Inorganic Nanostructured Colloids*, J. Nanosci. Nanotechnol. , **2002**, 2, 1-24
2. S. K. Ghosh, T. Pal, *Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles : From Theory to Applications*, Chem. Rev. , **2007**, 107, 4797-4862
3. U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, J. T. Gudmundsson, *Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications*, Thin Solid Films, **2006**, 513, 1-24
4. S. M. George, *Atomic Layer Deposition : An Overview*, Chem. Rev., **2010**, 110, 111-131
5. L. F. Hakim, J. Blackson, S. M. George, A. W. Weimer, *Nanocoating Individual Silica Nanoparticles by Atomic Layer Deposition in a Fluidized Bed Reactor*, Chem. Vap. Deposition, **2005**, 11, 420-425
6. F. Caruso, H. Möhwald, *Preparation and Characterization of Ordered Nanoparticle and Polymer Composite Multilayers on Colloids*, Langmuir, **1999**, 15, 8276-8281
7. E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media. 1. Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene*, J. Colloid Interface Sci., **1998**, 197, 293-308
8. E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media. 2. Effect of Silica Size and Concentration on the Morphology of Silica-Polystyrene Composite Particles*, J. Colloid Interface Sci., **1999**, 210, 281-289
9. M. Ohmori, E. Matijevic, *Preparation and Properties of Uniform Coated Colloidal Particles. VII. Silica on Hematite*, J. Colloid Interface Sci., **1992**, 150, 594-598
10. K. P. Velikov, A. van Blaaderen, *Synthesis and Characterization of Monodisperse Core-Shell Colloidal Spheres of Zinc Sulfide and Silica*, Langmuir, **2001**, 17, 4779-4786
11. X. Fu, S. Qutubuddin, *Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene*, Polymer, **2001**, 42, 807-813
12. Y. Kobayashi, V. Salgueirino-Maceira, L. M. Liz-Marzan, *Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres by Pretreatment Steps in Electroless Plating*, Chem. Mater., **2001**, 13, 1630-1633
13. C. Graf, A. van Blaaderen, *Metallodielectric Colloidal Core-Shell Particles for Photonic Applications*, Langmuir, **2002**, 18, 524-534
14. J. B. Jackson, N. J. Halas, *Silver Nanoshells : Variations in Morphologies and Optical Properties*, Langmuir, **2001**, 105, 2743-2746
15. T. Pham, J. B. Jackson, N. J. Halas, T. R. Lee, *Preparation and Characterization of Gold Nanoshells Coated with Self-Assembled Monolayers*, Langmuir, **2002**, 18, 4915-4920
16. S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, N. J. Halas, *Nanoengineering of Optical Resonances*, Chem. Phys. Lett. , **1998**, 288, 243-247
17. R. Azouani, *Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible*, **2009**, Université Paris Sud 13
18. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing* ed. Elsevier 1990
19. S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, X. -W. Chen, J. J. Delgado, E. Colacio, *Bifunctional hybrid SiO₂ nanoparticles showing synergy between core spin crossover and shell luminescence properties*, Angew. Chem. Int. Ed., **2011**, 50, 3290-3293
20. I. Suleimanov, J. S. Costa, G. Molnar, L. Salmon, A. Bousseksou, *The photo-thermal plasmonic effect in spin crossover@silica–gold nanocomposites*, Chem. Commun., **2014**, 50, 13015-13018

21. D. Qiu, L. Gu, X. -L. Sun, D. -H. Ren, Z.-G. Gu, Z. Lia, *SCO@SiO₂@Au core-shell nanomaterials: enhanced photo-thermal plasmonic effect and spin-crossover properties*, R. Soc. Chem. Adv., **2014**, 4, 61313-61319
22. G. Félix, M. Mikolasek, G. Molnár, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, *Tuning the spin crossover in nano-objects: From hollow to core-shell particles*, Chem. Phys. Lett., **2014**, 607, 10-14
23. C. M. Quintero, G. Felix, I. Suleimanov, J. Sanchez Costa, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, *Hybrid spin-crossover nanostructures*, Beilstein J Nanotechnol, **2014**, 5, 2230-2239
24. O. Pluchery, M. Carriere, *Nanoparticules d'or*, Technique de l'ingénieur, **2011**, nm900
25. K. L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*, J. Phys. Chem. B **2003**, 107, 668-677
26. L. M. Liz-Marzan, *Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles*, Langmuir, **2006**, 22, 32-41
27. H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, J. Wang, *Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles*, Langmuir, **2008**, 24, 5233-5237
28. R. Janot, D. Guérard, *One-Step synthesis of Maghemite Nanometric Powder by ball-milling*, J. Alloys Compd., **2002**, 333, 302-307
29. R. Buckmaster, T. Hanada, Y. Kawazoe, M. -W. Cho, T. Yao, N. Urushihara, A. Yamamoto, *Novel Method for Site-Controlled Surface Nanodot Fabrication by Ion Beam Synthesis*, Nano Lett., **2005**, 5, 771-776
30. H. Asoh, F. Arai, S. Ono, *Site-selective chemical etching of silicon using patterned silver catalyst*, Electrochem. Commun., **2007**, 9, 535-539
31. H. Shen, B. Cheng, G. Lu, T. Ning, D. Guan, Y. Zhou, Z. Chen, *Enhancement of optical nonlinearity in periodic gold nanoparticle arrays*, Nanotechnology, **2006**, 17, 4274-4277
32. R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO₂: structure sensitivity and mechanism*, Journal of Catalysis, **2004**, 223, 328-339
33. M. Chen, D. W. Goodman, *Catalytically active gold on ordered titania supports*, Chem. Soc. Rev., **2008**, 37, 1860-1870
34. M. Faraday, *The Bakerian Lecture : Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. , **1857**, 147, 145-181
35. J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold*, Discussion of the Faraday Society, **1951**, 11, 55-75
36. G. Frens, *Controlled nucleation for regulation of particle-size in monodisperse gold suspension*, Nature-Phys. Sci., **1973**, 20-22
37. K. C. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer, M. J. Natan, *Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers*, Anal. Chem., **1995**, 67, 735-743
38. K. R. Brown, D. G. Walter, M. J. Natan, *Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solution. 2. Improved Control of Particle Size and Shape*, Chem. Mater., **2000**, 12, 306-313
39. T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Letard, *Nanoparticles of iron(II) spin-crossover*, Chem. Commun., **2008**, 4327-4329
40. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods*, J. Phys. Chem. B., **2001**, 105, 4065-4067
41. N. G. Bastus, J. Comenge, V. Puntes, *Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: size focusing versus Ostwald ripening*, Langmuir, **2011**, 27, 11098-11105

42. A. Grosjean, *Matériaux polymériques 1D à transition de spin : investigations structurales multiéchelles - Thèse n°4998*, **2013**, Université de Bordeaux
43. N. Li, P. Zhao, M. E. Igartua, A. Rapakousiou, L. Salmon, S. Moya, J. Ruiz, D. Astruc, *Stabilization of AuNPs by monofunctional triazole linked to ferrocene, ferricenium, or coumarin and applications to synthesis, sensing, and catalysis*, *Inorg. Chem.* , **2014**, 53, 11802-11808
44. A. Paquirissamy, A. R. Ruyack, A. Mondal, Y. Li, R. Lescouëzec, C. Chanéac, B. Fleury, *Versatile nano-platforms for hybrid systems: expressing spin-transition behavior on nanoparticles*, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 3350-3355

Conclusion générale

Ce travail de thèse porte sur le design de particules à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole.

La première partie de ce manuscrit a été consacrée à l'état de l'art de la famille de matériaux à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole et à la présentation du contexte de l'étude. Au cours de cette thèse, nous avons choisi d'étudier une famille de matériaux à TS présentant une transition proche de la température ambiante. Quelques généralités sur les propriétés plus qu'intéressantes de cette famille de composés et leurs applications ont été présentées. Deux chapitres ont été centrés sur le design de particules polymériques linéaires, qui est un des objectifs principaux de ce travail, sur les différentes synthèses et la mise en forme de ces matériaux et sur les trois composés, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$, présentés dans ce manuscrit. Enfin, nous y avons également détaillé les différents objectifs de travail.

La caractérisation des matériaux étudiés au cours de cette thèse est un point essentiel et déterminant pour comprendre ces composés et mieux appréhender leurs comportements et leurs propriétés. Ainsi, nous avons choisi de décrire dans une seconde partie, les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ces trois ans. Le chapitre le plus important de cette partie portait sur la caractérisation principale qui est **la microscopie électronique**. D'autres analyses ont également été réalisées telles que les mesures magnétiques et optiques (magnétomètre à SQUID, réflectivité), la diffraction de rayons X sur poudre et les analyses chimiques (ICP et CHNS/F). Cette partie a donc servi à poser les bases de ces caractérisations afin de **mieux comprendre les différents résultats présentés ici, leur portée comme leurs limites**.

Dans la troisième partie nous avons initié et rationalisé la synthèse par voie micellaire inverse dans l'optique de concevoir des matériaux de tailles et de morphologies contrôlées. Pour cela, nous avons réalisé des synthèses préliminaires sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ afin de déterminer les conditions de synthèses optimales. De nombreux paramètres expérimentaux tels que la concentration en réactif, le taux de tensioactif, la méthode d'agitation ainsi que le temps et la température de réaction ont ainsi été explorés. **Nous avons ainsi pu mettre en évidence les deux paramètres expérimentaux permettant de contrôler de façon réelle la taille et la morphologie des particules : le temps et la température de réaction**. L'étude de la synergie entre ces deux paramètres nous a permis d'obtenir un panel de tailles et de formes. Le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ se présente sous des morphologies diverses et variées telles que des particules sphériques de 200 nm de diamètre, sous forme d'oursin allant de 300 à 2200 nm ou encore des bâtonnets de largeurs comprises entre 130 et 400 nm et de longueurs entre 500 et 2500 nm. Le second composé étudié est $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. En variant le temps

et la température de réaction, nous avons obtenu des particules de même morphologie sous forme de bâtonnet sur une gamme de 25 à 300 nm pour la largeur et de 75 nm à 1 μm pour la longueur.

Nous avons ensuite étudié les propriétés de commutation et les propriétés structurales des particules obtenues pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ par mesures magnétiques, optiques et par DRX. Une analyse a été menée pour étudier l'impact des différentes tailles et morphologies de particules sur les propriétés. Aucune influence significative n'a été observée.

Dans cette partie III, nous avons donc réalisé une rationalisation de la synthèse par voie micellaire inverse nous permettant de contrôler la taille et la morphologie des particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sans modifier les propriétés de commutation et les propriétés structurales des matériaux. Ce travail permet donc d'offrir dorénavant un panel de tailles de particules dans la gamme [25 nm – 1 μm] permettant d'inclure le paramètre taille dans l'optimisation des propriétés. Par exemple, cette gamme de tailles va prochainement être utilisée pour explorer les propriétés de conduction électrique en fonction de la longueur des bâtonnets.

La quatrième partie de ce manuscrit a été consacrée à l'exploration d'une nouvelle technique de synthèse et de mise en forme pour les composés à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole : le spray-drying. Nous avons mis au point des protocoles expérimentaux pour la réalisation de synthèses de particules $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. De nombreux paramètres, tels que la concentration en réactif, la température de séchage, la buse d'atomisation, le débit d'addition, le débit de gaz et le solvant de synthèse, ont été explorés et optimisés. Au vu des divers résultats obtenus, la synthèse par spray-drying de composés à transition de spin est possible. Cependant, les trois composés adoptent une morphologie de particules inédite. **En effet, des particules sphériques et creuses de tailles micrométriques ont été observées** pour l'ensemble des essais réalisés. Cette morphologie est peu commune pour ces matériaux compte tenu de la structure linéaire des chaînes polymériques constituant les particules. En revanche, contrairement à la synthèse traditionnelle et à la synthèse micellaire, le spray-drying permet d'homogénéiser les tailles et les morphologies des trois composés $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Les matériaux obtenus conservent leur caractère bistable. **Cependant, nous avons observé des propriétés magnétiques, optiques et structurales différentes de celles observées pour les matériaux issus de la synthèse micellaire ou directe.** Les transitions sont plus graduelles, quelle que soit la nature du matériau, avec une diminution, voire une disparition dans certains cas, de l'hystérèse. Cette observation, combinée avec la perte importante de la cristallinité et les données décrites dans la littérature suggèrent que **les particules micrométriques obtenues sont en réalité constituées d'une multitude de nanoparticules inférieures à 10 nm.** Il est à noter que nous avons observé un polymorphisme structural pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, observation inédite pour ce matériau.

La technique du spray-drying est également largement étudiée pour l'encapsulation de particules. Des particules de type TS@PVP ont été synthétisées. Les propriétés magnétiques observées montrent la possibilité de synthétiser des composés présentant un phénomène de transition de spin.

En perspective à ce travail vraiment exploratoire et inédit sur le spray-drying, de nombreuses caractérisations sont encore à réaliser pour mieux comprendre ce procédé de synthèse et de mise en forme. Une rationalisation de la synthèse et de la mise en forme serait donc nécessaire. Les résultats obtenus pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, mettant en évidence la formation d'un nouveau composé à TS, montrent l'importance de caractériser davantage les particules obtenues. L'encapsulation de particules à TS par spray-drying est également un procédé intéressant et prometteur. Il serait donc judicieux, étant donné l'intérêt grandissant pour la conception de matériaux hybrides ou assemblés à base de matériaux à transition de spin, de continuer les synthèses avec, par exemple, de la silice ou des polymères pouvant être utilisés pour la conception d'une écorce autour des matériaux à TS.

Dans la cinquième partie de ce manuscrit, l'objectif était de greffer des nanoparticules d'or sur des particules à TS $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Nous avons, dans un premier temps, expérimenté la voie « classique » de synthèse qui consiste à réaliser une écorce de silice autour des particules à TS pour la conception de particules de type TS@SiO₂@Au. La silice permet de protéger les particules à TS et de faciliter le greffage et/ou la synthèse de nanoparticules d'or. De nombreuses synthèses par la voie micellaire inverse ont été réalisées mais n'ont pas permis de concevoir des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\text{@SiO}_2\text{@Au}$. Suite à cela, **nous avons conçu une nouvelle voie d'assemblage, rapide et efficace, qui permet le greffage direct de nanoparticules d'or sur la surface des particules à TS $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$** . Cette innovation nous a permis de nous affranchir de l'étape de création de l'écorce de silice et d'améliorer la qualité du greffage des nanoparticules d'or en réalisant, pour la première fois, un greffage direct pour la conception de particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\text{@Au}$. Nous avons, de surcroît, mis en évidence la possibilité de moduler la concentration et la taille des nanoparticules d'or de 4, 10 et 45 nm. Les conditions optimales de greffage ont pu être définies. **Nous sommes donc en mesure désormais et pour la première fois, de proposer un greffage contrôlé de type TS@Au.**

En perspective, ce travail prometteur reste toutefois à approfondir et de nombreuses caractérisations restent à prévoir comme l'étude des propriétés magnétiques et plasmoniques des composés SCO@Au, notamment avec des nanoparticules d'or de 45-50 nm qui présentent des propriétés plasmoniques intéressantes. **Notre travail ouvre la voie à une nouvelle génération de matériaux.** Nous pouvons imaginer des assemblages divers et variés à base de nanoparticules d'or de morphologies différentes ou bien à base de nanoparticules d'argent par exemple. Un greffage sélectif serait également intéressant à étudier pour la conception de réseaux de particules. L'affinité réelle des composés à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole et des nanoparticules d'or permettrait également

de réaliser des encapsulations inverses de type Au@SCO. Des essais sont actuellement en cours au sein des groupes « Molécules et Matériaux Commutables » et « Chimie des Nanomatériaux » de l'ICMCB.

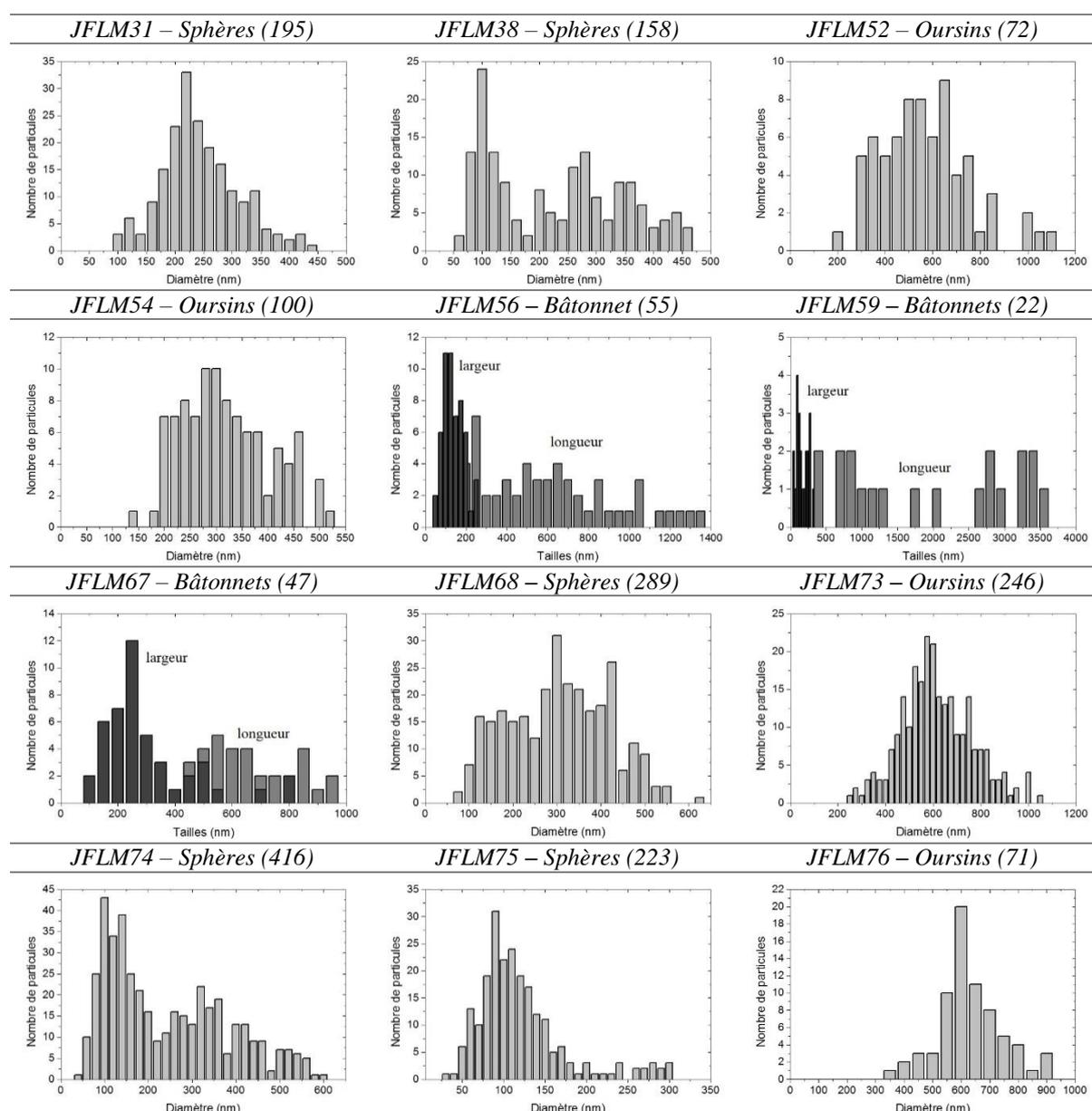
En conclusion à ce travail de thèse, nous avons développé le design rationnel et exploratoire de nanoparticules à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole permettant un contrôle de la taille et des morphologies des particules ainsi que du greffage de nanoparticules d'or.

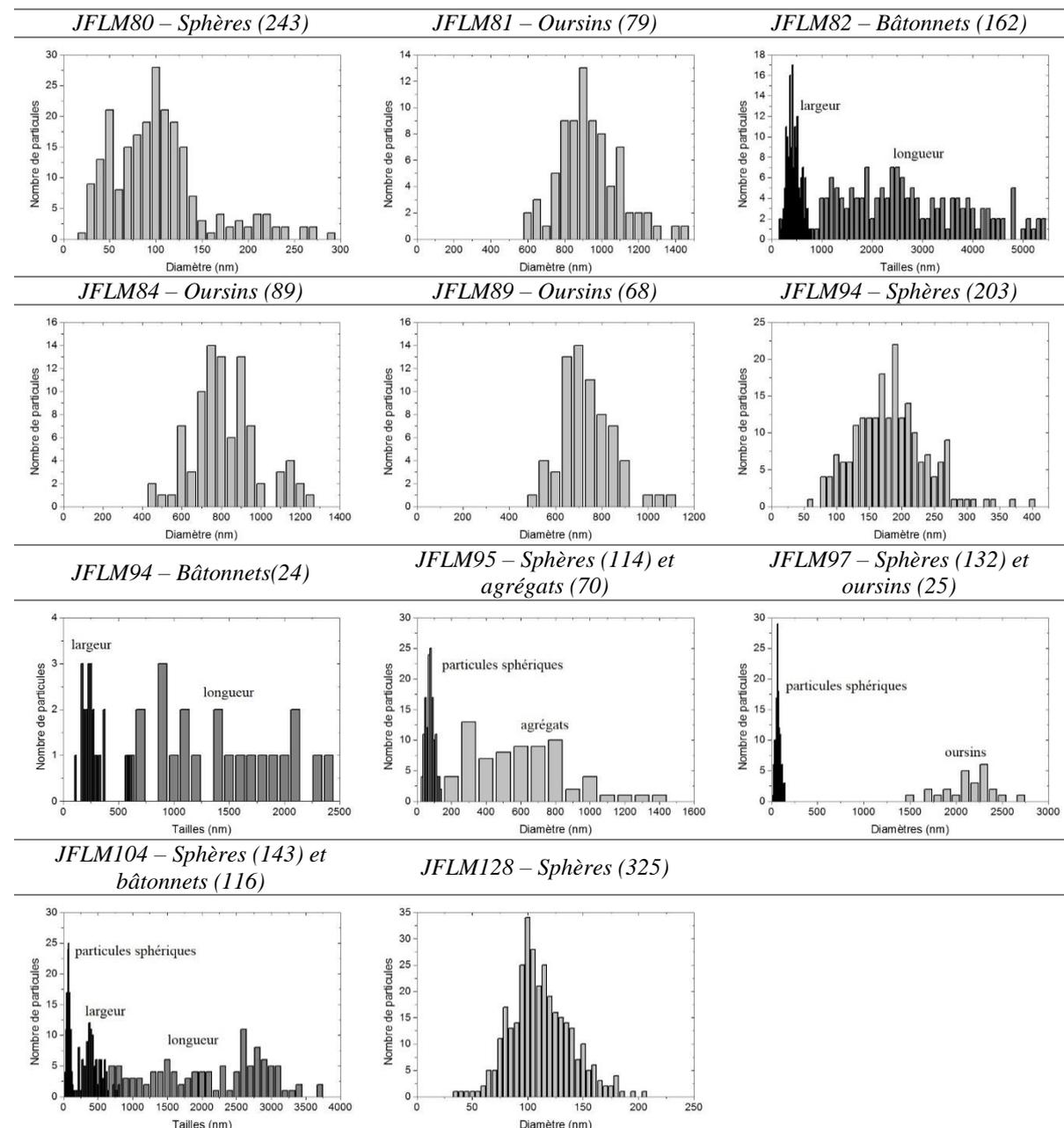
Annexes

Annexe I : distributions statistiques de certains lots de particules présentés dans ce manuscrit

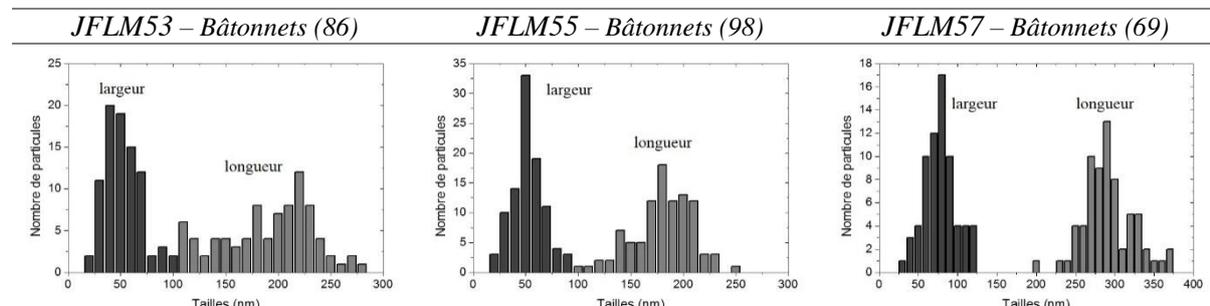
Sont indiqués : la référence du lot de particules (ex : *JFLM31*), la morphologie des particules (sphères, oursins, bâtonnets, agrégats) et, entre parenthèses, le nombre de particules mesurées pour la réalisation de la distribution statistique. Pour les particules sphériques, une mesure a été réalisée et correspond au diamètre (gris clair sur les graphiques). Pour les particules sous forme de bâtonnets, deux mesures sont effectuées : la longueur (gris) et la largeur (gris foncé), toutes deux représentées sur le même graphique.

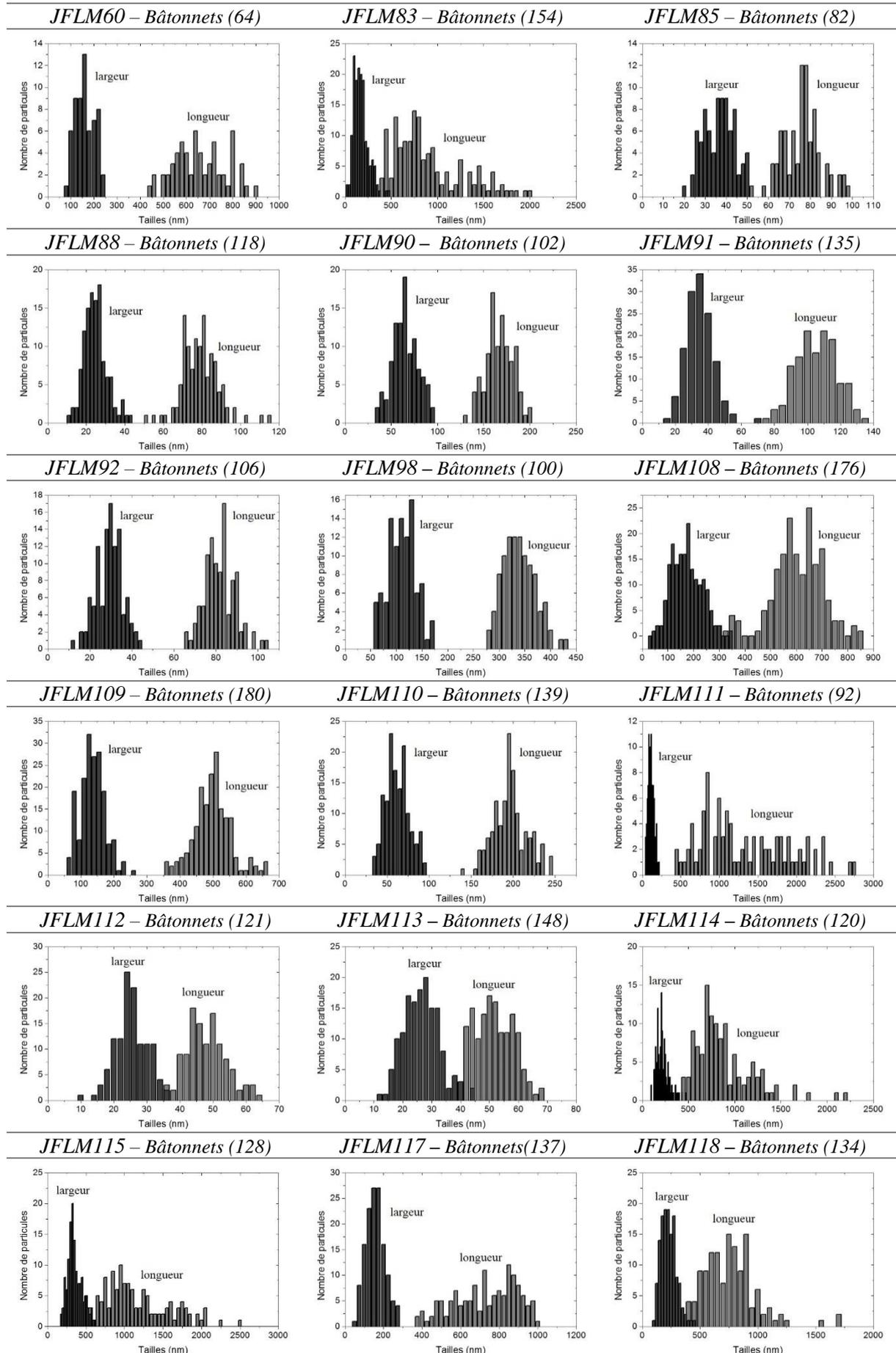
[Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂

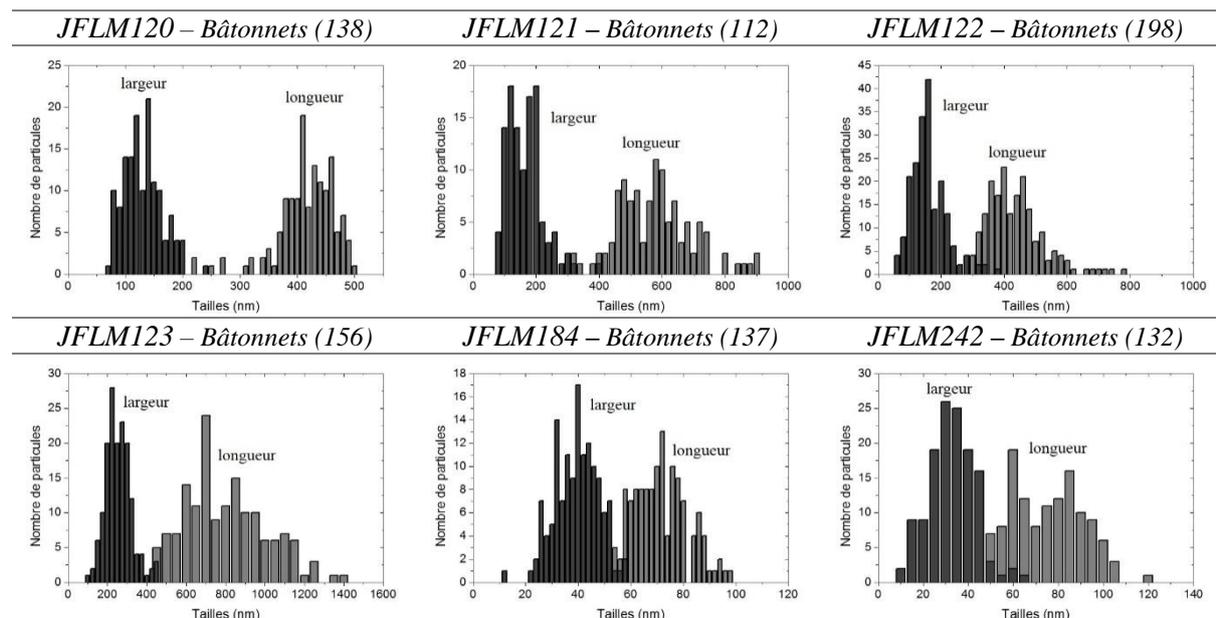




[Fe(Htr)₃(trz)](BF₄)







Annexe II : valeurs théoriques et expérimentales des analyses chimiques des composés synthétisés au cours de cette thèse. (Certains lots de particules n'ont pas été mesurés par ICP)

[Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ - Théorique

Composé	% Fe	% B	% N	% C	% H	% Si
[Fe(NH ₂ trz) ₃](BF ₄) ₂	11,59	4,49	34,89	14,96	2,51	0
[Fe(NH ₂ trz) ₃](BF ₄) ₂ .H ₂ O	11,18	4,33	33,64	14,42	2,82	0
[Fe(NH ₂ trz) ₃](BF ₄) ₂ .2H ₂ O	10,79	4,18	32,47	13,92	3,11	0
[Fe(NH ₂ trz) ₃](BF ₄)(SiF ₆) _{0,5}	11,99	2,32	36,06	15,47	2,60	3,01

[Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ - Expérimental

Synthèse	Référence	% Fe	% B	% N	% C	% H	% Si
Micelles inverses	JFLM26	10,56	4,56	33,67	15,40	2,79	0,5
Micelles inverses	JFLM28a	10,83	4,94	33,46	15,23	2,76	0,16
Micelles inverses	JFLM28b	12,21	4,98	32,87	14,84	2,78	0,23
Micelles inverses	JFLM28c	12,11	4,51	32,11	14,50	2,74	0,5
Micelles inverses	JFLM29	10,16	4,57	33,71	15,71	2,89	0,16
Micelles inverses	JFLM30	10,74	5,04	33,33	15,04	2,79	0,15
Micelles inverses	JFLM31	11,28	5,06	31,68	14,19	2,57	0,40
Micelles inverses	JFLM32	10,28	4,22	32,45	16,34	3,01	0,23
Micelles inverses	JFLM33	10,06	4,34	33,17	16,69	3,01	0,26
Micelles inverses	JFLM34	9,61	4,18	32,57	16,39	2,98	0,36
Micelles inverses	JFLM38	13,44	5,84	33,60	15,00	2,79	0,57
Micelles inverses	JFLM41	10,76	4,83	33,26	15,45	2,80	0,11
Micelles inverses	JFLM42	11,23	4,74	32,48	15,11	2,81	0,10
Micelles inverses	JFLM43	10,46	4,69	33,29	16,52	2,91	0,27
Micelles inverses	JFLM46	9,88	4,61	34,33	15,98	2,98	0,22

Micelles inverses	<i>JFLM47</i>	9,97	4,99	33,05	15,68	2,83	0,14
Micelles inverses	<i>JFLM48</i>	10,57	5,05	33,04	15,07	2,75	0,18
Micelles inverses	<i>JFLM49</i>	10,06	4,71	33,06	16,63	2,98	0,17
Micelles inverses	<i>JFLM50</i>	9,75	4,84	34,19	15,98	2,88	0,17
Micelles inverses	<i>JFLM51</i>	10,09	4,98	34,14	16,39	2,95	0,30
Micelles inverses	<i>JFLM52</i>	11,88	4,76	32,77	15,27	2,83	0,448
Micelles inverses	<i>JFLM54</i>	11,75	5,08	33,49	15,31	2,69	0,47
Micelles inverses	<i>JFLM56</i>	11,05	4,71	33,47	15,18	2,74	0,44
Micelles inverses	<i>JFLM58</i>	10,76	4,85	33,48	15,41	2,78	0,36
Micelles inverses	<i>JFLM59</i>	11,82	4,61	33,81	14,98	2,68	0,49
Micelles inverses	<i>JFLM62</i>	10,59	4,83	33,35	15,36	2,77	0,18
Micelles inverses	<i>JFLM67</i>	11,73	4,76	33,34	14,96	2,79	0,48
Micelles inverses	<i>JFLM68</i>	11,24	5,10	33,30	15,10	2,79	0,27
Micelles inverses	<i>JFLM72</i>	11,91	4,71	32,95	14,60	2,72	0,36
Micelles inverses	<i>JFLM72'</i>	10,73	4,14	33,63	15,03	2,71	1
Micelles inverses	<i>JFLM73</i>	10,63	4,97	33,56	15,67	2,84	0,18
Micelles inverses	<i>JFLM74</i>	10,93	4,78	33,47	15,22	2,78	0,15
Micelles inverses	<i>JFLM75</i>	10,69	4,85	32,97	15,59	2,85	0,06
Micelles inverses	<i>JFLM76</i>	11,57	5,16	33,28	15,25	2,79	0,18
Micelles inverses	<i>JFLM80</i>			33,25	15,76	2,86	
Micelles inverses	<i>JFLM81</i>	11,54	5,13	32,92	15,02	2,75	0,06
Micelles inverses	<i>JFLM82</i>	11,79	4,97	33,65	14,88	2,76	0,25
Micelles inverses	<i>JFLM84</i>	10,52	4,87	33,83	15,85	2,88	0,02
Micelles inverses	<i>JFLM86</i>	10,60	4,84	32,99	16,42	2,98	0,11
Micelles inverses	<i>JFLM87</i>	11,39	5,08	32,62	15,51	2,83	0,07
Micelles inverses	<i>JFLM89</i>	10,64	4,81	33,18	15,09	2,78	0,2
Micelles inverses	<i>JFLM94</i>			32,66	15,19	2,82	
Micelles inverses	<i>JFLM95</i>	10,57	4,43	32,47	15,69	2,92	0,28
Micelles inverses	<i>JFLM97</i>	11,08	5,14	33,30	15,18	2,79	0,07
Micelles inverses	<i>JFLM104</i>	11,17	5,13	32,59	14,91	2,74	0,32
Micelles inverses	<i>JFLM105</i>	9,26	4,29	33,22	15,23	2,76	0,14
Micelles inverses	<i>JFLM106</i>	11,06	4,95	32,94	15,20	2,84	0,4
Micelles inverses	<i>JFLM107</i>	8,66	4,06	35,25	16,42	3,00	0,17
Micelles inverses	<i>JFLM124</i>	10,47	4,92	33,51	15,53	2,81	0,36
Micelles inverses	<i>JFLM126</i>	10,86	5,04	33,62	15,36	2,78	0,47
Micelles inverses	<i>JFLM127</i>	10,81	5,01	33,66	15,48	2,78	0,39
Micelles inverses	<i>JFLM128</i>	10,62	4,98	33,68	15,45	2,81	0,33
Spray-drying	<i>JFLM167</i>	9,27	4,02	28,25	17,77	2,84	1,57
Spray-drying	<i>NDCF01</i>	11,26	5,03	30,50	14,80	2,52	0,70
Spray-drying	<i>NDCF07</i>			32,37	17,17	2,97	
Spray-drying	<i>NDCF09</i>	8,83	4,30	36,98	15,93	2,90	0,57
Spray-drying	<i>NDCF12</i>			36,99	15,99	2,91	
Spray-drying	<i>NDCF13</i>			30,57	13,25	2,70	

[Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂@PVP - Expérimental

Synthèse	Référence	% N	% C	% H
Spray-drying	<i>NDCF14</i>	35,61	18,04	3,17
Spray-drying	<i>NDCF15</i>	34,00	17,12	3,01

[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)- Théorique

Composé	% Fe	% B	% N	% C	% H	% Si
[Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄)	16,01	3,10	36,10	20,66	2,29	0
[Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄).H ₂ O	15,22	2,95	34,36	19,65	2,73	0
[Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄).2H ₂ O	14,51	2,81	32,75	18,73	3,12	0
[Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄).3H ₂ O	13,86	2,68	31,29	17,89	3,48	0
[Fe(Htrz) ₃](BF ₄) ₂	12,79	4,95	28,87	16,51	2,06	0

[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) - Expérimental

Synthèse	Référence	% Fe	% B	% N	% C	% H	% Si
Micelles inverses	<i>JFLM40</i>	10,44	2,80	33,09	20,72	2,58	0,16
Micelles inverses	<i>JFLM53</i>	14,52	3,56	33,43	20,55	2,55	0,28
Micelles inverses	<i>JFLM55</i>	14,42	3,48	33,16	20,53	2,48	0,39
Micelles inverses	<i>JFLM57</i>	15,05	3,58	33,72	20,27	2,46	0,24
Micelles inverses	<i>JFLM60</i>	13,59	3,29	33,67	20,02	2,39	0,23
Micelles inverses	<i>JFLM61</i>	10,65	2,79	33,13	20,67	2,54	0,16
Micelles inverses	<i>JFLM83</i>	15,01	3,59	34,21	20,30	2,44	0,21
Micelles inverses	<i>JFLM85</i>	14,31	3,78	32,43	21,48	2,74	0,63
Micelles inverses	<i>JFLM88</i>	13,68	3,42	32,16	21,71	2,75	0,2
Micelles inverses	<i>JFLM90</i>	11,64	2,74	32,99	20,50	2,58	0,42
Micelles inverses	<i>JFLM91</i>	14,15	3,28	32,33	21,32	2,71	0,20
Micelles inverses	<i>JFLM92</i>	13,88	3,34	32,36	21,71	2,75	0,15
Micelles inverses	<i>JFLM96</i>	10,02	2,86	32,58	19,90	2,53	0,19
Micelles inverses	<i>JFLM98</i>	14,87	3,45	33,41	20,20	2,52	0,22
Micelles inverses	<i>JFLM108</i>	14,91	3,37	34,20	20,47	2,47	0,13
Micelles inverses	<i>JFLM109</i>	14,69	3,19	33,86	20,23	2,45	0,09
Micelles inverses	<i>JFLM110</i>	14,80	3,44	33,35	20,55	2,56	0,38
Micelles inverses	<i>JFLM111</i>	15,30	3,22	33,19	19,93	2,40	0,29
Micelles inverses	<i>JFLM112</i>	12,71	3,41	31,31	22,47	2,93	0,13
Micelles inverses	<i>JFLM113</i>	13,12	3,91	30,86	22,48	2,95	0,14
Micelles inverses	<i>JFLM114</i>	14,40	3,38	34,23	20,26	2,44	0,21
Micelles inverses	<i>JFLM115</i>	15,25	3,44	33,68	20,00	2,43	0,35
Micelles inverses	<i>JFLM117</i>	14,41	3,52	33,84	20,39	2,49	0,19
Micelles inverses	<i>JFLM118</i>	14,36	3,43	33,79	19,96	2,43	0,38
Micelles inverses	<i>JFLM120</i>	13,71	3,41	33,84	20,31	2,47	0,26
Micelles inverses	<i>JFLM121</i>	14,28	3,45	34,13	20,31	2,44	0,25
Micelles inverses	<i>JFLM122</i>	15,39	3,78	34,00	20,16	2,45	0,52
Micelles inverses	<i>JFLM123</i>	15,43	3,73	33,88	19,95	2,42	0,38
Micelles inverses	<i>JFLM125</i>	13,69	3,52	31,55	21,32	2,76	0,33

Spray-drying	<i>JFLM154</i>	11,01	4,74	23,84	16,13	3,15	1,44
Spray-drying	<i>JFLM156</i>	9,23	3,80	28,85	22,19	3,27	1,65
Spray-drying	<i>JFLM158</i>	9,52	4,02	26,03	19,41	2,84	1,10
Spray-drying	<i>JFLM159</i>	10,06	4,36	26,33	18,73	3,07	1,87
Spray-drying	<i>JFLM160</i>	10,06	4,35	22,22	16,42	3,29	2,19
Spray-drying	<i>JFLM161</i>	14,65	5,56	23,07	17,26	3,21	0,66
Micelles inverses	<i>JFLM171</i>	13,92	3,55	34,38	20,29	2,36	0,56
Micelles inverses	<i>JFLM184</i>	13,54	3,46	31,64	21,28	2,80	0,61
Micelles inverses	<i>JFLM188</i>			30,85	19,11	2,53	
Micelles inverses	<i>JFLM242</i>			26,24	21,66	3,31	
Spray-drying	<i>NDCF06</i>			24,45	15,70	2,96	
Spray-drying	<i>NDCF17</i>			20,97	30,31	3,14	
Spray-drying	<i>NDCF19</i>			23,56	16,42	2,84	

[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@PVP - Expérimental

Synthèse	Référence	% N	% C	% H
Spray-drying	<i>JFLM151</i>	10,73	51,99	8,95
Spray-drying	<i>JFLM162</i>	12,79	48,50	8,40
Spray-drying	<i>JFLM163</i>	16,64	38,10	5,98
Spray-drying	<i>NDCF06</i>	16,01	38,52	5,49

[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)@SiO₂ - Expérimental

Synthèse	Référence	% N	% C	% H
Micelles inverses	<i>JFLM186</i>	29,37	20,93	2,78
Micelles inverses	<i>JFLM187</i>	32,37	18,79	2,39
Micelles inverses	<i>JFLM189</i>	17,46	19,63	3,29
Micelles inverses	<i>JFLM190</i>	21,44	18,00	2,81
Micelles inverses	<i>JFLM191</i>	32,27	18,77	2,37
Micelles inverses	<i>JFLM192</i>	32,00	18,57	2,31
Micelles inverses	<i>JFLM193</i>	28,17	16,50	2,14
Micelles inverses	<i>JFLM194</i>	5,36	22,82	3,87
Micelles inverses	<i>JFLM195</i>	32,54	18,87	2,36
Micelles inverses	<i>JFLM196</i>	33,36	19,41	2,35

[Fe(NH₂trz)₃]Br₂.nH₂O - Théorique

Composé	% Fe	% N	% C	% H	% Si
[Fe(NH ₂ trz) ₃]Br ₂	11,94	35,92	15,40	2,59	0
[Fe(NH ₂ trz) ₃]Br ₂ .H ₂ O	11,49	34,59	14,93	2,90	0
[Fe(NH ₂ trz) ₃]Br ₂ .2H ₂ O	11,08	33,35	14,30	3,20	0
[Fe(NH ₂ trz) ₃]Br ₂ .3H ₂ O	10,70	32,20	13,81	3,48	0

[Fe(NH₂trz)₃]Br₂.nH₂O - Expérimental

Synthèse	Référence	% Fe	% N	% C	% H	% Si
Spray-drying	<i>JFLM129</i>	10,35	33,40	14,46	3,22	0,00
Synthèse traditionnelle	<i>JFLM130</i>	11,30	32,55	14,04	2,83	0,00
Synthèse traditionnelle	<i>JFLM131</i>	9,90	32,69	14,12	3,13	0,00
Spray-drying	<i>JFLM132</i>	10,09	33,85	14,89	3,15	0,00
Synthèse traditionnelle	<i>JFLM133</i>	12,26	32,93	14,04	3,14	0,00
Spray-drying	<i>JFLM134</i>	11,93	33,65	14,56	3,25	0,00
Spray-drying	<i>JFLM135</i>	11,66	33,33	14,63	3,18	0,00
Synthèse traditionnelle	<i>JFLM136</i>	11,18	32,54	14,04	3,14	0,00
Spray-drying	<i>JFLM138</i>	10,18	30,32	15,47	3,24	0,00
Spray-drying	<i>JFLM139</i>		32,57	14,25	3,13	
Spray-drying	<i>JFLM141</i>	9,69	29,74	16,09	3,26	0,00
Spray-drying	<i>JFLM142a</i>	10,66	33,32	14,45	3,16	0,00
Spray-drying	<i>JFLM142b</i>	10,27	33,29	14,40	3,23	0,00
Spray-drying	<i>JFLM144a</i>	10,31	32,13	14,77	3,21	0,00
Spray-drying	<i>JFLM144b</i>	10,3	31,92	14,82	3,20	0,00
Spray-drying	<i>JFLM145b</i>	10,46	31,63	14,65	3,14	0,00
Spray-drying	<i>JFLM146</i>	10,07	30,33	16,06	3,24	0,00
Spray-drying	<i>JFLM147</i>	8,87	27,66	17,87	3,30	0,00
Spray-drying	<i>JFLM148</i>	8,74	31,12	15,94	3,23	0,00
Spray-drying	<i>JFLM157</i>		32,39	15,38	3,12	
Spray-drying	<i>NDCF02</i>		31,75	13,77	3,03	
Spray-drying	<i>NDCF03</i>		29,28	14,82	2,79	
Spray-drying	<i>NDCF05</i>		31,79	15,98	2,93	
Spray-drying	<i>NDCF10</i>		37,36	16,48	3,39	
Spray-drying	<i>NDCF11a</i>		33,46	17,35	3,21	
Spray-drying	<i>NDCF11b</i>		30,26	15,53	3,03	

Titre : Design rationnel et exploratoire de nanoparticules à transition de spin

Résumé : Les matériaux à transition de spin (TS) à base de Fe(II) et de ligands triazole peuvent changer d'état de spin sous l'effet d'une perturbation extérieure telle que la température, la pression ou l'irradiation lumineuse. Si ces aspects sont bien connus, ce n'est que depuis quelques années que le design des particules à TS connaît un véritable essor avec pour objectif principal de créer de larges gammes de tailles et de formes de nanoparticules. C'est dans ce contexte que nous avons rationalisé, grâce à un examen scrupuleux de tous les paramètres expérimentaux, la synthèse par micelles inverses afin d'élaborer des particules à TS de tailles et de morphologies contrôlées. Par exemple, dans des conditions expérimentales bien définies, nous pouvons désormais offrir un panel de tailles de particules en forme de bâtonnet allant de 30 à 1000 nm pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. En parallèle nous avons conduit la toute première exploration, pour les matériaux à TS, de la synthèse par spray-drying. Des particules sphériques de tailles micrométriques présentant des propriétés différentes de celles observées habituellement ont alors été obtenues. L'un des challenges actuels du design des particules à TS concerne le greffage de particules d'or. A l'encontre des résultats actuels de la littérature, nous proposons ici une méthode de greffage direct de nanoparticules d'or sur celles à TS conduisant à des particules hybrides de type TS@Au. Ce greffage apparaît plus efficace que ce qui était connu jusqu'à présent et, de surcroît, se révèle pertinent pour une large gamme de taille des particules d'or.

Mots clés : Nanoparticules, transition de spin, synthèse, mise en forme, design, spray-drying, encapsulation, greffage, fer, triazole

Title : Rational and exploratory design of spin-crossover nanoparticles

Abstract : The spin-crossover (SCO) materials based on iron (II) and triazole ligands can change their spin state under an external perturbation like temperature, pressure or light irradiation. If these aspects are well known, it is only in the recent years that the SCO-particle design has attracted attention of the scientific community with increasing interests notably focusing on the access to wide ranges of sizes and shapes of nanoparticles. In this context, we rationalized the reverse micellar synthesis, thanks to a scrupulous study of all experimental parameters, to produce SCO particles with controlled size and shape. For example, under well-defined experimental conditions, we can now offer rod-shaped particles with sizes ranging from 30 to 1000 nm for $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. In parallel, we drove the first exploration by spray-drying for SCO materials. Spherical-micrometric particles with different properties, from those observed usually, were obtained. Within the design of SCO particles, one of the current challenges concerns the grafting of gold particles. In contrast to existing literature results, we propose a method to graft directly gold nanoparticles on SCO particles leading to hybrid particles denoted SCO@Au. This grafting seems to be more effective than previous results and shows itself relevant for a wide range of size of gold particles.

Keywords : Nanoparticles, spin-crossover, synthesis, shaping, design, spray-drying, encapsulation, grafting, iron, triazole

Unité de recherche

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) – UPR 9048
87, Avenue du Docteur Schweitzer, 33603 PESSAC Cedex (France)