



**HAL**  
open science

# Cristaux et polycristaux à transition de spin : relations structure-propriétés multi-échelles, multi-contraintes (T, P)

Elodie Tailleur

► **To cite this version:**

Elodie Tailleur. Cristaux et polycristaux à transition de spin : relations structure-propriétés multi-échelles, multi-contraintes (T, P). Matériaux. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0207 . tel-02362582

**HAL Id: tel-02362582**

**<https://theses.hal.science/tel-02362582>**

Submitted on 14 Nov 2019

**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 Elodie TAILLEUR

**CRISTAUX ET POLYCRISTAUX A TRANSITION DE SPIN :**  
**RELATION STRUCTURE-PROPRIETES MULTI-EHELLES,**  
**MULTI-CONSTRAINTES (T, P)**

Sous la direction de : Philippe GUIONNEAU  
Mathieu MARCHIVIE  
Denise MONDIEIG

Soutenue le 13 Novembre 2018

Membres du jury :

M. MAGLIONE, Mario  
M. HAINES, Julien  
M. TOUDIC, Bertrand  
Mme. MAURIN, Isabelle  
M. PILLET, Sébastien

Directeur de Recherche  
Directeur de Recherche  
Directeur de Recherche  
Maître de Conférences  
Chargé de Recherche

ICMCB-CNRS  
ICGM  
IPR  
LPMC  
CRM2

Président  
rapporteur  
rapporteur  
Examinateur  
Examinateur



## Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au sein de deux laboratoires, l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux à Pessac et le Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, dont je remercie les directeurs pour m'avoir accueillie, **Mario Maglione** pour l'ICMCB et **Fabio Pistolesi** pour le LOMA.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du jury qui a évalué ce travail, et particulièrement :

**Mario Maglione**, qui a accepté de faire partie et de présider ce jury.

**Bertrand Toudic** et **Julien Haines** pour avoir accepté de lire ce manuscrit dans les moindres détails afin d'établir un rapport très rigoureux et pour les échanges scientifiques, fort éclairés, qui en ont résultés.

**Isabelle Maurin** et **Sébastien Pillet** qui ont été membres de ce jury, avec qui j'ai pu avoir des discussions enrichissantes aussi bien le jour de la soutenance que lors de conférences ou au cours de collaborations. Merci à **Sébastien** pour les expériences des derniers jours qui montrent bien toute la beauté de ce métier avec des résultats inattendus.

Ce travail de recherche s'est déroulé principalement à l'ICMCB. Je remercie l'ensemble des membres de l'ICMCB qui font de ce laboratoire un lieu de travail convivial et chaleureux. Aussi, je tiens à remercier les personnes dans les différents services et groupes avec qui j'ai pu collaborer au cours de ces trois années, plus particulièrement **Stanislas Pechev** et **Eric Lebraud** du service RX. Je vous remercie beaucoup pour votre aide et vos conseils.

Cette thèse s'est plus particulièrement effectuée au sein du groupe des « Molécules et Matériaux Commutables ». Tous les remerciements que je pourrais écrire ne suffiront pas à exprimer toute la reconnaissance et l'affection que j'ai pour ce groupe. Je sais ce que je laisse en partant, c'est pourquoi j'ai bien l'intention de revenir.

Ainsi je remercie tous les membres permanents, **Patrick, Baptiste, Guillaume, Mathieu, Cédric, Corine** et non permanents, **Marlène, Lorenzo, Ram, Luc**, bien plus que des collègues de bureau, mais aussi, **Wenbin, Xinghui, Lisa, Thi Thiet, Juan**, pour leur accueil, leur amitié et leur convivialité.

Je voudrais adresser des remerciements tous particuliers à **Nathalie**. Bien évidemment, merci pour ton aide précieuse pour les synthèses qui sans toi n'aboutissent pas et pour tous tes conseils. Surtout merci pour ton soutien indéfectible et ton amitié. Tu as toujours été une oreille attentive et ce travail n'aurait pas été possible sans toi. Tu sais tout ce que je pense et je sais que nous resterons en contact.

*J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à mes trois directeurs de thèse, **Mathieu, Philippe et Denise** pour leur encadrement tout au long de cette thèse et leur patience à toute épreuve.*

***Denise**, pour ton regard extérieur qui m'a toujours permis de prendre du recul.*

***Philippe**, qui a supervisé l'ensemble de ce travail de thèse. Tu es un peu comme un rocher au milieu d'une mer agitée ; Calme, du moins en apparence. Merci pour ton regard toujours d'une très grande précision sur ce travail. Merci de ne m'avoir jamais freiné mais toujours encouragé à aller plus loin.*

***Mathieu**, cette page de remerciement ne peut suffire à t'exprimer toute mon admiration et ma gratitude. Merci pour tout ! Pour tes qualités de pédagogue et la formation que tu m'as apportée, pour ta patience infinie avec mes nombreuses, très nombreuses questions. Mais aussi merci d'avoir été un directeur à l'écoute avec qui j'ai pu partager bien plus que de la science. Tu m'as toujours soutenue et j'espère de tout cœur que nous pourrons retravailler ensemble.*

*La pression, dans tous les sens du terme, est omniprésente dans ce manuscrit. Je remercie vivement **Jean-Paul Itié** de nous avoir accueilli de nombreuses fois sur sa ligne Psiché au synchrotron, même si l'anecdote de la porte aurait pu couper court aux futures expériences. Je ne peux que souhaiter revenir sur cette ligne !*

*Je remercie aussi tous mes amis, Camille, Violaine, Cyril, Rémi, Maria, Valentina, Alexandra, Julien, Nolwenn, Claire et bien d'autres qui ont été très compréhensifs et qui m'ont quand même supporté tout ce temps.*

*Enfin, je ne peux terminer cette page de remerciements sans m'adresser à ma famille.*

***A mes parents**, pour leur soutien inconditionnel. Je sais que ça n'a pas toujours été facile et je sais tout ce que vous avez fait et continué de faire pour moi. Je vous suis très reconnaissante, pour tout, et merci de n'avoir jamais cessé de croire en moi.*

***A ma sœur, Pauline**, tu n'as pas forcément les mots, ni moi d'ailleurs, mais je sais que tu es là, toujours et c'est pour moi le plus important.*

***A ma tatie, Nenette**, que de chemin parcouru depuis le temps où tu corrigeais mes fautes d'orthographe...Je ne saurais comment te remercier pour toutes ces années. Tu m'as soutenue de bien des manières et rassurée lors de mes moments de doute, mais sache que je suis là aussi... !*

***A mes grands-parents**, vous ne compreniez pas forcément pourquoi toutes ces années d'études... Mais vous êtes là, tout simplement, et je mesure toute la chance que j'ai de vous avoir.*





# Table des Matières

<b>Chapitre I : Généralités sur le phénomène de conversion de spin et objectifs de thèse .....</b>	<b>1</b>
I-1- Présentation du phénomène de conversion de spin .....	3
I-1-1 Introduction .....	3
I-1-2 Description du phénomène de transition de spin .....	4
I-1-3 Caractères de transition de spin .....	7
I-1-4 Les différentes perturbations extérieures .....	9
I-1-5 Notion de coopérativité .....	13
I-2- Vision multi-échelle de la transition de spin.....	15
I-2-1 Influence de la transition de spin sur les propriétés structurales .....	16
I-2-2 Influence des propriétés structurales sur les propriétés de transition de spin .....	21
I-3- Objectifs de thèse .....	28
Bibliographie du chapitre I .....	31
<b>Chapitre II : Synthèse et caractérisation d'un composé avec une transition de spin à température ambiante : [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>].....</b>	<b>41</b>
II-1- Le complexe [Fe(PM-PeA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] .....	43
II-2- Synthèse du complexe [Fe(PM-PeA) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub> ] .....	44
II-2-1 Synthèse du ligand PM-PeA .....	44
II-2-2 Synthèse du complexe [Fe(PM-PeA) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub> ] .....	46
II-2-2-1 Sous forme de poudre. ....	46
II-2-2-2 Sous forme de monocristal.....	47
II-3- Magnétisme .....	48
II-3-1 Sur poudre.....	48
II-3-2 Spectroscopie Mössbauer et spectroscopie RPE .....	49
II-3-3 Sur monocristal .....	51
II-4- Caractérisation structurale .....	53
II-4-1 Sur monocristal .....	53
II-4-1-1 Protocole expérimental .....	53
II-4-1-2 Description générale des structures HS et BS.....	55
II-4-1-3 Description aux trois échelles physiques.....	56
II-4-2 Sur poudre.....	64
II-5- Transition structurale.....	66



II-5-1 Basse température.....	67
II-5-2 Haute température .....	68
II-6- Conclusions .....	69
Bibliographie du chapitre II .....	70
<b>Chapitre III : Effets de la nature (poudre, monocristal) et de la taille de l'échantillon sur l'hystérèse thermique.....</b>	<b>75</b>
III-A- Influence de la nature de l'échantillon.....	79
III-A-1 Hystérèse thermique sur monocristal .....	80
III-A-1-1 Mécanisme de transition de spin .....	80
III-A-1-2 Suivi des paramètres de maille.....	88
III-A-1-3 Contributions thermique et de transition de spin aux variations volumiques .....	92
III-A-1-3-1 Synthèse et caractérisation du $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .....	92
III-A-1-3-2 Séparation des contributions volumiques .....	98
III-A-2- Hystérèse thermique sur poudre .....	100
III-A-2-1 Suivi de la transition de spin par Diffraction des Rayons X sur Poudre.....	101
III-A-2-1-a Protocole expérimental.....	102
III-A-2-1-b Mécanisme de transition .....	103
III-A-2-1-c Suivi de la transition de spin.....	104
III-A-2-1-d Séparation des contributions volumiques .....	105
III-A-2-2 Suivi de la transition de spin par Calorimétrie Différentielle à Balayage .....	109
III-A-2-3 Comparaison Magnétisme / Diffraction / Calorimétrie .....	112
III-A-3- Conclusion Partielle .....	114
III-B- Les effets de taille .....	116
III-B-1- Généralités sur les effets de tailles.....	117
III-B-2- Comparaison de trois échantillons polycristallins : synthèse et caractérisation.....	118
III-B-2-1 Synthèse .....	118
III-B-2-2 Propriétés magnétiques .....	120
III-B-2-3 Mesures de calorimétrie.....	122
III-B-2-4 Diffraction des Rayons X.....	123
III-B-2-4-1 Suivi de la transition en variation de température .....	123
III-B-2-4-2 Evolution des paramètres de maille des phases HS et BS.....	125
III-B-2-5 Discussion .....	129
III-B-3- Propriétés microstructurales .....	133

III-B-3-1 Caractéristiques microstructurales avant la transition .....	133
III-B-3-2 Taille des particules .....	134
III-B-4- Conclusion Partielle .....	139
III-C Fatigabilité.....	141
III-C-1- Fatigabilité sur monocristal .....	141
III-C-2- Fatigabilité sur poudre.....	144
III-C-3- Conclusion Partielle .....	148
III-D- Conclusions.....	149
Bibliographie du chapitre III .....	151

**Chapitre IV : Digression exploratoire autour de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  : comment moduler les caractéristiques de transition de spin..... 158**

IV-A- Polymorphisme : $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ forme II.....	160
IV-A-1 Caractérisation d'un nouveau polymorphe de $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .....	161
IV-A-1-1 Cristallographique .....	161
IV-A-1-2 Magnétique .....	166
IV-A-1-3 Thermique .....	167
IV-A-2 Relation structure-propriétés et comparaison avec la forme I .....	169
IV-A-2-1 Sphère de coordination.....	169
IV-A-2-2 Molécule.....	170
IV-A-2-3 Empilement cristallin.....	172
IV-A-2-4 Maille.....	175
IV-A-3 Conclusion partielle .....	178
IV-B- Solution Solide moléculaire .....	178
IV-B-1 Dilution des branches sulfurides : $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_x(\text{NCSe})_{2-x}]$ .....	179
IV-B-1-1 Synthèse .....	179
IV-B-1-2 Caractérisation structurale.....	180
IV-B-1-3 Magnétisme.....	182
IV-B-1-4 Analyse structurale multi-échelle.....	183
IV-B-1-4-1 Description générale des structures HS et BS.....	183
IV-B-1-4-2 Description aux trois échelles physiques .....	186
IV-B-1-5 Suivi de paramètres de maille .....	188
IV-B-2 Dilution métallique : $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .....	192
IV-B-2-1 Synthèse .....	192

IV-B-2-2 Caractérisation structurale.....	193
IV-B-2-3 Microsonde X.....	195
IV-B-2-3 Magnétisme.....	198
IV-B-3 Conclusion partielle .....	199
IV-C- Conclusions.....	200
Bibliographie du chapitre IV .....	201
<b>Chapitre V : Etude approfondie de la transition de spin induite par la pression .....</b>	<b>204</b>
V-1- Contexte et Objectifs.....	208
V-2- Diffraction des rayons X sur monocristal sous pression .....	210
V-2-1 Description du protocole expérimental.....	210
V-2-1-1 Présentation de la cellule haute pression et choix expérimentaux .....	210
V-2-1-2 Stratégie de collecte .....	213
V-2-1-3 Traitement des données.....	215
V-2-2 Vision structurale multi-échelle sous pression .....	221
V-2-3 Conclusion partielle .....	228
V-3- Poudre polycristalline sous pression .....	228
V-3-1 Description du protocole expérimental et de la méthode d'affinement .....	229
V-3-1-1 Présentation de la cellule haute pression .....	229
V-3-1-2 Méthode d'affinement Rietveld .....	231
V-3-2 Exploitation des données.....	233
V-3-2-1 Visualisation de la transition de spin.....	233
V-3-2-2 Module d'élasticité et contraction anisotrope.....	234
V-3-2-3 Piezo-hystérèse .....	240
V-3-2-4 Microstructure sous pression.....	241
V-3-3 Conclusion partielle .....	242
V-4- Couplage pression-température.....	243
V-4-1 Description du protocole expérimental.....	243
V-4-2 Exploitation des données.....	244
V-4-2-1 Influence de la température sur la transition de spin induite par la pression .....	244
V-4-2-2 Module d'élasticité et compression en fonction de la température .....	247
V-4-2-3 Piezo-hystérèse en fonction de la température.....	252
V-4-3 Calorimétrie sous pression .....	253
V-4-4 Conclusion partielle .....	254

V-5- Pression ex-situ et transition de spin thermo-induite .....	255
V-5-1 Caractérisation structurale .....	255
V-5-3 Caractérisation magnétique .....	257
V-5-4 Caractérisation microscopique .....	260
V-5-5 Conclusion partielle .....	261
V-6- Conclusions .....	262
Bibliographie du chapitre V .....	264
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>270</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>276</b>
Annexe 1 : Analyses par RMN du proton du précurseur de ligand et du ligand PM-PeA. ....	278
Annexe 2 : Facteurs de qualité .....	285
Annexe 3 : Labelling des atomes des différentes structures moléculaires de $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ ..	287
Annexe 4 : Optimisation du protocole expérimental de diffraction des rayons-X sur poudre .....	288
Annexe 5 : Affinement Rietveld sur Jana 2006 et sur Full Prof. ....	290
Annexe 6 : Fichier de calibration pour le diffractomètre Rigaku MM007 .....	293
Annexe 7 : Procédure d'intégration des données IECB.....	294
Annexe 8 : Liste des facteurs de reliabilité des affinements Rietveld en variation de température pour les poudres A, B et C.....	295
Annexe 9 : Liste des facteurs de reliabilité des affinements Rietveld en variation de pression à température ambiante, 313 K, 333 K et 353 K.....	299
Annexe 10 : Articles publiés au cours de ce travail de thèse .....	304



## *Abréviations utilisées*

**A** : N-2-(pyridylméthylène)aniline

**AzA** : 4-(phénylazo)aniline

**BiA** : 4-aminobiphényle

**bpp** : 2,6-bis(pyrasol-3-yl)pyridine

**CCD** : Charge Coupled Device

**CSD** : Cambridge Structural Data base

**Htrz** : 1H-triazole

**PeA** : 4-(phényléthynyl)aniline

**Phen** : Phénantroline

**PM** : N-2-pyridylméthylène

**SQUID** : Superconducting Quantum Interference Device

**tap** : 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

**TeA** : 4-aminoterphényle

**TheA** : 4-(thienyléthynyl)aniline

**trz** : triazole



# Chapitre I : Généralités sur le phénomène de conversion de spin et objectifs de thèse



## Table des matières

Chapitre I : Généralités sur le phénomène de conversion de spin et objectifs de thèse .....	1
I-1- Présentation du phénomène de conversion de spin .....	3
I-1-1 Introduction .....	3
I-1-2 Description du phénomène de transition de spin .....	4
I-1-3 Caractères de transition de spin .....	7
I-1-4 Les différentes perturbations extérieures .....	9
I-1-5 Notion de coopérativité .....	13
I-2- Vision multi-échelle de la transition de spin.....	15
I-2-1 Influence de la transition de spin sur les propriétés structurales .....	16
I-2-2 Influence des propriétés structurales sur les propriétés de transition de spin .....	21
I-3- Objectifs de thèse .....	28
Bibliographie du chapitre I .....	31

## I-1- Présentation du phénomène de conversion de spin

### I-1-1 Introduction

Comme son nom l'indique, la conversion de spin est un phénomène correspondant à un changement d'état de spin d'un composé, sous l'effet d'une perturbation extérieure. L'intérêt de la communauté scientifique pour ce phénomène est toujours grandissant, en témoigne, la forte augmentation de la littérature à ce sujet (**figure I.1**). Des ouvrages conséquents comme les 900 pages des *Topics in Current Chemistry* parus en 2004<sup>[1]</sup> et les 600 pages du livre « *Spin-Crossover Materials : Properties and Applications* » sorti, plus récemment, en 2013<sup>[2]</sup>, de très nombreux numéros spéciaux dédiés<sup>[3-6]</sup> ainsi que de nombreux articles de revues<sup>[3-9]</sup> attestent de cet engouement. Compte-tenu de la densité de la littérature au sujet de la transition de spin, l'objectif de ce premier chapitre n'est donc pas du tout d'établir une bibliographie exhaustive de la conversion de spin mais d'aiguiller et donner au lecteur des pistes de réflexions. Nous commencerons donc par énoncer les principes régissant ce phénomène puis nous apporterons une vision structurale multi-échelle de la conversion de spin. Seuls des éléments très généraux seront donnés ici, des éléments plus spécifiques étant rappelés et détaillés plus avant dans les chapitres II-V lorsqu'ils seront utilisés, l'idée étant de donner des indices et des références pour approfondir différents points, non traités par la suite. Ceci nous permettra de définir les objectifs et d'appréhender ce travail de thèse.

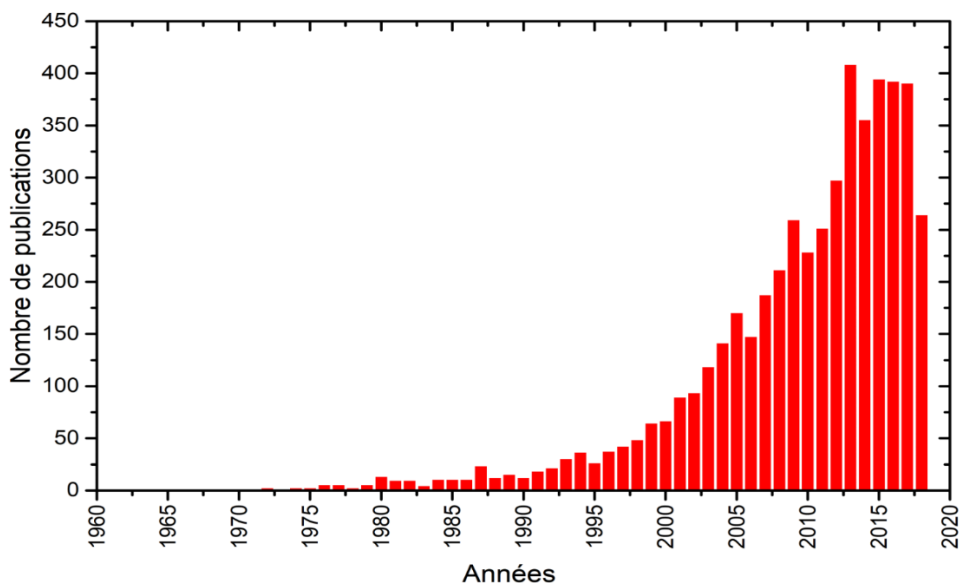


Figure I.1: Evolution du nombre de publications traitant du phénomène de transition de spin au cours des cinquante dernières années. Recherche effectuée sur « Web of Science » en septembre 2018 avec comme critère de recherche : le sujet comporte « spin-crossover ». Ce graphique n'est qu'à titre indicatif car il est sûrement largement sous-estimé

Le phénomène de conversion de spin a pour la première fois été observé en 1931 sur un complexe de Fe(III) tris(dithiocarbamate) par Cambi et col<sup>[14]</sup> et fût expliqué bien plus tard, dans les années 1960 avec le développement de la chimie de coordination et la théorie du champ de ligand<sup>[15-17]</sup>. Depuis, le phénomène de conversion de spin a été observé dans **de nombreux complexes de métaux de transition de configuration  $d^4$  à  $d^7$** , majoritairement de la première série, comme Fe(III), Co(III), Mn(III), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cr(II) et Fe(II)<sup>[14-24]</sup>. **Les complexes à base de Fe(II) sont de loin les plus étudiés de par la richesse de leurs propriétés et de leurs comportements. Ces complexes ont la particularité de transiter d'un état paramagnétique à un état diamagnétique.** Ainsi, le complexe à transition de spin,  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ , découvert par Baker et col en 1964<sup>[29]</sup> est devenu le composé de référence pour l'étude du phénomène de transition de spin<sup>[26-37]</sup>.

### I-1-2 Description du phénomène de transition de spin

Lorsqu'un ion métallique se lie à des ligands pour former un complexe, **les orbitales électroniques d dégénérées de l'ion libre subissent une levée de dégénérescence partielle**. Par la suite, nous illustrerons le phénomène en traitant uniquement le cas des complexes à base de Fe(II), ( $3d^6$ ).

Lorsque l'ion Fe(II) se complexe à six ligands, la configuration octaédrique qu'il adopte, entraîne une levée de dégénérescence en deux sous niveaux, le premier triplement dégénéré, de symétrie  $t_{2g}$  et le deuxième de symétrie  $e_g$ , doublement dégénéré. Les niveaux  $t_{2g}$ , de plus basse énergie, correspondent aux trois orbitales dites « non-liantes »,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , ne pointant pas dans la direction des ligands. Les niveaux  $e_g$ , de plus haute énergie, correspondent aux orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ , anti-liantes, pointant, elles, dans la direction des ligands (**figure I.2**). Il en découle que le peuplement des orbitales  $e_g$  a pour effet de repousser les ligands. Par conséquence, **il y a un allongement des distances métal-ligand dans l'état HS par rapport à l'état BS**. Cette caractéristique structurale à l'échelle moléculaire, dont nous reparlerons tout au long de ce manuscrit est essentielle dans la description et la compréhension du phénomène de transition de spin.

**L'écart énergétique entre les deux sous niveaux correspond à l'éclatement du champ cristallin**, noté  $\Delta$ , égal à  $10 Dq$  où  $Dq$  est défini comme le paramètre de force du champ de ligand considéré<sup>[42]</sup>.  $Dq$  est proportionnel à  $\frac{\mu}{R^5}$  où  $\mu$  est le moment dipolaire et  $R$ , la distance métal-ligand<sup>[43]</sup>. L'énergie du champ cristallin dépend alors de la nature des ligands et de l'ion métallique mais aussi de la symétrie du polyèdre de coordination (ici octaédrique).

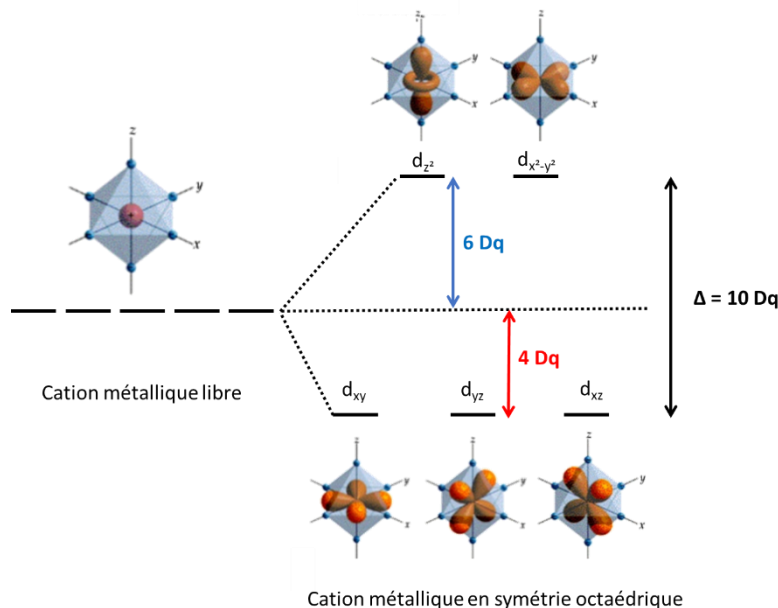


Figure I.2: Schéma représentant la levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des orbitales d d'un cation d'un métal de transition en symétrie octaédrique, lié à six ligands et représentation des cinq orbitales et de leur interaction avec les ligands disposés aux sommets de l'octaèdre de coordination.

De par la présence de deux niveaux d'énergies distincts, la répartition électronique peut se faire de deux manières en fonction de la valeur du champ cristallin  $\Delta$  et de l'énergie d'appariement  $\Pi$  de deux électrons sur une même orbitale.

- Dans le cas où **l'énergie du champ cristallin est inférieure à l'énergie d'appariement des électrons**,  $\Delta \ll \Pi$ , la répartition des électrons se fait selon le respect de la règle de Hund. Les électrons se répartissent sur les cinq orbitales et seuls deux électrons sont alors appariés. La configuration électronique est donc  $t_{2g}^4 e_g^2$ . **L'ion Fe(II) est dans l'état Haut Spin (HS)**, paramagnétique, le spin résultant étant égal à 2. C'est le cas, par exemple, pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (**figure I.3**).
- Dans le cas où **l'énergie du champ cristallin est supérieure à l'énergie d'appariement des électrons**,  $\Delta \gg \Pi$ , la règle de Hund n'est plus respectée, les électrons sont appariés deux à deux sur les orbitales de plus basse énergie donnant la configuration électronique  $t_{2g}^6 e_g^0$ . **L'ion Fe(II) est donc dans l'état Bas Spin (BS)**, diamagnétique, le spin total étant nul. C'est le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$  (**figure I.3**).
  - Enfin, il existe un troisième cas où **l'énergie du champ cristallin est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'appariement des électrons**,  $\Delta \approx \Pi$ . **Le phénomène de conversion de spin prend place dans ce cas-là et résulte de la compétition entre ces deux énergies.** Les deux

états de spin peuvent alors, en effet, exister pour un même complexe à base de Fe(II). **La conversion d'un état à l'autre peut être induite par une perturbation extérieure telle que la variation de température, de pression, une irradiation lumineuse** ou l'exposition à un fort champ magnétique (*figure I.6*).

L'énergie d'appariement des électrons variant peu d'un composé à l'autre et sa valeur étant d'environ  $15\ 000\text{ cm}^{-1}$ <sup>[44]</sup>, l'état de spin est principalement déterminé par la force du champ de ligand. Ainsi **le phénomène de conversion de spin est principalement observé pour des champs de ligands moyens**. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  évoqué ci-dessus a un champ cristallin valant  $10\ 400\text{ cm}^{-1}$  et reste dans l'état HS quelles que soient les conditions. A l'inverse, le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$  reste dans l'état BS, la valeur de son champ de ligand étant de  $33\ 000\text{ cm}^{-1}$ . En revanche, lorsqu'un complexe, dans son état BS possède un champ de ligand compris entre  $19\ 000$  et  $22\ 000\text{ cm}^{-1}$ , l'énergie thermique est suffisante pour faire transiter le complexe dans un état HS dont l'énergie du champ de ligand est comprise entre  $11\ 000$  et  $12\ 500\text{ cm}^{-1}$  (*figure I.3*).

Ces considérations énergétiques expliquent donc pourquoi le phénomène de conversion de spin n'est observé que pour certains complexes de métaux de transition parmi tous les complexes existants. Par ailleurs, de nombreux paramètres tels que la nature des ligands, des anions non-coordinés, des molécules de solvants ou encore l'arrangement cristallin, peuvent modifier l'énergie du champ de ligand. Dans ce contexte, le diagramme de Tanabe-Sugano<sup>[45]</sup> et la série spectrochimique<sup>[46]</sup> suggèrent que **l'environnement  $\text{FeN}_6$  est le plus favorable pour l'observation de ce phénomène**.

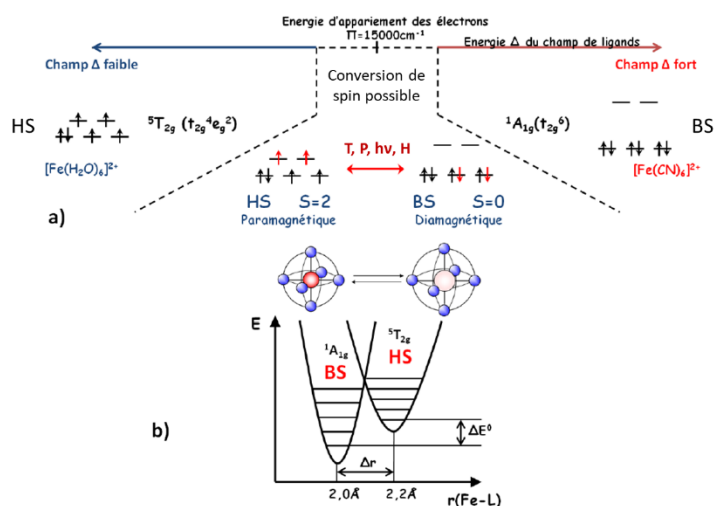


Figure I.3: (a) Représentation schématique du remplissage électronique des orbitales d d'un ion Fe(II) en fonction de la force de son champ de ligand. (b) Représentation schématique de l'évolution de la sphère de coordination du métal lors de la transition de spin et diagramme des niveaux d'énergie de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

### I-1-3 Caractères de transition de spin

La richesse du phénomène de conversion de spin se trouve notamment dans la diversité de comportements observés en phase solide. Les différents comportements sont généralement identifiés à l'aide des courbes représentant l'évolution du produit de la susceptibilité magnétique et de la température,  $\chi_M T$  (qui ne dépend uniquement que du nombre de centres paramagnétiques) ou à l'aide de la variation de la fraction molaire de l'état HS,  $\nu_{HS}$ , en fonction de la température (ou de la pression). D'une manière générale, ces comportements sont classés en cinq catégories présentées ci-après (**figure I.4**).

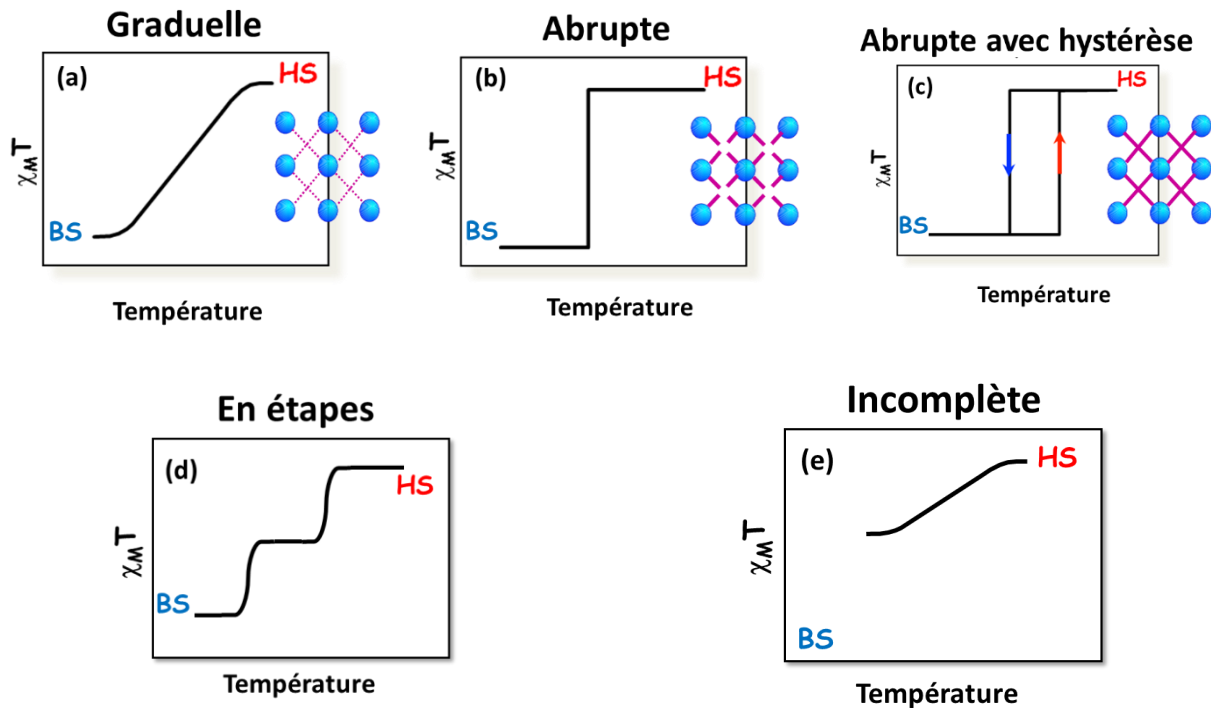


Figure I.4: Représentation schématique des différents caractères de transition de spin en fonction de la température, (a) conversion de spin graduelle, (b) transition de spin abrupte, (c) transition de spin abrupte avec hystérèse, (d) conversion de spin en deux étapes et (e) conversion de spin incomplète. Les conversions (a) à (c) sont classées par coopérativité croissante, représentée sur les schémas d'arrangements cristallins par des contacts intermoléculaires en violet, de plus en plus forts.

- a) Dans le cas d'une **transition de spin graduelle**, l'équilibre entre les états HS et BS évolue suivant une distribution statistique de Boltzmann. Ce comportement est rencontré lorsque les composés sont en solution ou à l'état solide, dans des systèmes où les centres métalliques transitent relativement indépendamment les uns des autres, sans subir l'influence de leurs voisins.

- b) Lorsque que les centres métalliques communiquent entre eux c'est-à-dire lorsque l'information de changement d'état de spin est transmise, relayée par les interactions intermoléculaires, la **transition de spin est abrupte**. Cette capacité à communiquer est appelée **coopérativité**. Cet aspect sera commenté un peu plus loin.
- c) Dans le cas d'une **transition de spin abrupte avec hystérèse**, la réponse du système lors de l'augmentation de température ne suit pas le même chemin que lors du refroidissement. L'état de spin de ces systèmes aux températures correspondant à l'hystérèse dépend donc de l'histoire thermique du matériau. Les systèmes hystérétiques sont très fortement coopératifs et dans certains cas, une transition de phase cristallographique accompagne la transition de spin<sup>[47]</sup>. Ces systèmes sont très recherchés car la propriété d'effet mémoire qu'est l'hystérèse, confère des potentialités d'applications, par exemple dans le domaine du stockage de l'information.
- d) **La transition de spin en deux étapes** est associée à l'apparition d'un état intermédiaire avec une conversion partielle des centres métalliques. En réalité il existe quatre types de transition en étapes fortement liés aux propriétés cristallographiques de ces composés à l'état solide (*figure I.5*).
- Le premier type** correspond à l'apparition d'un état intermédiaire HS-BS sans mise en ordre des différentes entités HS-BS. Il est observé dans les matériaux présentant une multi-stabilité moléculaire comme les composés binucléaires. La bistabilité couplée des deux sites intramoléculaires correspond à trois états moléculaires, HS-HS, HS-BS et BS-BS, équilibré par la température<sup>[48]</sup>.
- Le second type** correspond à une mise en ordre des entités HS et BS provenant du fait que l'unité asymétrique comprend deux sites indépendants. Ces derniers ont des environnements cristallins différentes et donc des champs de ligands différents. Chaque site possède sa propre température de transition et donc la transition de spin globale du matériau apparaît en deux étapes<sup>[49-51]</sup>.
- Le troisième type** est présent dans des complexes mononucléaires où il y a apparition d'une phase intermédiaire avec une mise en ordre à longue distance des entités HS et BS. Il en résulte une rupture de symétrie avec l'apparition de nouveaux pics de Bragg correspondant à une nouvelle phase cristallographique. Ce type de transition en étape a été reporté pour plusieurs complexes de Fe(II)<sup>[52-60]</sup>, de Fe(III)<sup>[61-64]</sup>, de Co(II)<sup>[65]</sup> et de Mn(III)<sup>[66]</sup>.

**Le quatrième type** est un mélange des deux précédents. Un premier sous-réseau subit une transition en deux étapes de type 2. L'autre sous-réseau est couplé à l'un des deux sites cristallographiques indépendants et subit une transition en une seule étape. Il en résulte une brisure de symétrie comme dans le type 3<sup>[67]</sup>.

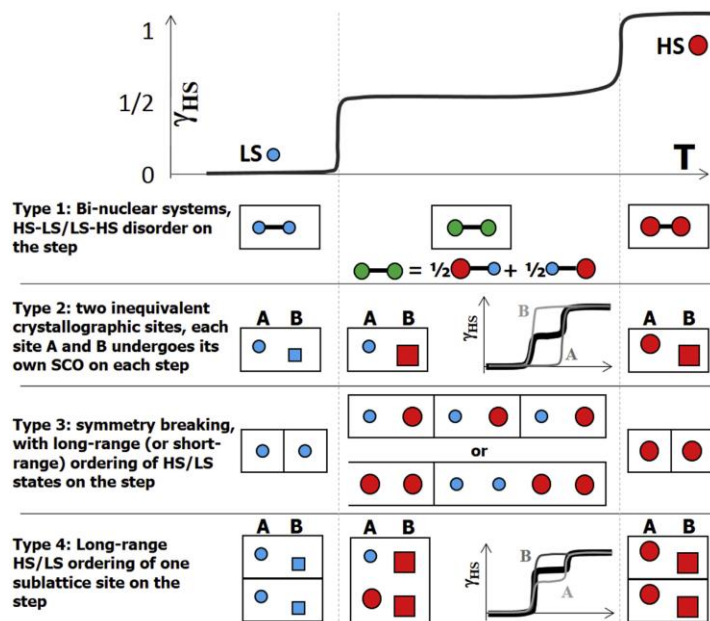


Figure 1.5: Les quatre types de transition en deux étapes. Ce schéma est issu de l'article *Comptes rendus Chimie de Collet et Guionneau*<sup>[7]</sup>.

- e) Enfin, il existe des **transitions de spin incomplètes**. Ce dernier cas de figure peut être vu comme un cas particulier du précédent. Le système peut posséder des sites cristallographiques indépendants dont certains restent « bloqués » dans l'état HS. L'application d'une pression<sup>[68]</sup> ou d'une irradiation lumineuse<sup>[69]</sup> peut permettre d'atteindre une transition complète. Dans d'autres cas, la coopérativité est tellement faible, du fait par exemple de l'inclusion de molécules de solvant dans la structure, que la transition de spin est incomplète<sup>[70,71]</sup>. Les transitions incomplètes sont très souvent rencontrées mais peu expliquées, l'origine de ce caractère étant probablement multifactoriel<sup>[72]</sup>.

#### I-1-4 Les différentes perturbations extérieures

Il a été mentionné précédemment que la transition de spin se produit sous l'action d'une perturbation extérieure. Cette dernière peut être une variation de température, l'application d'une pression, une irradiation lumineuse, mais aussi, et de manière plus rare, l'exposition à un fort champ



magnétique<sup>[73]</sup> ou électrique (**figure 1.6**). Ci-dessous, nous donnons quelques éléments sur les stimuli les plus étudiés.

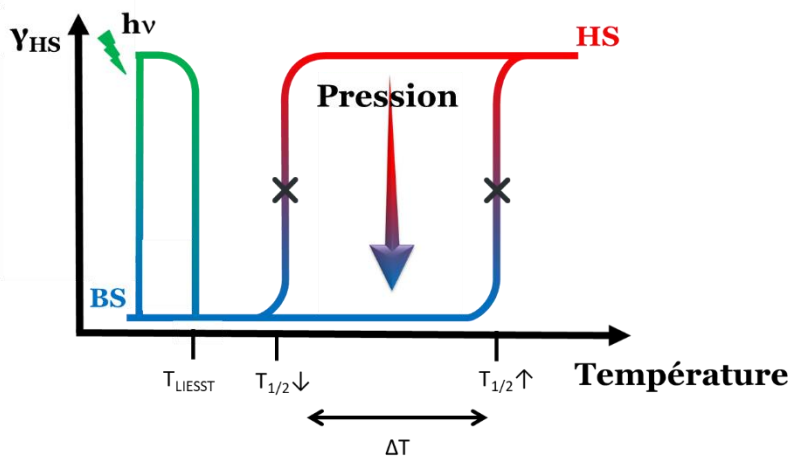


Figure 1.6: Représentation schématique des effets des différents stimuli sur la transition de spin et mise en évidence d'une partie des paramètres permettant de caractériser la transition de spin.

- **La température :**

**La transition de spin est un processus moléculaire piloté par l'entropie, la température est donc naturellement un stimulus permettant d'induire la conversion de spin.** L'entropie variant de pair avec la température, une augmentation de cette dernière induira la conversion BS vers HS (et inversement pour une diminution de la température).

En effet, la transition de spin peut être décrite comme un équilibre thermodynamique entre la phase HS et la phase BS, régi par la variation de l'enthalpie libre du système,  $\Delta G$ , appelée aussi énergie de Gibbs.

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

Le modèle de Gibbs-Boltzmann permet de décrire la transition de spin de complexes isolés où les centres métalliques sont éloignés les uns des autres (en solution ou dans un système solide hautement dilué). Les variations d'enthalpie,  $\Delta H$  et d'entropie  $\Delta S$  ont une contribution électronique ( $\Delta H_{el}$  et  $\Delta S_{el}$ ) mais aussi une contribution vibrationnelle impliquant aussi bien les vibrations intramoléculaires ( $\Delta H_{vib\ intra}$  et  $\Delta S_{vib\ intra}$ ) qu'intermoléculaires ( $\Delta H_{vib\ inter}$  et  $\Delta S_{vib\ inter}$ ), montrant ainsi l'importance de l'empilement cristallin dans le phénomène de conversion de spin.

$$\Delta H = \Delta H_{el} + \Delta H_{vib\ intra} + \Delta H_{vib\ inter} \text{ et } \Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib\ intra} + \Delta S_{vib\ inter}$$

D'après ce modèle, la variation d'entropie est toujours positive lors de la conversion BS vers HS. Comme la variation d'enthalpie  $\Delta H$  est également positive lors de cette conversion,  $\Delta S$  peut donc être considérée comme la force motrice de la transition de spin. Ainsi, l'état BS est favorisé par l'enthalpie et donc stable à basse température alors que l'état HS est favorisé par l'entropie et donc plus stable à haute température.

Afin de caractériser la conversion de spin, plusieurs paramètres sont utilisés. Ainsi, la température de transition, notée  $T_{1/2}$ , correspond à la température à laquelle 50 % des entités sont dans l'état HS et 50 % des entités sont dans l'état BS. Lorsque les transitions HS vers BS et BS vers HS ne se font pas à la même température,  $T_{1/2\downarrow}$  est la température de transition HS vers BS et  $T_{1/2\uparrow}$  celle de la transition BS vers HS. Ainsi, il est possible de définir une valeur  $\Delta T = T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$ , correspondant à la largeur de l'hystérèse thermique (*figure 1.6*).

La température est de loin le stimulus le plus courant pour induire la conversion de spin et **les objectifs dans ce domaine visent à obtenir des hystérèses larges centrées autour de la température ambiante**. Récemment, Halcrow a effectué un bilan des composés à transition de spin moléculaires, polymériques, bi- et tridimensionnels, présentant une large hystérèse<sup>[10]</sup> montrant notamment la rareté des hystérèses centrées à température ambiante. Cet objectif constitue donc encore aujourd'hui un challenge pour les scientifiques impliqués dans la synthèse de nouveaux composés.

- **La pression** :

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, la transition de spin implique un important changement de volume, notamment à l'échelle de la sphère de coordination avec la variation des distances Fe-N **l'état HS ayant un volume plus élevé**. L'équilibre entre les phases HS et BS impliquant le paramètre pression peut aussi s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta U + P\Delta V - T \Delta S$$

Comme la variation de volume  $\Delta V$  est positive lors de la conversion BS vers HS, il est clair d'une augmentation de la pression favorise les états de plus petit volume en stabilisant les états BS. **Cette dernière est donc naturellement un autre stimulus de la conversion de spin**<sup>[74]</sup>. De la même manière qu'en température, il est possible de définir  $P_{1/2\uparrow}$ ,  $P_{1/2\downarrow}$  et  $\Delta P$ , correspondant aux pressions de transition et à la largeur de la piezo-hystérèse.

Ainsi, lors d'expérience couplant la pression et la température, la pression favorisant l'état BS, l'augmentation de pression a pour effet d'augmenter les températures de transition<sup>[75-78]</sup>. **Les effets de la**

**pression sur la transition de spin sont multiples et complexes.** Ils ne seront pas détaillés ici mais dans le chapitre V, faisant l'objet d'une étude complète d'un composé à transition de spin sous pression. Toutefois, précisons que **la compréhension des phénomènes observés nécessite la connaissance des structures cristallines sous pression.** En effet, les quelques études cristallines sous pression reportées dans la littérature montrent que les propriétés structurales ne sont pas modifiées de la même façon par une transition de spin thermique et par une transition de spin induite par la pression notamment car la contraction isobare et la contraction isotherme ne produisent pas les mêmes mouvements au sein de l'arrangement cristallin<sup>[68,79]</sup>. Ces investigations sont plutôt rares et le chapitre V de ce manuscrit apporte un éclairage expérimental sur cet aspect.

L'enjeu pour la communauté est donc de **comprendre la conversion de spin induite par la pression**, moins étudiée que la conversion de spin thermo-induite, et **d'explorer les diagrammes de phase.** Les phénomènes observés sont probablement plus complexes avec par exemple l'apparition de polymorphe ou de transitions irréversibles. Ceci est d'autant plus vrai lorsqu'il y a compétition entre la température, stimulus favorisant l'état HS et la pression favorisant l'état BS. Par ailleurs, si en température, une large hystérèse centrée autour de la température ambiante est recherchée, **en pression l'un des objectifs est d'obtenir une transition à une pression modeste, à température ambiante.**

- **Irradiation lumineuse :**

L'action de la lumière est également un moyen d'induire la commutation en agissant soit sur le ligand, soit sur le métal. Dans le premier cas, il s'agit de **l'effet nommé LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change).** **La conversion de spin résulte de la modification photochimique du ligand**<sup>[80-83]</sup> (telle qu'une isomérisation cis → trans), ce dernier étant sensible à la lumière. Dans le second cas, le phénomène est appelé **effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping).** A basse température, alors que le complexe est dans l'état BS, il est possible d'induire une conversion par une irradiation lumineuse (vert,  $\lambda = 514,5$  nm et infra-rouge,  $\lambda = 820$  nm) vers un état HS métastable appelé aussi état HS photo-induit, noté HS\*. Lorsque la température est suffisamment basse, la relaxation vers l'état BS est pilotée par l'effet tunnel et la durée de vie de l'état HS\* devient très longue (plusieurs jours, voire plus). Au-delà d'une certaine température, la relaxation vers l'état stable BS est thermiquement activée et s'effectue rapidement. Ainsi est définie la température  $T_{\text{LIESST}}$ , en dessous de laquelle la relaxation est dominée par l'effet tunnel, correspondant à la température limite de photo-inscription<sup>[84]</sup>. Cette température est mesurée suivant un protocole précis afin de pouvoir comparer les propriétés de différents composés de façon fiable<sup>[85]</sup>. **L'effet LIESST est très étudié notamment en vue d'application de photo-**

**inscription** et de nombreux articles de revue offrent une vision complète du phénomène<sup>[86–88]</sup>. Dans ce contexte, la communauté se concentre à **rapprocher la température  $T_{\text{LIESST}}$  de la température ambiante**. Notons aussi qu'il est possible d'irradier un composé se trouvant dans l'état BS et présentant une hystérèse, afin d'obtenir une conversion vers l'état HS, par un effet de chauffe.

#### I-1-5 Notion de coopérativité

Bien qu'il s'agisse d'un phénomène d'origine moléculaire, **la nature de la conversion de spin est directement liée à la manière dont les échanges entre sites se propagent et transmettent les modifications structurales causées par la transition**. Cette transmission d'informations se fait par des voies de communications que sont les **interactions intermoléculaires**. Ce sont donc ces dernières qui régissent l'évolution du nombre d'entités HS en fonction de la température. Dès lors, **la notion de coopérativité apparaît**. Elle désigne **la facilité de communication entre sites métalliques**. Plus la densité des interactions intermoléculaires est forte, plus le système est coopératif, plus la transition est abrupte.

Dès lors qu'il est admis que les centres métalliques ne sont pas isolés mais communiquent entre eux, la description du phénomène de transition de spin avec le modèle de Gibbs-Boltzmann n'est plus valide. Au cours des années de nombreux modèles, basés sur des effets **électroniques** et **élastiques**, ont été proposés afin d'expliquer la coopérativité et de décrire les transitions à caractère abrupt et hystérétique. L'objectif de ce paragraphe n'est donc pas d'expliquer tous les modèles théoriques existants mais d'indiquer les principales conclusions. **Les différences entre ces modèles prennent naissance dans la prise en compte, ou non, des différentes échelles physiques d'un échantillon**.

En 1972, Slichter et Drickamer sont les premiers à prendre en compte la coopérativité afin d'expliquer les différents caractères de conversion de spin. Ils développent un modèle thermodynamique équivalent au modèle de Gibbs-Boltzmann auquel **ils ajoutent un terme,  $\Gamma(T, P)$ , dépendant de la température et de la pression et traduisant les interactions entre molécules**<sup>[77]</sup>. Les différentes valeurs de  $\Gamma$  permettent de rendre compte des transitions à caractère graduel, abrupt et hystérétique.

Par la suite, de nombreux modèles se sont développés pour décrire les systèmes au cours de la conversion de spin. En 1974, Sorai et Seki développent un modèle basé sur l'étude de capacités calorifiques des composés  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCSe})_2]$ <sup>[34]</sup>. La majeure partie de la variation d'entropie au cours de la conversion de spin est alors attribuée pour la première fois aux vibrations. **Les auteurs émettent l'hypothèse que la transmission de l'information entre les molécules se fait par l'intermédiaire d'un couplage entre les électrons et les phonons du réseau cristallin**. Au cours de ce couplage impliquant

des modes de vibrations intra- et intermoléculaires, il est proposé **une formation en domaines** de molécules présentant le même état de spin, supposés indépendants. A l'intérieur de ces domaines, les molécules changent d'état de spin à l'unisson. **Le caractère abrupt de la transition est alors dépendant de la taille des domaines** : plus la taille des domaines est grande, plus la transition est abrupte. Puis en 1984, Purcell prend en compte les interactions entre domaines<sup>[89]</sup>. Notons que Everett avait déjà, en 1952, attribué l'existence d'une hystérèse à la présence de domaines<sup>[90-93]</sup>. Chaque domaine ayant sa propre température de transition, la largeur de l'hystérèse est dépendante de la distribution des températures de transition des différents domaines.

Les modèles basés sur la nucléation et la croissance de domaines de spin mettent en avant l'importance de la structure macroscopique du cristal. **La forme du cristal mais aussi la présence de défauts cristallins**, tels que des impuretés, des dislocations, des défauts ponctuels et bien évidemment l'état des surfaces qui **influencent les propriétés de transition de spin et en particulier, son développement spatio-temporel**<sup>[13]</sup>. Ceci nous amène à nous interroger sur **les effets, encore mal compris, de taille et de qualité cristalline des échantillons étudiés sur les propriétés de transition**.

Les autres modèles comme celui de Spiering<sup>[35,94-96]</sup> ou d'Ising<sup>[97]</sup>, sont des modèles élastiques prenant en compte **les effets stériques pour décrire les interactions à longue distance entre les molécules**. Les molécules de complexe à transition de spin sont assimilées à des sphères dont le volume dépend de leur état de spin. Ces sphères sont reliées entre-elles par des ressorts correspondant aux interactions intermoléculaires. Lors de la conversion de spin, le changement de volume d'une sphère engendre une pression interne au système se propageant dans l'ensemble du réseau traduisant ainsi la coopérativité au sein du réseau moléculaire. Ces modèles tentent donc d'expliquer comment la conversion individuelle de molécules s'étend à tout le solide cristallin. **Par conséquent, si la nature de la molécule est importante (champ de ligand, entropie, etc.), son couplage avec l'environnement dans le cristal est un autre paramètre important**. Par la suite, d'autres modèles prenant en compte simultanément des interactions à courtes et longues distances<sup>[98-101]</sup> ont été développés. **Ces modèles montrent que la largeur d'hystérèse dépend des interactions à longue distance alors que le caractère abrupt ou l'existence d'étapes dans la transition est à relier aux interactions à courte distance**.

Ces modèles, qu'ils soient élastiques ou électroniques ne sont pas incompatibles mais sont seulement des moyens différents d'appréhender la complexité et la diversité de ce phénomène qu'est la conversion de spin. Ce bref examen de la littérature montre ainsi la difficulté à expliquer l'origine des

interactions coopératives. Néanmoins, notons que **tous ces modèles ont comme point commun le rôle crucial de l'empilement cristallin et des interactions intermoléculaires.**

A l'état solide, **ces interactions dépendent essentiellement de l'organisation des molécules dans le cristal, de la nature des ligands, des molécules de solvant, des contre-anions utilisés....** Ces interactions intermoléculaires peuvent être de nature diverse telles que des interactions de van der Waals, des liaisons hydrogène, des interactions de type  $\pi$ - $\pi$ , ou encore des liaisons covalentes dans le cas des polymères de coordination et/ou des composés polynucléaires. Autrement dit, chaque type d'interaction présente dans le solide va modifier à sa façon l'intensité des interactions intra- et intermoléculaires et au final le comportement de la transition de spin. Le contrôle et la compréhension de ces variables est encore une problématique ouverte. **Les investigations structurales aux différentes échelles physiques, de la sphère de coordination au cristal lui-même, sont donc essentielles dans la compréhension du phénomène de transition de spin.**

## I-2- Vision multi-échelle de la transition de spin

Dans les matériaux à conversion de spin, **la commutation d'état de spin** induisant des modifications majeures des propriétés magnétiques et optiques, **est fortement couplée à des réarrangements structuraux.** Ces derniers jouent un rôle central aussi bien sur les propriétés de transition de spin que sur les mécanismes de transformation, de l'échelle moléculaire (longueurs de liaison métal-ligand) à l'échelle macroscopique (cristal).

La technique de diffraction des rayons X est un outil de prédilection pour étudier les aspects structuraux au cours d'une transformation, avec une résolution atomique<sup>[102]</sup>. Dans les matériaux à transition de spin, cela permet de regarder les réorganisations intra- et intermoléculaires. De nombreuses informations peuvent être extraites des images de diffraction en suivant la position des pics de Bragg, leur intensité et leur forme<sup>[103]</sup>, mais aussi tout l'espace réciproque. Par ailleurs, les solides cristallins pouvant se présenter sous forme de poudres polycristallines ou sous forme de monocristaux, **la diffraction sur poudre et la diffraction sur monocristal s'avèrent complémentaires, les informations extraites pouvant, in fine, balayer toutes les échelles physiques.**

Dans cette deuxième partie, nous aborderons donc le déroulement de la conversion de spin depuis son origine électronique jusqu'à ses conséquences macroscopiques, sous l'angle des propriétés structurales. Partant de la sphère de coordination et élargissant jusqu'à l'échelle du cristal-même, nous allons donc exposer ci-après **les conséquences structurales de la conversion de spin mais aussi l'influence des propriétés structurales sur les propriétés de conversion de spin.**

### I-2-1 Influence de la transition de spin sur les propriétés structurales

Depuis les premières études des matériaux à conversion de spin, les propriétés structurales sont soigneusement étudiées générant une abondante littérature avec notamment de nombreux articles de revues<sup>[5,7,51,91-98]</sup>. Dans ce premier paragraphe, nous allons aborder les modifications structurales induites par la conversion de spin à toutes les échelles physiques, depuis l'environnement du métal (Å), à l'empilement cristallin (nm), puis aux domaines cohérents (nm-µm) jusqu'aux monocristal ou particules (nm-cm) (*figure 1.7*).

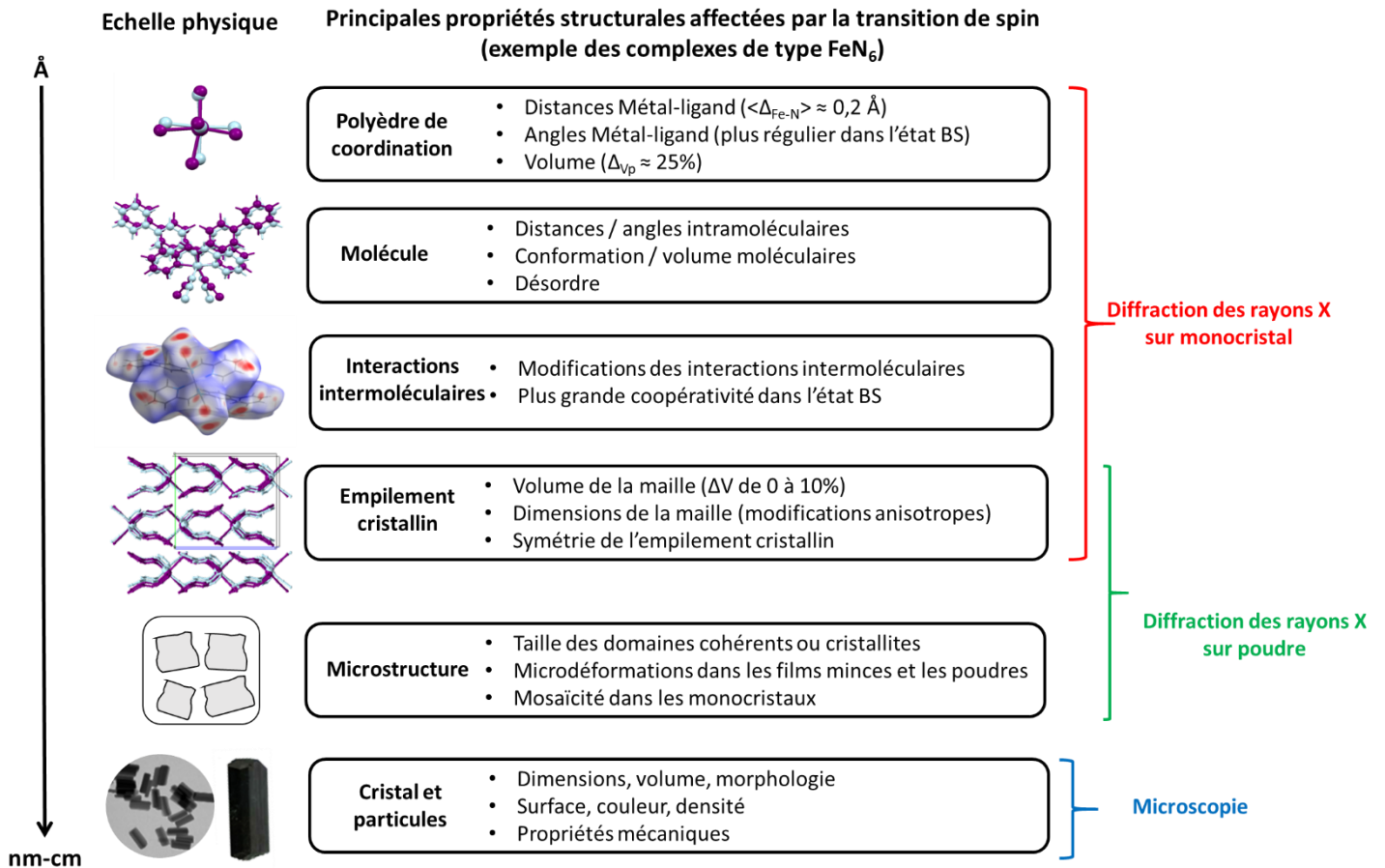


Figure 1.7: Vue schématique des conséquences de la transition de spin sur les propriétés structurales aux différentes échelles physiques du matériau et techniques de mesure associées à la caractérisation de chacune de ces échelles. Figure adaptée de la référence 9.

Les modifications structurales accompagnant la conversion de spin à l'échelle du polyèdre de coordination sont toujours spectaculaires, bien que très similaires d'un composé à l'autre. Ces modifications sont très bien caractérisées aussi bien expérimentalement par des techniques de diffraction<sup>[5,7,51,91-98]</sup> que théoriquement<sup>[112-115]</sup>.

Comme il a été expliqué au début de ce chapitre, le peuplement des orbitales anti-liantes dans l'état HS entraîne un allongement des liaisons métal-ligand. Ce changement structural représente la principale réaction du processus de conversion de spin. Il en résulte **une expansion du volume du polyèdre de coordination d'environ 25 % entre l'état BS et l'état HS. Cette expansion étant uniquement liée à l'état de spin, la modification structurale de la sphère de coordination est parfaitement réversible.**

Les longueurs de liaison métal-ligand représentent une sonde particulièrement simple permettant de caractériser structuralement l'état de spin. La différence entre les deux états de spin est de l'ordre de 0,2 Å pour les distances Fe<sup>2+</sup>-N. Cette différence est assez importante pour déterminer précisément le taux d'entités HS dans l'échantillon, le taux de conversion<sup>[116]</sup>. Outre les variations des longueurs de liaison métal-ligand, les angles ligand-métal-ligand sont aussi impactés par la transition de spin. Plusieurs outils ont été définis afin de décrire la distorsion de l'octaèdre de coordination dans les deux états de spin. Ici, nous ne décrivons que brièvement certains d'entre eux, utilisés par la suite et dont une description plus approfondie est donnée dans le chapitre II.

Le paramètre de distorsion  $\Sigma$ <sup>[9,117,118]</sup> est maintenant couramment et largement utilisé pour sonder l'état de spin des cristaux étudiés<sup>[11]</sup>. Ce paramètre représente la somme des écarts à 90° des 12 angles cis N-Fe-N. Le paramètre de distorsion trigonale  $\Theta$ <sup>[119]</sup> permet d'examiner finement l'état de spin à partir de la géométrie de la sphère de coordination.  $\Theta$  représente une mesure directe de la distorsion de l'octaèdre en calculant la somme des écarts à 60° des angles N-Fe-N mesurés sur la projection des faces triangulaires de l'octaèdre. Enfin, le paramètre  $\zeta$  est la mesure de l'écart des longueurs de liaison Fe-N par rapport à la longueur moyenne  $\langle \text{Fe-N} \rangle$ <sup>[120]</sup>.

Les modifications des longueurs de liaison ainsi que des angles métal-ligand entraînent indubitablement une variation du volume de l'octaèdre de coordination, noté  $V_p$ <sup>[9,11,108,117,118,121,122]</sup>. Cette variation est de loin la modification structurale due à la transition de spin de plus grande amplitude. **Tous ces outils démontrent que l'environnement autour de l'ion métallique est toujours plus régulier et plus petit dans l'état BS que dans l'état HS.** Il est donc facile d'identifier l'état de spin d'un cristal à partir de données structurales.

**L'analyse aux échelles physiques supérieures est beaucoup plus complexe.** En effet, la répercussion de l'expansion ou réduction du volume de l'octaèdre de coordination à la molécule et aux échelles suivantes est très dépendante du composé.

A l'échelle moléculaire, la superposition des molécules dans les deux états met en évidence les différences et l'utilisation du paramètre RMSD (Root Mean Square Deviation), représentant l'écart



quadratique moyen des positions atomiques permet de chiffrer ces différences<sup>[123]</sup>. Cette méthode offre donc une comparaison de base de la forme moléculaire dans les états HS et BS. Notons que l'amplitude des variations à cette échelle est nettement moins grande que pour la sphère de coordination. Les molécules « absorbent » une bonne partie des modifications de la sphère de coordination.

La description de l'empilement cristallin et des interactions intermoléculaires peut être difficile de par le nombre important de distances intermoléculaires à prendre en compte. Par ailleurs, la description des systèmes à conversion de spin à cette échelle physique ne dispose pas d'outils ou de paramètres utilisés systématiquement par les scientifiques de la communauté. Ceci rend les comparaisons entre les composés assez difficiles voire impossibles. D'autre part, chaque composé ou du moins chaque famille de composés mérite une description spécifique de son empilement cristallin et des interactions intermoléculaires impliquées dans le processus de conversion de spin. En effet, **l'impact de la conversion de spin sur l'empilement cristallin semble très différent, sinon unique d'un composé à l'autre**. Quelques outils ont été proposés pour résumer et quantifier le nombre et la diversité des interactions intermoléculaires dans les composés à transition de spin. Paffeneder et col ont introduit le paramètre Crystal Contact Index (CCI) qui quantifie les courtes interactions intermoléculaires<sup>[104,124]</sup>. Malheureusement, ce paramètre ne permet pas de prendre en compte les effets des interactions hydrogène. Guionneau et col ont mis en évidence l'importance de l'interaction S...H-C dans une famille de composés<sup>[108]</sup>. Le fait que ces outils ne permettent pas de prendre en compte toutes les interactions ou se ne réfèrent qu'à une famille spécifique de composés met une nouvelle fois en évidence la difficulté de caractériser l'empilement cristallin et l'impact de la conversion de spin sur celui-ci dans ces matériaux commutables. Afin de faciliter l'étude de cette échelle physique, Guionneau et Collet<sup>[7]</sup> ont proposé très récemment, d'utiliser l'approche des surfaces d'Hirshfeld et la représentation des « fingerprints » fournissant ainsi un nouvel outil pour résumer les interactions intermoléculaires et localiser facilement celles qui méritent d'être examinées plus en détail<sup>[125-128]</sup>.

Les échelles physiques décrites jusqu'ici, la sphère de coordination, la molécule, l'empilement cristallin avec les interactions intermoléculaires sont accessibles uniquement par diffraction des rayons X sur monocristal (*figure 1.7*). **La détermination des propriétés structurales aux échelles suivantes est possible par la combinaison de la diffraction des rayons X sur monocristal avec la diffraction des rayons X sur poudre et différentes techniques de microscopie (*figure 1.7*).**

La caractérisation des effets de la transition de spin sur la maille cristalline est facilement réalisable par diffraction des rayons X à température variable aussi bien sur monocristal que sur poudre.

**Les modifications de la maille cristalline montrent très souvent une forte anisotropie dans la variation des paramètres de maille**, dans les composés à conversion de spin. Par ailleurs, il y a un amortissement important de la variation volumique due à la conversion de spin, en allant de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. En effet, la variation du polyèdre de coordination est de l'ordre de 25 % alors que la variation de la maille cristalline n'excède généralement pas 5 %. Par ailleurs, lorsque les mesures sont réalisées avec une grande rigueur, il est possible d'extraire les coefficients de dilatation thermique<sup>[123]</sup>. En parallèle, l'analyse structurale de composés isostructuraux aux composés à conversion de spin mais ne présentant pas de propriétés de commutation permet de décorrélérer les effets provenant de la conversion de spin de ceux dus aux changements thermodynamiques<sup>[117,118,123]</sup>.

Les deux dernières échelles (*figure 1.7*), celle de **la microstructure, d'une part, avec les domaines cohérents et le taux de microdéformation et, d'autre part, celle du cristal et des particules, sont à ce jour assez peu explorées, bien qu'essentielles**. L'étude de ces échelles physiques nécessite la combinaison des méthodes de diffraction et de microscopie et représente l'un des challenges actuels dans la communauté.

Les nanoparticules et les grains de poudre sont constitués d'une mosaïque de domaines cohérents, appelés aussi cristallites<sup>[129]</sup>. Ces domaines cohérents sont définis comme étant le volume d'un assemblage atomique périodique unique. Lorsque les domaines cohérents sont de taille importante, il s'agit d'un monocristal et le désalignement entre les différents domaines est mesuré par la mosaïcité<sup>[130]</sup>. En revanche, lorsque les cristallites ont une taille inférieure au micromètre, il s'agit d'une poudre cristalline. Ainsi, une particule, un grain de poudre peut contenir jusqu'à plusieurs millions de domaines cohérents. Le nombre de cristallites par particule et donc un des critères de « qualité cristalline » de l'échantillon étudié. Cette information structurale est contenue dans la forme des pics de Bragg, aussi bien en diffraction sur poudre<sup>[131–133]</sup> qu'en diffraction sur monocristal<sup>[134]</sup>. Ce qui est appelé **microstructure** est donc l'information structurale contenue à cette échelle physique, comme la taille des domaines cohérents et le taux de microdéformations. Ceci est un aspect bien connu et couramment utilisé dans la métallurgie, mais tout à fait nouveau dans le domaine des matériaux moléculaires où les méthodes d'analyse doivent être adaptées. Les études cristallographiques à cette échelle physique sont encore rares sur les matériaux à conversion de spin.

A ce jour, très peu d'investigations microstructurales des matériaux à transition de spin ont apporté des informations sur la taille et la forme des domaines cohérents. A notre connaissance, seules quelques études sur des composés polymériques 1D de la famille des Fe-triazoles ont abouti à la

détermination de la taille des domaines cohérents<sup>[135–137]</sup> Grosjean et col ont notamment montré **le lien entre l'empilement cristallin, la forme des domaines cohérents et la forme des particules**. Par ailleurs, ils ont aussi mis en évidence, sur un composé, une fatigabilité structurale avec **une diminution drastique de la taille des domaines cohérents sur une cinquantaine de cycles thermiques montrant ainsi les effets de la conversion de spin sur l'échelle microstructurale (figure 1.8)**. Profitons-en pour souligner que les études de fatigabilité, en particulier de fatigabilité structurale, étroitement liées aux études microstructurales sont elles aussi très rares. La première étude de fatigabilité structurale a été effectuée en 2012 sur un monocristal et montre **une augmentation de la mosaïcité dès les premiers cycles thermiques**<sup>[138]</sup>.

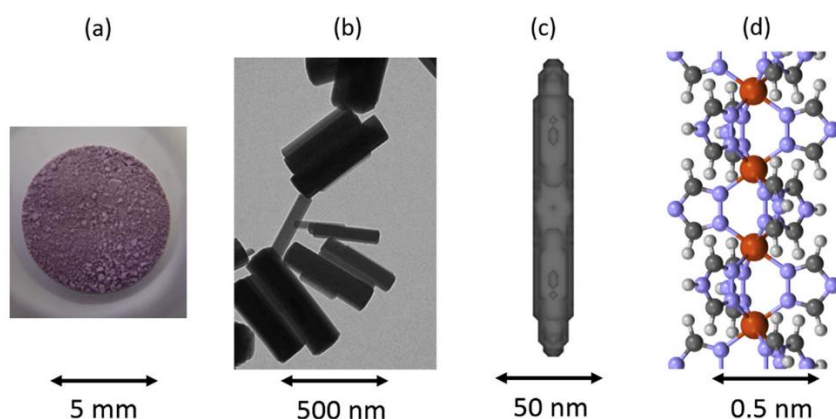


Figure 1.8: Vue du polymère 1D à conversion de spin,  $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$  (a) sous forme de poudre, observable par l'œil humain, (b) sous forme de nanoparticules visualisées par microscopie électronique, (c) à l'échelle des domaines cohérents et (d) à l'échelle de l'architecture atomique. Figure issue de la référence [7], adaptée des références<sup>[139–141]</sup>

Dans quelques rares cas, il est possible de visualiser la variation volumique à la conversion de spin, à l'échelle du cristal. Pittala et col ont récemment reporté **une elongation de 5,3 % sur un cristal d'un polymère de coordination 1D, de la famille des Fe-triazoles lors de la transition BS vers HS**<sup>[142]</sup> (figure 1.9). Cette elongation est d'autant plus remarquable qu'elle est réversible, sans aucun signe de fatigue structurale, sur une vingtaine de cycles.

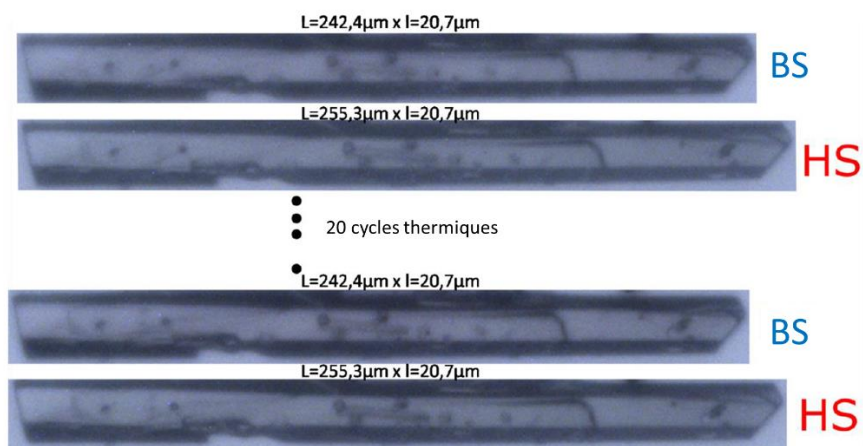


Figure 1.9: Images de microscopie optique d'un cristal de  $[Fe(bntrz)_3][Pt(CN)_4].H_2O$ , dans l'état HS et BS après un cycle (haut) et après 20 cycles (bas). La taille du cristal est en moyenne de  $247 \times 29 \times 10 \mu m$ . Illustration tirée de <sup>[143]</sup>.

### I-2-2 Influence des propriétés structurales sur les propriétés de transition de spin

Le paragraphe précédent décrivait comment la conversion de spin modifie les propriétés structurales aux différentes échelles physiques. Il a aussi été évoqué dans la première partie de ce chapitre que les caractères de conversion de spin sont fortement liés aux propriétés structurales et notamment à l'empilement cristallin et aux interactions intermoléculaires. Dans ce paragraphe, nous allons aborder **les effets des propriétés structurales sur les propriétés de conversion de spin et mettre en évidence l'existence de relation structure-propriétés et ceci à différentes échelles physiques.**

Dans ce contexte, une famille de composés se démarque plus particulièrement pour ses relations structure-propriétés. Il s'agit de **la famille  $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$** , découverte et caractérisée de manière approfondie par le groupe dans lequel ce travail de thèse a été effectué (**figure 1.10**). Le composé étudié au cours de ce travail est d'ailleurs issu de cette famille.

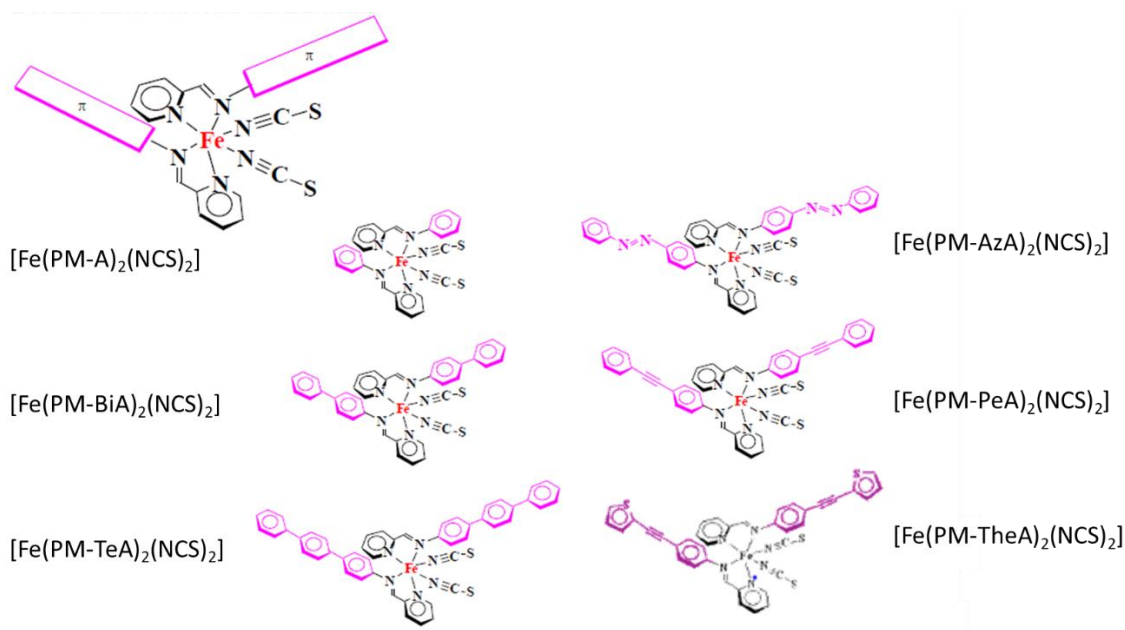


Figure 1.10: Exemples de composés de la famille  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$  étudiés à ce jour<sup>[70]</sup>.

L'idée à l'origine de cette famille de composés était qu'en augmentant la longueur de la partie L du ligand avec des cycles aromatiques, les interactions intermoléculaires de type  $\pi$ - $\pi$  seraient plus importantes et la coopérativité augmenterait. Il s'agit donc d'une **approche supramoléculaire**. Malheureusement, l'empilement cristallin peu compact de ces composés, autorise parfois la présence de molécules de solvant dans la structure cristalline<sup>[117,144]</sup>, rendant difficile le contrôle de la coopérativité. Malgré tout, **cette famille de composés est particulièrement intéressante de par sa grande variété de propriétés de conversion de spin**. Certains composés de cette famille présentent l'effet LIESST<sup>[145]</sup> et d'autres du polymorphisme<sup>[146]</sup>. Des conversions induites par la pression ont aussi été reportées<sup>[147]</sup>. Aussi, à l'exception de la transition en étape, tous les caractères de transition de spin existent dans cette famille<sup>[70]</sup>. **Les relations structure-propriétés présentées ci-après sont essentiellement basées sur la famille  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ .**

Il a été établi depuis une vingtaine d'année maintenant, que **les propriétés structurales à l'échelle de la sphère de coordination influencent fortement les propriétés et caractéristiques de conversion de spin**. Les travaux du groupe « molécules et matériaux commutables » de l'ICMCB ont montré que lors de la transition HS vers BS, plus le réarrangement structural de l'octaèdre de coordination est important, plus l'état HS est stabilisé<sup>[85,88,119,148-151]</sup>. De même, plus ce réarrangement est important entre l'état HS photo-induit et l'état BS, plus l'état HS\* est favorisé. **Ainsi, il existe deux relations linéaires montrant que  $T_{1/2}$  et  $T_{\text{LIESST}}$  varient dans le sens opposé en fonction la différence de distorsion trigonale du polyèdre de**

**coordination à la conversion de spin, de  $\Delta\theta$ <sup>[119]</sup> (figure I.11).** Cette observation a, par la suite, été confirmée par des études théoriques<sup>[112,114]</sup>.

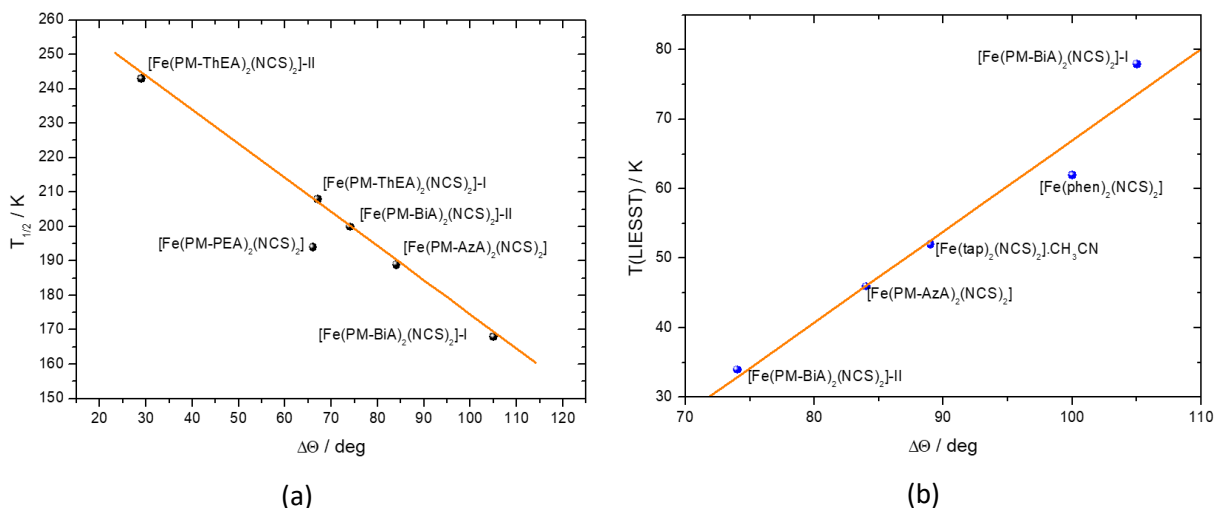


Figure I.11: (a) Evolution de la température de transition,  $T_{1/2}$ , en fonction de  $\Delta\theta$  et (b) Evolution de  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $\Delta\theta$  pour une famille de composés à transition de spin, la famille  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ . Figures issues de la ref<sup>[119]</sup>

Parallèlement à la détermination de ces relations dans différentes familles de composés, le développement d'une base de données établissant une relation entre  $T_{\text{LIESST}}$  et  $T_{1/2}$ :  $T_{\text{LIESST}} = T_0 - 0,3 T_{1/2}$ <sup>[149]</sup> a été réalisée, avec  $T_0$  correspondant à l'ordonnée à l'origine de la relation linéaire (figure I.12). Ainsi, il a été montré, en accord avec les relations entre la distorsion de l'octaèdre de coordination et les températures caractéristiques de transition de spin, que **plus la denticité des ligands augmente, plus les contraintes exercées sur l'octaèdre de coordination est importante et plus la valeur du  $T_0$  est élevée**<sup>[88]</sup>.

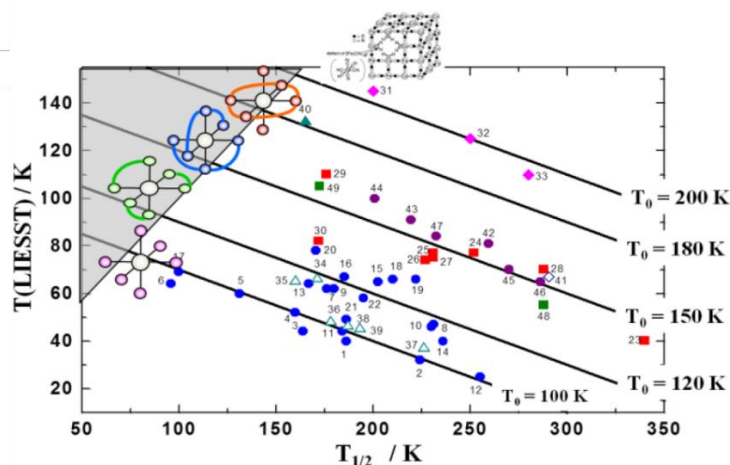


Figure I.12: Base de données  $T_{\text{LIESST}}/T_{1/2}$  et influence de la sphère de coordination sur la stabilité de l'état HS. Les données  $T_0 = 100$  K et 120K correspondent à des complexes ayant des ligands de faible denticité et sont rapportés la ref<sup>[152]</sup>. La ligne  $T_0 = 150$  K a été obtenue pour la famille  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2.n\text{H}_2\text{O}$ , aux ligands tridentés, ref<sup>[85]</sup>. La ligne  $T_0 = 200$  K est basée sur le travail de Hashimoto portant sur des complexes tridimensionnels<sup>[153]</sup>. (D'après la référence<sup>[151]</sup>)

De façon plus étonnante, il a été montré, dans le cas de la famille  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ , qu'un lien existe entre la distorsion trigonale de l'octaèdre dans l'état HS et le caractère abrupt de la conversion de spin<sup>[152]</sup>. **Ainsi, plus l'octaèdre de coordination est distordu dans l'état HS, plus la transition thermique est abrupte (figure I.13)**. Le fait que le caractère de conversion de spin soit principalement lié aux propriétés structurales à l'échelle de l'empilement cristallin, montre que, au moins pour la famille  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ , la distorsion de l'octaèdre est non seulement liée à l'état de spin mais aussi au réseau d'interactions intermoléculaires.

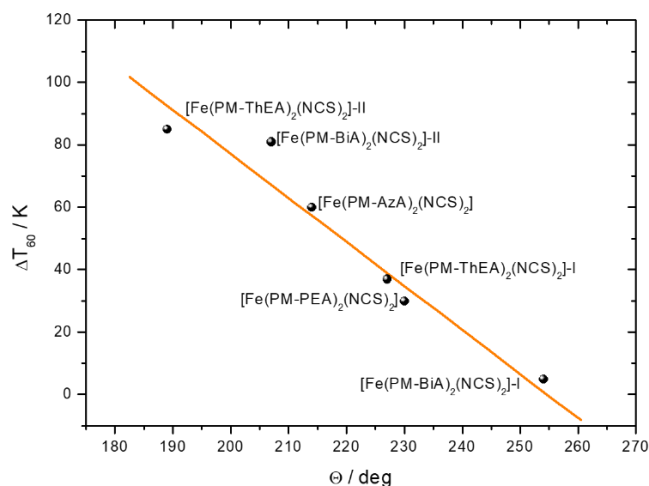


Figure I.13: Evolution du caractère graduel de la transition de spin, ici défini comme la différence entre les températures pour lesquelles 80 % et 20 % du composé est dans l'état HS, en fonction de la valeur de  $\theta$  dans l'état HS pour les complexes de la famille des  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$  (d'après référence [152]).

Le caractère coopératif étant directement lié à l'efficacité de la communication entre les centres métalliques, **l'influence des propriétés structurales sur le caractère de la conversion de spin se fait essentiellement à l'échelle de l'empilement cristallin** à travers les interactions intermoléculaires. Le caractère abrupt et la largeur d'hystérèse sont donc extrêmement dépendants des connexions supramoléculaires. Par conséquent, **tout paramètre affectant l'empilement cristallin modifie fortement la coopérativité. La détermination des relations structure-propriétés s'avère donc difficile compte-tenu du nombre important de paramètres à cette échelle.** Les analyses structurales ont clairement mis en évidence à quel point, des aspects comme le polymorphisme<sup>[5,7,51,91-98,134-136]</sup>, la présence de contre-anions<sup>[11,157]</sup>, la présence de molécules de solvant<sup>[121]</sup> ou de molécules hôtes<sup>[158]</sup> peuvent modifier l'empilement cristallin au travers de liaisons hydrogène, d'interactions  $\pi$ - $\pi$  ou de Van der Waals et de fait, les caractéristiques de transition de spin. Par ailleurs, la littérature regorge d'exemples où, à partir d'un même squelette moléculaire, la variation dans la nature des ligands montre un fort impact sur les caractéristiques de transition de spin<sup>[159-162]</sup>. Un exemple particulièrement marquant est celui de la famille

$[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ , où en fonction de la nature de la partie L du ligand, la distance S...C dans une interaction intermoléculaire S...H-C varie, modifiant ainsi le caractère de la transition<sup>[108]</sup> (**figure I.14**).

Aussi, de manière intéressante, plus le réseau d'interactions intermoléculaires est rigide, plus le taux de photo-conversion est faible<sup>[163,164]</sup>.

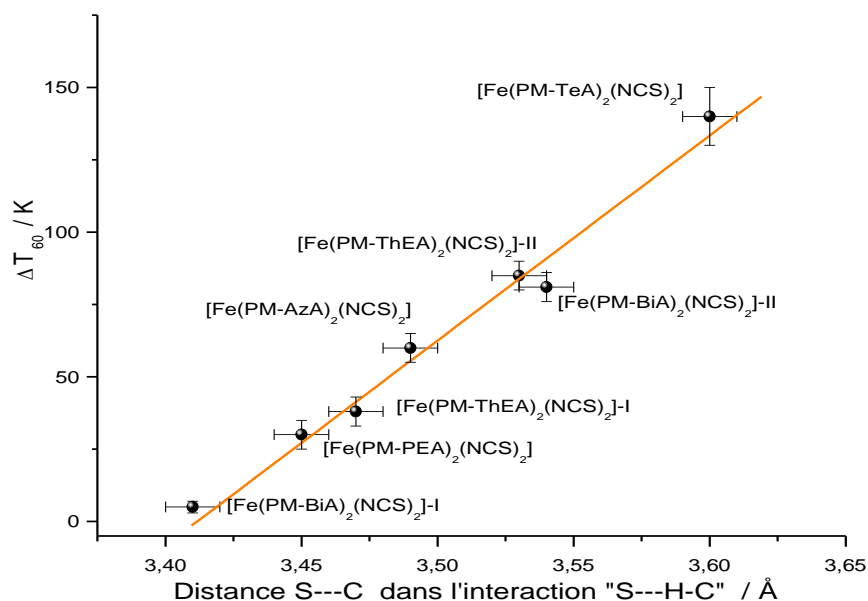


Figure I.14: Evolution du caractère graduel de la transition de spin, ici défini comme la différence entre les températures pour lesquelles 80 % et 20% du composé est dans l'état HS, en fonction de la distance S...C dans l'interaction intermoléculaire S...H-C (d'après référence [108])

Notons que la force des relations structure-propriétés présentées jusqu'ici est que les valeurs de distorsion de l'octaèdre de coordination ou de distance d'interactions intermoléculaires sont issues de mesures structurales alors que les températures de transition sont issues de mesures magnétiques.

A l'origine d'une grande complexité, cette abondance de données offre, en retour, **la perspective d'un contrôle des propriétés de conversion de spin** (large hystérèse, transition à température ambiante...) par ingénierie cristalline. Toutefois, cette approche est un défi de taille en raison du nombre important de possibilités d'empilements cristallins rencontrés dans les matériaux moléculaires et leurs caractères non prédictifs.

La caractérisation microstructurale par diffraction des rayons X revêt d'une importance cruciale dans la détermination de **l'influence de la microstructure sur les propriétés de conversion de spin**. Cette dernière n'est pas clairement établie jusqu'à présent et ces investigations bien que difficiles à entreprendre et à interpréter, sont **l'un des défis majeurs de la communauté**. La connaissance de l'échelle microstructurale est envisageable mais nécessite la combinaison de nombreuses approches. A cette fin,



des méthodes innovantes comme, par exemple, la PDF (Pair Distribution Function)<sup>[165]</sup> pouvant donner des informations sur les phases « amorphes » ou la ptychographie à rayons X<sup>[166]</sup>, donnant une vision 3D de la microstructure incluant les microdéformations, sont très prometteuses pour accéder à une description structurale précise, multi-échelle, d'échantillons de taille nanométrique.

L'influence des caractéristiques structurales à l'échelle des particules et du cristal sur les propriétés de conversion de spin a fait l'objet de nombreuses études. Depuis une quinzaine d'années, l'étude des matériaux à conversion de spin sous forme de nanoparticules est en plein essor. La relation entre la taille et la morphologie des particules à transition de spin a commencé à être explorée dans le cas des polymères de coordination basés sur les Fe-triazoles, en microscopie électronique<sup>[13]</sup>. **Ces études montrent la richesse des caractéristiques de conversion de spin en fonction de la taille et la distribution des particules.** Par exemple, **le rôle de la taille des nanoparticules sur la largeur de l'hystérèse** est clairement établi mais l'amplitude, les limites et le mécanisme correspondants sont encore débattus sur la base des observations en microscopie électronique et des considérations théoriques<sup>[167]</sup>. Récemment, des résultats ont montré que dans le domaine de la transition de spin, **la taille des domaines cohérents est probablement un paramètre plus pertinent que la taille des particules dans la détermination des relations structure-propriétés à cette échelle physique**<sup>[137]</sup>. Dans d'autres cas, la comparaison entre les données issues de microscopie électronique et de la diffraction des rayons X sur poudre indique clairement que **la qualité cristalline, c'est-à-dire le taux microdéformations, défauts cristallins, plus que la taille des cristallites est responsable de la coopérativité plus importante**<sup>[168]</sup>. Quoi qu'il en soit **l'étude de l'échelle microstructurale** est loin d'être banale pour les matériaux à conversion de spin et constitue **l'un des challenges actuels de la communauté.**

Enfin, il a été montré que **la morphologie du cristal joue un rôle évident dans la propagation de la conversion de spin à l'échelle du cristal lui-même**<sup>[153-155]</sup>. Ainsi, Fourati et col ont mis en évidence la dépendance des températures de transition, largeur d'hystérèse et vitesse de propagation de la conversion en fonction de la forme du cristal<sup>[172]</sup> d'un composé de  $[\text{Fe}(\text{2-pytrz})_2\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (*figure I.15*).

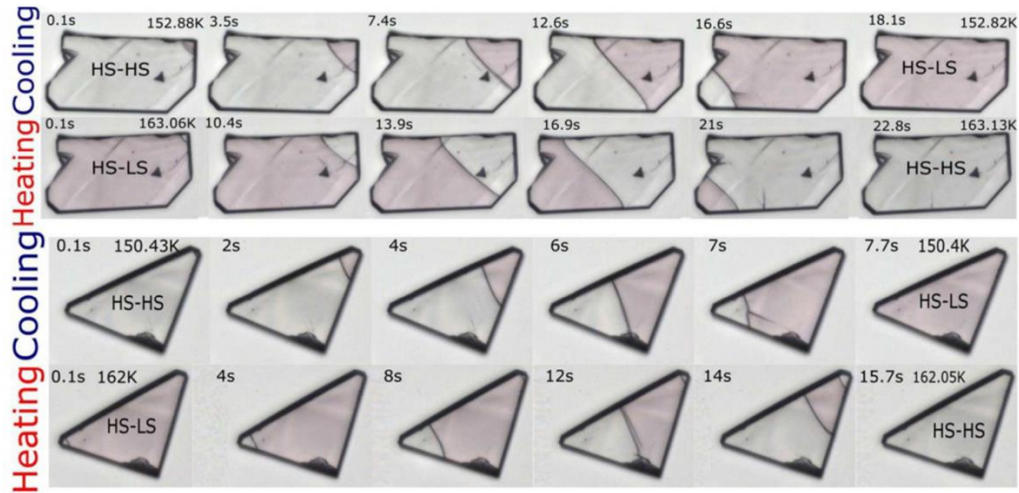


Figure I.15: Photos d'un cristal de forme rectangulaire et d'un autre de forme triangulaire au cours de la conversion de spin thermo-induite en refroidissement et en chauffage montrant l'évolution de l'interface HS/BS en fonction du temps et de la température. Figure issue de la ref<sup>[172]</sup>.

**La diversité des comportements rencontrés, presque chaque cas apparaissant spécifique, explique la difficulté à déterminer des relations structure-propriétés dans les matériaux à conversion de spin.** Dans ce contexte, Guionneau et Collet ont récemment proposé un modèle pour la description des caractéristiques structurales des deux états de spin, de l'échelle de la sphère de coordination à l'échelle de l'empilement cristallin. L'accès à ces informations est maintenant possible avec un diffractomètre de laboratoire, de manière quasi quotidienne et doit donc devenir systématique. De plus, les conséquences de la conversion de spin peuvent dépendre du stimulus utilisé pour la commutation (température, pression, irradiation)<sup>[79,103,173,174]</sup> mais aussi de la forme de l'échantillon lui-même (poudre ou monocristal). **Tous ces différents aspects montrent à quel point l'analyse structurale est au cœur de la compréhension du phénomène de conversion de spin.**

### I-3- Objectifs de thèse

Tout au long de ce premier chapitre nous avons donné des pistes de description de la corrélation entre les propriétés structurales et les caractéristiques de transition des matériaux à conversion de spin et ceci à toutes les échelles physiques, de la sphère de coordination à la molécule, puis l'empilement cristallin, les cristallites et enfin le cristal. La conversion de spin, phénomène dont l'origine est purement électronique, induit un changement des propriétés structurales. Les caractéristiques structurales, elles, contrôlent les propriétés de conversion de spin. **Ces modifications électroniques et structurales sont évidemment indissociables l'une de l'autre** et s'apparentent souvent au problème de « qui de l'œuf ou la poule est apparu en premier ? ».

En se basant sur de nombreuses études, quelques relations structure-propriétés ont pu être établies notamment à l'échelle de la sphère de coordination et de la molécule. Cependant, il apparaît difficile d'établir des constats et des règles universelles en raison de la complexité des architectures moléculaires et de la sensibilité du phénomène de conversion de spin. Par ailleurs, **les deux dernières échelles physiques que représentent les domaines cohérents et les particules ou le cristal (figure 1.7) sont très peu explorées**. En effet, l'étude de ces dernières échelles physiques nécessite le développement d'outils, de méthodes et la combinaison de différentes techniques de mesure. Par ailleurs, **la comparaison des propriétés structurales et de conversion de spin associées à ces échelles, doit être faite avec précaution. Une attention toute particulière doit être prêtée à la technique de mesure (diffraction, magnétisme, calorimétrie...) et au protocole (mode d'acquisition, vitesse...) utilisés<sup>[8]</sup>, ainsi qu'à la forme et qualité cristalline de l'échantillon (monocristal, nanoparticules, poudre)**. Ces contraintes expliquent le peu d'études reportées à ce jour mais montrent aussi le besoin crucial d'informations à ces échelles.

Beaucoup de travail reste à faire dans la compréhension de la conversion de spin induite par la température mais la tâche est encore plus grande si nous considérons le stimulus de la pression. **Les études sous pression sont inhabituelles et les investigations structurales *in situ* sont aux frontières du savoir-faire en cristallographie. Il en résulte un manque d'informations structurales à toutes les échelles physiques**. Les analyses combinant pression et température sont encore plus rares. Notons que ce constat, s'il est vrai pour les matériaux à transition de spin, peut **largement être étendu à tous les matériaux moléculaires**.

Notre contribution dans le cadre de ce travail de thèse tente de répondre aux objectifs suivants :

- Compléter la compréhension du phénomène de conversion de spin en reliant les propriétés de transition et les propriétés structurales aux différentes échelles physiques. Pour cela, un focus particulier sera fait sur l'échelle microstructurale, peu documentée à ce jour, ainsi que sur la comparaison des formes poudre et monocristal.
- Apporter des éléments significatifs à la connaissance des effets de pression sur la conversion de spin. Pour cela il sera nécessaire d'utiliser des approches cristallographiques inédites pour ces matériaux, tant expérimentalement que lors de l'analyse.
- Explorer le couplage pression température de façon fine pour des températures proches de la température ambiante c'est-à-dire pour des conditions quotidiennes.

Afin de répondre à ces objectifs généraux, plusieurs conditions doivent être respectées. Les propriétés structurales doivent être parfaitement caractérisées aux premières échelles physiques c'est-à-dire au niveau de la sphère de coordination et de la molécule. Les interactions intermoléculaires et l'empilement cristallin doivent aussi être décrits en détail. Pour cela, il est nécessaire de travailler dans une famille de composés connue et bien caractérisée, en variation de température. Enfin, dans cette famille il est judicieux de ne choisir qu'un seul composé afin d'éliminer les effets liés aux variations de composition chimique et aux variations de la structure moléculaire et de se concentrer uniquement sur les effets liés aux échelles supérieures. Si possible ce composé doit présenter une transition structurale car les effets sur la microstructure seront alors exacerbés. Pour toutes les raisons évoquées ci-dessus, nous avons choisi de travailler sur un composé de la famille  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ , et plus particulièrement sur un composé présentant une large hystérèse accompagnée d'une transition structurale. Ainsi, la méthodologie retenue est la suivante :

- Synthétiser et caractériser un composé à conversion de spin avec une hystérèse, sous ses formes poudre et monocristal. Impérativement, la qualité cristalline et la taille de l'échantillon doivent autoriser toutes les caractérisations envisagées. De plus, une hystérèse centrée autour de la température ambiante constitue un challenge supplémentaire.
- Développer des protocoles de mesures et d'analyses multi-phase sur poudre adaptés aux spécificités des matériaux moléculaires.

- Effectuer des études comparatives systématiques et multi-techniques (diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, calorimétrie, mesures magnétiques...) des propriétés des échantillons, y compris en variation de température et de pression.
- Envisager les variations possibles (polymorphisme, effets de taille, dilution...) afin de révéler les leviers permettant de faire varier les caractéristiques de conversion de spin dont la largeur d'hystérèse.

Ainsi :

Le **chapitre II** décrira la synthèse et la caractérisation magnétique et structurale d'un nouveau composé présentant une transition de spin avec une hystérèse à température ambiante. Ce chapitre offrira aussi une description des propriétés structurales de l'échelle de la sphère de coordination à l'échelle de l'empilement cristallin.

L'hystérèse thermique sera étudiée dans le **chapitre III** sur différents échantillons, poudres et monocristaux. Une caractérisation approfondie à l'échelle de la maille cristalline sera présentée grâce à l'utilisation complémentaire de la diffraction sur poudre et sur monocristal. Ce chapitre fera aussi l'objet d'une étude des effets de taille sur les propriétés de conversion de spin. La notion de fatigabilité sera aussi abordée. Des informations cruciales sur l'échelle microstructurale et l'échelle des particules seront données afin d'établir les relations structure-propriétés à ces échelles.

Le **chapitre IV** a pour but de présenter des variations permettant de moduler les propriétés de conversion de spin et notamment des températures de transition et largeur d'hystérèse. Les notions de polymorphisme et de dilution seront abordées au cours de ce chapitre.

Enfin, le dernier chapitre présente, de loin, les avancées les plus remarquables réalisées au cours de cette thèse. La conversion de spin induite par la pression sera décrite dans le **chapitre V**. Une analyse fine, multi-échelle des propriétés structurales sera détaillée grâce à la diffraction des rayons X *in situ*, sous pression sur poudre et sur monocristal. Aussi, un couplage pression/température permettra d'établir le diagramme de phase du composé étudié.

## Bibliographie du chapitre I

- [1] P. Gülich, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233–235.
- [2] M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, **2013**.
- [3] P. Guionneau, G. Chastanet, *Special Issue “Spin-Crossover Beyond the Immediate Tribute,” Magnetochemistry* **2018**.
- [4] G. Aromi, J. Real, *Special Issue “Spin Crossover (SCO) Research,” Magnetochemistry* **2016**.
- [5] V. Preeti, K. S. Murray, H. Oshio, J. A. Real, *Cluster Issue “Spin-Crossover Complexes,” Eur. J. I. C.*, **2013**.
- [6] S. Hayami, S. M. Holmes, M. A. Halcrow, *Special Issue “Spin-State Switches in Molecular Materials Chemistry,” J. Mater. Chem.*, Royal Society Of Chemistry, **2015**.
- [7] E. Collet, P. Guionneau, *Comptes Rendus Chim.* **2018**, DOI 10.1016/j.crci.2018.02.003.
- [8] S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2880–2892.
- [9] P. Guionneau, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 382–93.
- [10] M. A. Halcrow, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1178–1188.
- [11] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4119–42.
- [12] P. Gülich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 342–391.
- [13] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3313.
- [14] L. Cambi, L. Szegö, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.* **1931**, 64, 2591–2598.
- [15] J. S. Griffith, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1956**, 235, 23–36.
- [16] C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 538–542.
- [17] R. C. Stouffer, D. H. Busch, W. B. Hadley, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3732–3734.
- [18] H. Ewald, R. L. Martin, R. I.G., *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1963**, 280, 235–257.
- [19] P. J. Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio, in *Top. Curr. Chem.*, **2004**, pp. 259–324.
- [20] H. A. Goodwin, in *Top. Curr. Chem.*, **2004**, pp. 23–47.
- [21] W. Kläui, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 700.
- [22] Y. Garcia, P. Gülich, in *Top. Curr. Chem.*, **2004**, pp. 49–62.
- [23] P. Gülich, B. R. McGarvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3704–3706.
- [24] L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3503–3511.
- [25] P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 241–243.
- [26] M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7669–7674.
- [27] J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7833–7835.

- [28] H. Werner, B. Ulrich, U. Schubert, P. Hofmann, B. Zimmer-Gasser, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 27–42.
- [29] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184–1188.
- [30] D. C. Fisher, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4825–4837.
- [31] K. Madeja, E. König, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 377–385.
- [32] N. Tsuchiya, A. Tsukamoto, T. Ohshita, T. Isobe, M. Senna, N. Yoshioka, H. Inoue, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 705–714.
- [33] N. Tsuchiya, A. Tsukamoto, T. Ohshita, T. Isobe, M. Senna, N. Yoshioka, H. Inoue, *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 82–91.
- [34] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 555–570.
- [35] P. Ganguli, P. Gütllich, E. W. Müller, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3429–3433.
- [36] B. Gallois, J. A. A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1152–1158.
- [37] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, *00*, 430–432.
- [38] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5305–5312.
- [39] S. Pillet, V. Legrand, H.-P. Weber, M. Souhassou, J.-F. Létard, P. Guionneau, C. Lecomte, *Zeitschrift für Krist.* **2008**, *223*, 235–249.
- [40] P. Gütllich, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Garcia, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, S1087–S1108.
- [41] M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A. E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 194–195.
- [42] W. G. Penney, R. Schlapp, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 194–207.
- [43] H. L. Schäfer, G. Gliemann, *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley-Interscience London, **1969**.
- [44] A. Hauser, in *Top. Curr. Chem.*, **2004**, pp. 49–58.
- [45] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* **1954**, *9*, 753–766.
- [46] J. E. Huheey, E. A. Keitler, R. L. Keitler, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Bonding*, HarperCollins College Publishers, **1993**.
- [47] M. Shatruk, H. Phan, B. A. Chrisostomo, A. Suleimenova, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 62–73.
- [48] E. Trzop, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, L. Toupet, G. Molnar, A. Bousseksou, A. B. Gaspar, J. A. Real, E. Collet, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 158–164.
- [49] G. S. Matouzenko, J. F. Létard, S. Lecocq, A. Bousseksou, L. Capes, L. Salmon, M. Perrin, O. Kahn, A. Collet, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2935–2945.
- [50] B. Weber, C. Carbonera, C. Desplances, J. F. Létard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2*, 1589–1598.

- [51] Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4663–4670.
- [52] S. Bonnet, M. A. Siegler, J. S. Costa, G. Molnár, A. Bousseksou, A. L. Spek, P. Gamez, J. Reedijk, *Chem. Commun.* **2008**, 5619–5621.
- [53] N. Bréfuel, E. Collet, H. Watanabe, M. Kojima, N. Matsumoto, L. Toupet, K. Tanaka, J. P. Tuchagues, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 14060–14068.
- [54] N. Bréfuel, H. Watanabe, L. Toupet, J. Come, N. Matsumoto, E. Collet, K. Tanaka, J. P. Tuchagues, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 9304–9307.
- [55] D. Chernyshov, H. B. Bürgi, M. Hostettler, K. W. Tösrnroos, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 1–8.
- [56] J. E. Clements, J. R. Price, S. M. Neville, C. J. Kepert, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 15105–15109.
- [57] E. Collet, H. Watanabe, N. Bréfuel, L. Palatinus, L. Roudaut, L. Toupet, K. Tanaka, J. P. Tuchagues, P. Fertey, S. Ravy, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 1–5.
- [58] V. A. Money, C. Carbonera, J. Elhaïk, M. A. Halcrow, J. A. K. Howard, J. F. Létard, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 5503–5514.
- [59] M. Nishino, K. Boukheddaden, S. Miyashita, F. Varret, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *68*, 1–10.
- [60] M. Yamada, H. Hagiwara, H. Torigoe, N. Matsumoto, M. Kojima, F. Dahan, J. P. Tuchagues, N. Re, S. Iijima, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 4536–4549.
- [61] D. J. Harding, W. Phonsri, P. Harding, K. S. Murray, B. Moubaraki, G. N. L. Jameson, *Dalt. Trans.* **2014**, *44*, 15079–15082.
- [62] B. J. C. Vieira, J. T. Coutinho, I. C. Santos, L. C. J. Pereira, J. C. Waerenborgh, V. Da Gama, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3845–3850.
- [63] Z. Y. Li, J. W. Dai, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, O. Sato, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 12948–12952.
- [64] M. Griffin, S. Shakespeare, H. J. Shepherd, C. J. Harding, J. F. Létard, C. Desplanches, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, A. K. Powell, V. Mereacre, et al., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 896–900.
- [65] K. Bhar, S. Khan, J. S. Costa, J. Ribas, O. Roubeau, P. Mitra, B. K. Ghosh, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 2142–2145.
- [66] A. J. Fitzpatrick, E. Trzop, H. Müller-Bunz, M. M. Dîrtu, Y. Garcia, E. Collet, G. G. Morgan, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17540–17543.
- [67] K. D. Murnaghan, C. Carbonera, L. Toupet, M. Griffin, M. M. Dîrtu, C. Desplanches, Y. Garcia, E. Collet, J. F. Létard, G. G. Morgan, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 5613–5618.
- [68] H. J. Shepherd, P. Rosa, L. Vendier, N. Casati, J.-F. Létard, A. Bousseksou, P. Guionneau, G. Molnár, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5265–71.
- [69] E. Milin, V. Patinec, S. Triki, E.-E. Bendeif, S. Pillet, M. Marchivie, G. Chastanet, K. Boukheddaden,



- Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11652–11661.
- [70] P. Guionneau, J.-F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. E. Goeta, J. a. K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 985–994.
- [71] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. . Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.* **2001**, *4*, 161–171.
- [72] S. Vela, H. Paulsen, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9478–9488.
- [73] C. Faivre, D. Bellet, G. Dolino, *Eur. Phys. J. B* **2000**, *16*, 447.
- [74] P. Gütllich, V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1811–1829.
- [75] P. Gütllich, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Garcia, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, DOI 10.1088/0953-8984/16/14/019.
- [76] S. Bonhommeau, G. Molnár, M. Goiran, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74*, 1–8.
- [77] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142–2160.
- [78] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gütllich, in *Top. Curr. Chem.*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2004**, pp. 23–64.
- [79] H. J. Shepherd, T. Palamarciuc, P. Rosa, P. Guionneau, G. Molnár, J. F. Létard, A. Bousseksou, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 3910–3914.
- [80] A. Sour, M.-L. Boillot, E. Riviere, P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 2117–2119.
- [81] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gailois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273–2279.
- [82] M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, A. Sour, in *Top. Curr. Chem.*, **2004**, pp. 261–276.
- [83] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audière, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3975–3980.
- [84] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. a. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4432–4441.
- [85] J. F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J. A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 115–120.
- [86] F. Varret, K. Boukheddaden, G. Chastanet, N. Paradis, J.-F. Létard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 763–769.
- [87] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- [88] G. Chastanet, C. Desplanches, C. Baldé, P. Rosa, M. Marchivie, P. Guionneau, *Chem. Squared* **2018**, 1–18.
- [89] K. F. Purcell, M. P. Edwards, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2620–2625.
- [90] D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc* **1955**, *27*, 1551–1557.
- [91] D. H. Everett, F. W. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, *48*, 187–197.

- [92] D. H. Everett, W. I. Whitton, *Trans. Faraday Soc.* **1952**, *48*, 749–757.
- [93] D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, *48*, 1077–1096.
- [94] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller, P. Gülich, *Chem. Phys.* **1982**, *68*, 65–71.
- [95] H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 10089–10105.
- [96] H. Spiering, in *Top. Curr. Chem.*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2004**, pp. 171–195.
- [97] H. Bolvin, O. Kahn, *Chem. Phys.* **1995**, *192*, 295–305.
- [98] A. Bousseksou, F. Varret, J. Nasser, *J. Phys. I Fr.* **1993**, *3*, 1463–1473.
- [99] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, F. Varret, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 14796–14805.
- [100] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, *J. Phys I* **1992**, *2*, 1381–1403.
- [101] M. Paez-Espejo, M. Sy, K. Boukheddaden, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3202–3210.
- [102] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, Wiley, New-York, **2001**.
- [103] P. Guionneau, E. Collet, in *Spin-Crossover Mater. Prop. Appl.* (Ed.: M.A. Halcrow), John Wiley & Sons, **2013**, pp. 507–526.
- [104] T. M. Pfaffeneder, S. Thallmair, W. Bauer, B. Weber, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 691–700.
- [105] E. König, in *Prog. Inorg. Chem.* (Ed.: J.L. Stephen), **1987**, pp. 527–622.
- [106] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 219–234.
- [107] P. Gülich, *Met. Complexes* **1981**, *44*, 83–195.
- [108] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [FeIIIn(NCS)2] Complexes*, **2004**.
- [109] S. M. Nelson, P. D. A. McIlroy, C. S. Stevenson, E. König, G. Ritter, J. Waigel, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans* **1986**, 991–995.
- [110] J. Tao, R. J. Wei, R. Bin Huang, L. S. Zheng, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 703–737.
- [111] R. T. Acha, M. Pilkington, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8897–8905.
- [112] S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6795–6802.
- [113] S. F. Matar, P. Guionneau, G. Chastanet, *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 4007–4027.
- [114] C. Boilleau, N. Suaud, N. Guihéry, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 224304.
- [115] S. Alvarez, J. Cirera, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 3012–3020.
- [116] H. J. Shepherd, P. Rosa, I. A. Fallis, P. Guionneau, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, *73*, 193–197.
- [117] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2546–2551.
- [118] J. K. McCusker, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2100–2112.

- [119] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2005**, *61*, 25–28.
- [120] M. Buron-Le Cointe, J. Hébert, C. Baldé, N. Moisan, L. Toupet, P. Guionneau, J. F. Létard, E. Freysz, H. Cailleau, E. Collet, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85*, 39–41.
- [121] S. Rat, K. Ridier, L. Vendier, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 3271–3280.
- [122] J. F. Létard, M. Kollmansberger, C. Carbonera, M. Marchivie, P. Guionneau, *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 1155–1165.
- [123] S. Lakhloufi, M. H. Lemée-Cailleau, G. Chastanet, P. Rosa, N. Daro, P. Guionneau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 28307–28315.
- [124] B. Weber, W. Bauer, T. Pfaffeneder, M. M. Dîrtu, A. D. Naik, A. Rotaru, Y. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3193–3206.
- [125] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19–32.
- [126] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378–392.
- [127] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Novel Tools for Visualizing and Exploring Intermolecular Interactions in Molecular Crystals*, **2004**.
- [128] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* **2007**, 3814.
- [129] P. Gravereau, *Icmcb - Cnrs* **2012**.
- [130] W. L. Bragg, C. G. Darwin, R. W. James, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1926**, *1*, 897–922.
- [131] V. Uvarov, I. Popov, *Mater. Charact.* **2007**, *58*, 883–891.
- [132] G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metall.* **1953**, *1*, 22–31.
- [133] D. Louër, *J. Phys IV* **2003**, *103*, 321–337.
- [134] T. J. Boggon, J. R. Helliwell, R. A. Judge, A. Olczak, D. P. Siddons, E. H. Snell, V. Stojanoff, *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2000**, *56*, 868–880.
- [135] A. Grosjean, N. Daro, S. Pechev, L. Moulet, C. Etrillard, G. Chastanet, P. Guionneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1961–1966.
- [136] A. Grosjean, N. Daro, S. Pechev, C. Etrillard, G. Chastanet, P. Guionneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 429–434.
- [137] T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J. F. Létard, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 6122–6130.
- [138] P. Guionneau, S. Lakhloufi, M. H. Lemée-Cailleau, G. Chastanet, P. Rosa, C. Mauriac, J. F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *542*, 52–55.
- [139] L. Moulet, N. Daro, C. Etrillard, J.-F. Létard, A. Grosjean, P. Guionneau, *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 10.

- [140] L. Moulet, N. Daro, S. Mornet, N. Vilar-Vidal, G. Chastanet, P. Guionneau, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 13213–13216.
- [141] G. A. Craig, J. S. Costa, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 745–752.
- [142] N. Pittala, F. Thétiot, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 490–494.
- [143] N. Pittala, F. Thétiot, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Mater.* **2012**, 7, 490–494.
- [144] F. Le Gac, P. Guionneau, J. F. Létard, P. Rosa, *Inorganica Chim. Acta* **2008**, 361, 3519–3524.
- [145] K. Ichiyanagi, J. Hebert, L. Toupet, H. Cailleau, P. Guionneau, J.-F. Létard, E. Collet, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 060408.
- [146] J. F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcén, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau, P. Gütlich, J. F. Létard, G. Chastanet, et al., *Monatshefte für Chemie* **2003**, 134, 165–182.
- [147] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gutlich, J. F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 545–553.
- [148] S. Marcén, L. Lecren, L. Capes, H. A. Goodwin, J. F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 358, 87–95.
- [149] J. F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2550–2559.
- [150] J. F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. S. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Goux-Capes, *Chem. - A Eur. J.* **2005**, 11, 4582–4589.
- [151] J.-F. Létard, G. Chastanet, P. Guionneau, C. Desplanches, in *Spin-Crossover Mater. Prop. Appl.* (Ed.: M.A. Halcrow), Wiley, **2013**, pp. 475–506.
- [152] M. Marchivie, Approche Structurale Du Phénomène de Transition de Spin Par Diffraction Des Rayons X Sous Contraintes (T, P, Hv), Université de Bordeaux, **2003**.
- [153] N. Shimamoto, S. I. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 678–684.
- [154] E. Collet, M. L. Boillot, J. Hebert, N. Moisan, M. Servol, M. Lorenc, L. Toupet, M. Buron-Le Cointe, A. Tissot, J. Sainton, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2009**, 65, 474–480.
- [155] G. S. Matouzenko, E. Jeanneau, A. Yu. Verat, A. Bousseksou, *Dalt. Trans.* **2011**, 40, 9608.
- [156] W. Phonsri, C. G. Davies, G. N. L. Jameson, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22, 1322–1333.
- [157] D. Sertphon, D. J. Harding, P. Harding, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. D. Cashion, H. Adams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 788–795.
- [158] R. G. Miller, S. Brooker, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 2501–2505.
- [159] H. Hagiwara, T. Masuda, T. Ohno, M. Suzuki, T. Udagawa, K. I. Murai, *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 6006–6019.
- [160] L. J. Kershaw Cook, R. Kulmaczewski, R. Mohammed, S. Dudley, S. A. Barrett, M. A. Little, R. J. Deeth, M. A. Halcrow, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55, 4327–4331.

- [161] S. O. Schmidt, H. Naggert, A. Buchholz, H. Brandenburg, A. Bannwarth, W. Plass, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 2175–2186.
- [162] S. Benmansour, C. Atmani, F. Setifi, S. Triki, M. Marchivie, C. J. Gómez-García, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1468–1478.
- [163] N. Paradis, F. Le Gac, P. Guionneau, A. Largeteau, D. Yufit, P. Rosa, J.-F. Létard, G. Chastanet, *Magnetochemistry* **2016**, 2, 15.
- [164] C. Baldé, W. Bauer, E. Kaps, S. Neville, C. Desplanches, G. Chastanet, B. Weber, J. F. Létard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2744–2750.
- [165] S. J. L. Billinge, M. G. Kanatzidis, *Chem. Commun.* **2004**, 4, 749–760.
- [166] P. Godard, G. Carbone, M. Allain, F. Mastropietro, G. Chen, L. Capello, a Diaz, T. H. Metzger, J. Stangl, V. Chamard, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 568.
- [167] G. Félix, M. Mikolasek, G. Molnár, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 607, 1–4.
- [168] F. J. Valverde-Muñoz, A. B. Gaspar, S. I. Shylin, V. Ksenofontov, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7906–7914.
- [169] S. Bedoui, G. Molnár, S. Bonnet, C. Quintero, H. J. Shepherd, W. Nicolazzi, L. Salmon, A. Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 499, 94–99.
- [170] G. Molnár, A. Bousseksou, A. Zwick, J. J. McGarvey, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 367, 593–598.
- [171] A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, C. Chong, H. Mishra, J. Haasnoot, S. Pillet, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, 84, 1–8.
- [172] H. Fourati, E. Milin, A. Slimani, G. CHASTANET, Y. Abid, S. Triki, K. Boukheddaden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, DOI 10.1039/C8CP00868J.
- [173] S. Pillet, E. E. Bendeif, S. Bonnet, H. J. Shepherd, P. Guionneau, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, 86, 1–11.
- [174] A. Kaiba, H. J. Shepherd, D. Fedaoui, P. Rosa, A. E. Goeta, N. Rebbani, J. F. Létard, P. Guionneau, *Dalt. Trans.* **2010**, 39, 2910–2918.





Chapitre II : Synthèse et caractérisation d'un composé avec une transition de spin à température ambiante :  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$



## Table des matières

Chapitre II : Synthèse et caractérisation d'un composé avec une transition de spin à température ambiante : [Fe(PM-PeA) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub> ] .....	41
II-1- Le complexe [Fe(PM-PeA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] .....	43
II-2- Synthèse du complexe [Fe(PM-PeA) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub> ] .....	44
II-2-1 Synthèse du ligand PM-PeA .....	44
II-2-2 Synthèse du complexe [Fe(PM-PeA) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub> ] .....	46
II-2-2-1 Sous forme de poudre. ....	46
II-2-2-2 Sous forme de monocristal. ....	47
II-3- Magnétisme .....	48
II-3-1 Sur poudre.....	48
II-3-2 Spectroscopie Mössbauer et spectroscopie RPE .....	49
II-3-3 Sur monocristal .....	51
II-4- Caractérisation structurale .....	53
II-4-1 Sur monocristal .....	53
II-4-1-1 Protocole expérimental .....	53
II-4-1-2 Description générale des structures HS et BS .....	55
II-4-1-3 Description aux trois échelles physiques.....	56
II-4-2 Sur poudre.....	64
II-5- Transition structurale.....	66
II-5-1 Basse température.....	67
II-5-2 Haute température .....	68
II-6- Conclusions .....	69
Bibliographie du chapitre II .....	70

## II-1- Le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ , avec PM-PeA = N-(2'-pyridylmethylène) -4- (phényléthynyl)aniline, a été reporté pour la première fois il y a une vingtaine d'année par J. F. Létard et co<sup>[1]</sup>. Il appartient à une famille de composés bien connue, de formule générale  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ , avec PM = N-(2'-pyridylmethylène) et L une sous partie aromatique, formant ainsi un ligand bidenté de type base de Schiff. Un complexe neutre est obtenu par l'utilisation d'un anion  $\text{NCX}^-$  où X= S ou Se. Cette famille de composés présente des caractères de conversion de spin très variés – incomplète, graduelle, abrupte, avec hystérèse – dépendant de la nature de la partie L du ligand et/ou du polymorphe obtenu<sup>[2,3]</sup>. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  présente **une transition abrupte avec une large hystérèse de 37 K**, les températures de transition étant  $T_{1/2\downarrow} = 194 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 231 \text{ K}$  (**figure II.1.a**). Cette hystérèse est accompagnée d'une **transition structurale**, lors du refroidissement, d'une phase monoclinique HS à une phase orthorhombique BS (**figure II.1.b**). Les paramètres de maille des deux phases sont donnés dans le **tableau II.1**.

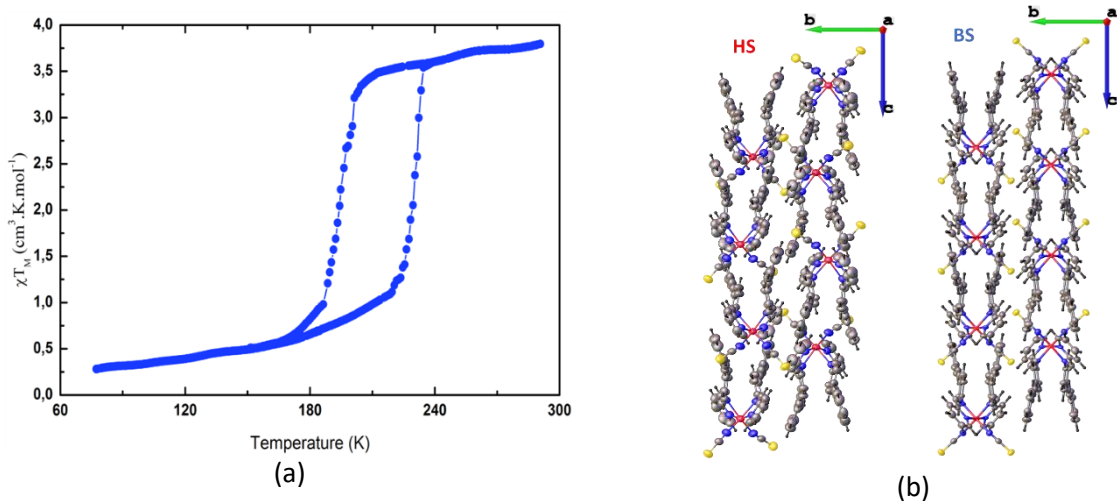


Figure II.1: (a) Propriétés magnétiques de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  et (b) Arrangements cristallins des états HS (gauche) et BS (droite) de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ <sup>[1]</sup>.

Tableau II.1: Rappel des mailles cristallines de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  dans les états HS et BS<sup>[1]</sup>.

	HS (T = 298 K)	BS (T = 140 K)
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique	Orthorhombique
<b>Groupe d'espace</b>	$P2_1/c$	Pccn
<b>Paramètres de maille</b>	$a = 15,637 (1) \text{ \AA}$	$a = 14,291(6) \text{ \AA}$
	$b = 14,566 (8) \text{ \AA}$	$b = 14,357 (7) \text{ \AA}$
	$c = 16,821(1) \text{ \AA}$	$c = 17,448(1) \text{ \AA}$
	$\beta = 92,95(4)^\circ$	$\beta = 90^\circ$
<b>Volume de maille (<math>\text{\AA}^3</math>)</b>	3826(4)	3580(4)

Par ailleurs, le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] présente un comportement sous pression atypique. En effet, l'application de pression entraîne une diminution des températures de transition<sup>[4]</sup> ce qui est contraire à ce qui est prévu par la théorie et à ce qui est généralement observé<sup>[5,6]</sup>. Plus récemment, il a été reporté qu'il présente aussi une transition de spin uniquement induite par la pression autour de 0,4 GPa<sup>[7]</sup>.

Ce composé est donc intrigant à bien des égards ; il est attrayant d'un point de vue fondamental mais aussi, de par sa large hystérèse et sa transition induite par la pression, d'un grand intérêt pour d'éventuelles applications. Cependant, les températures de transition sont encore trop basses pour envisager des applications à température ambiante. De même, la pression de transition est encore un peu trop élevée pour un piezo-effet de type « fingerpush ».

La substitution du soufre par le sélénium dans les composés à transition de spin est largement reportée dans la littérature<sup>[8-11]</sup> et bien que tous les effets de ce remplacement ne soient pas encore élucidés, il aboutit à une augmentation des températures de transition. Ceci est dû à l'augmentation du champ de ligand lorsque le sélénium remplace le soufre. Afin de déplacer la transition de spin vers la température ambiante, nous avons entrepris la synthèse de [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]. Les premières questions qui se posent concernent **les effets de la substitution du soufre par le sélénium sur les températures de transition, la largeur d'hystérèse et la structure cristalline dans le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]**.

## II-2- Synthèse du complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]

### II-2-1 Synthèse du ligand PM-PeA

La synthèse du ligand est réalisée selon la méthode reportée dans la littérature<sup>[1]</sup>. Elle se déroule en deux étapes, la première étant la synthèse du précurseur de ligand, la 4(2-phényléthynyl)aniline et la deuxième, la seconde consistant en une condensation pour obtenir le ligand bidenté de type base de Schiff.

La synthèse de la 4(2-phényléthynyl)aniline est décrite dans le *schéma II.1*. Une quantité équimolaire de phénylacétylène (60 mmol, 6,12 g) et de 4-iodoaniline (60 mmol, 13,14 g) avec 0,3 mmol de chlorure de palladium bis-triphénylphosphine (PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) et 0,3 mmol d'iodure de cuivre (CuI) sont mélangés dans 25 mL de diéthylamine. Le milieu réactionnel est mis à reflux durant 20h à l'abri de la lumière. A la fin de la réaction, la diéthylamine est évaporée. La 4(2-phényléthynyl)aniline est séparée des impuretés et des réactifs encore présents à l'aide de l'éther diéthylique. En effet, la

4(2-phényléthynyl)aniline est soluble dans l'éther diéthylique à l'inverse des impuretés. Après évaporation de l'éther diéthylique, il y a formation de cristaux jaunes correspondant au précurseur de ligand. Ces cristaux sont lavés plusieurs fois avec de l'éther diéthylique à 0°C et la purification est suivie par chromatographie sur couche mince. Le rendement est de 65%.

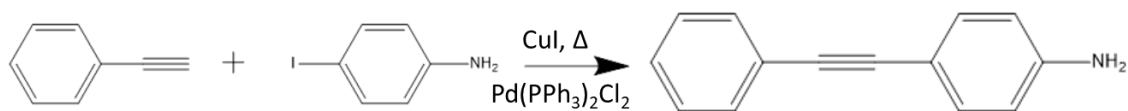


Schéma II.1 : Schéma réactionnel de la synthèse de la 4(2-phényléthynyl)aniline.

La synthèse du ligand PM-PeA est une condensation entre la fonction amine de la 4(2-phényléthynyl)aniline et la fonction carboxaldéhyde de la 2-pyridine carboxaldéhyde (**schéma II.2**). La synthèse consiste en un mélange équimolaire des deux réactifs dans 120 mL de benzène en présence de quelques gouttes d'acide acétique pour catalyser la réaction. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 4h avec un montage Dean Stark permettant de piéger l'eau produite lors de la condensation et ainsi déplacer l'équilibre de la réaction. Après refroidissement à température ambiante, une pointe de spatule de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  est ajoutée pour neutraliser l'acide acétique. Après filtration, et évaporation du solvant, le précipité obtenu de couleur jaune est le ligand PM-PeA. La purification est faite par recristallisations successives dans un mélange (1 : 1) dichlorométhane : éther de pétrole. Les cristaux jaune pâle obtenus sont lavés avec de l'éther de pétrole. Le rendement est de 86%.

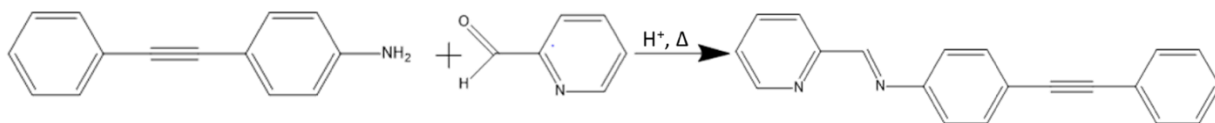


Schéma II.2 : Schéma réactionnel de la synthèse de N-(2'-pyridylméthylène)-4-(phényléthynyl)aniline (PM-PeA)

Le **tableau II.2** regroupe les analyses élémentaires effectuées sur le précurseur de ligand et sur le PM-PeA. Les résultats sont en accord avec les valeurs théoriques. De plus la RMN du proton (**Annexe 1**) effectuée sur la 4(2-phényléthynyl)aniline et sur le ligand PM-PeA nous assure d'avoir synthétisé les composés voulus.

Tableau II.2: Analyses élémentaires sur la 4(2-phényléthynyl)aniline et sur le ligand PM-PeA.

		C	H	N
4(2-phényléthynyl)aniline	Calculées (%)	87,01	5,74	7,25
	Expérimentales (%)	86,07	5,88	6,49
PM-PeA	Calculées (%)	85,08	5,00	9,92
	Expérimentales (%)	84,93	5,22	9,66

## II-2-2 Synthèse du complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]

Pour ce travail de thèse, le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] a été synthétisé sous forme de poudre cristalline et sous forme de monocristal. Les différentes synthèses sont décrites ci-après.

### *II-2-2-1 Sous forme de poudre.*

L'ensemble des synthèses des différentes poudres est réalisé sous flux d'azote. Un équivalent de sel de sulfate de fer heptahydraté (FeSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O) (2,66 mmol, 0,74 g) et deux équivalents de sélénocyanate de potassium (KNCSe) (5,34 mmol, 0,77 g) sont mélangés dans 35 mL de méthanol préalablement distillé avec une pointe de spatule d'acide ascorbique pour prévenir l'oxydation du Fe(II). Un précipité blanc de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se forme. La réaction est laissée, sous agitation durant 30 min à 1h, la solution est alors filtrée et seul le filtrat est conservé.

Dans un même temps, deux équivalents du ligand PM-PeA (5,34 mmol, 1,5 g) sont dissous dans 35 mL de dichlorométhane, préalablement mis à buller pendant 15 min pour éliminer toute trace de dioxygène. La solution contenant le ligand est ensuite transférée dans une ampoule à Brome à l'aide d'une canule, puis ajoutée goutte à goutte à la solution de « Fe(NCSe)<sub>2</sub> » pendant 2h. Le précipité vert forêt obtenu est filtré et lavé trois fois avec de l'éther diéthylique. Le rendement est de 87,5% (lot MMET32).

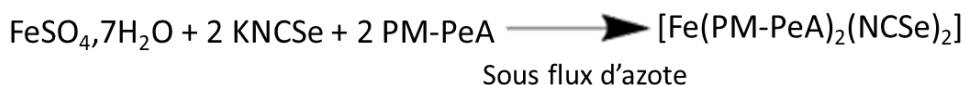


Schéma II.3 : Schéma réactionnel de la synthèse du complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>].

Plusieurs synthèses de poudre cristalline ont été réalisées avec de légères variations dans le protocole concernant l'ajout du ligand PM-PeA à la solution de « Fe(NCSe)<sub>2</sub> » de manière rapide ou lente, à chaud ou à froid, ou encore l'ajout de la solution de « Fe(NCSe)<sub>2</sub> » à la solution de du PM-PeA plutôt que l'inverse. Les études de ces différentes poudres seront données et commentées dans le chapitre III.

Les analyses élémentaires par chromatographie en phase gazeuse (CHNS) et par ICP (Inductively Coupled Plasma) ont été effectuées sur la poudre obtenue (**tableau II.3**). L'écart important observé sur le Sélénium est peut-être dû à une mauvaise minéralisation de l'échantillon en ICP. En effet, le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] est difficile à minéraliser. L'utilisation d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> à la place de l'acide chlorhydrique ainsi que d'un banc de minéralisation et un chauffage jusqu'à 120°C ont été nécessaires pour la minéralisation.

Tableau II.3: Analyses élémentaires CHNS et ICP sur le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]

	C	H	N	Fe	Se
Calculées (%)	60,74	3,40	10,12	6,73	19,02
Expérimentales (%)	59,60	3,69	9,82	6,58	16,59

### II-2-2-2 Sous forme de monocristal.

Les monocristaux de [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] ont été préparés par diffusion lente à l'aide de tubes droits. La solution de « Fe(NCSe)<sub>2</sub> » et la solution de ligand PM-PeA ont été préparées comme décrit précédemment. La préparation des tubes droits s'est faite sous flux d'azote. Plusieurs tubes ont été préparés en jouant sur la quantité de chaque solution, sur la longueur et la nature de l'interface entre les deux solutions. La meilleure option est un tube droit avec 6 mL de solution de ligand PM-PeA dans du dichlorométhane puis une interface de 20 mL de méthanol distillé et enfin 2 mL de solution de « Fe(NCSe)<sub>2</sub> » dans du méthanol (**figure II.2**). Les tubes droits sont placés à l'abri de la lumière, dans une pièce avec une température contrôlée (20°C). Quelques jours après (environ une semaine), des monocristaux noirs avec une forme d'aiguille se sont formés (lot MMET10E).

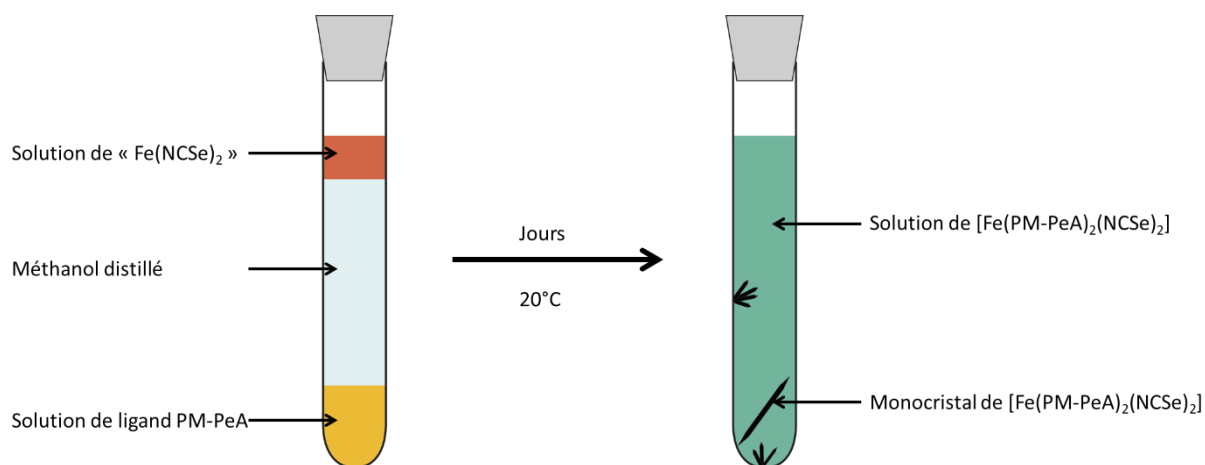


Figure II.2: Schéma d'un tube droit pour la cristallisation de [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>].

## II-3- Magnétisme

### II-3-1 Sur poudre

Les propriétés magnétiques de [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] ont été étudiées sur poudre et sur monocristal à l'aide d'un magnétomètre SQUID.

La mesure sur poudre a été effectuée entre 50 K et 390 K, sous un champ magnétique de 10 000 Oe, sur un échantillon de poudre de 33,9 mg placé dans un sachet en polypropylène. La mesure a été faite en mode balayage en température avec une vitesse conservée constante en montée et descente. Quatre cycles ont été mesurés à des vitesses différentes : les deux premiers à 5 K.min<sup>-1</sup>, le troisième à 2 K.min<sup>-1</sup> et le quatrième à 1 K.min<sup>-1</sup>. Après la soustraction des contributions diamagnétiques provenant du sachet en polypropylène et du composé, le produit de la susceptibilité magnétique avec la température,  $\chi_M T$ , a été tracé en fonction de la température (**figure II.3**).

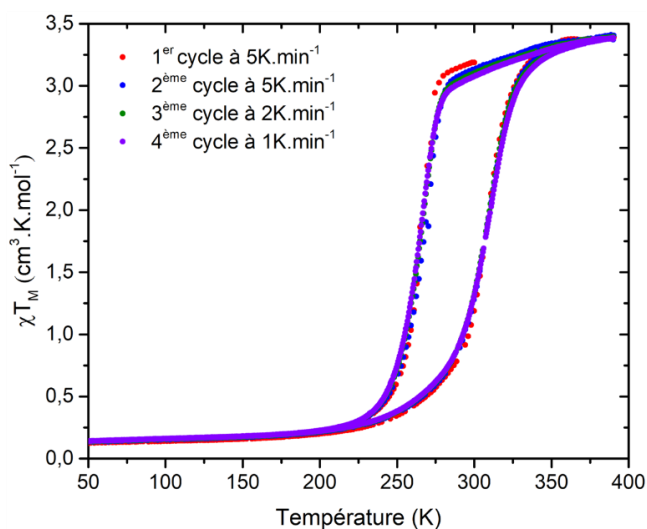


Figure II.3: Dépendance en température de  $\chi_M T$  à partir de mesures magnétiques sur SQUID sur de la poudre polycristalline du complexe [Fe (PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>].

Le composé [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] montre **une transition de spin avec hystérèse, réversible** avec des températures de transition de 266 K en descente en température ( $T_{1/2}\downarrow$ ) et 307 K en remontée en température ( $T_{1/2}\uparrow$ ). Par ailleurs, l'hystérèse est parfaitement reproductible sur des cycles thermiques successifs et la largeur d'hystérèse n'est pas influencée par la vitesse de balayage en température de 1 à 5 K.min<sup>-1</sup>. Toutefois, il existe un petit résidu HS, de 3,7 % à basse température.

Ici, nous définissons la température ambiante comme étant l'intervalle 283 – 303 K (intervalle adopté dans la « Cambridge Structural Database » CSD), et considérons une hystérèse comme étant large

si  $\Delta T > 20$  K. Un composé ayant une large hystérèse autour de la température ambiante a donc une  $T_M$ , température moyenne entre  $T_{1/2\downarrow}$  et  $T_{1/2\uparrow}$ , dans l'intervalle de température défini ci-dessus. Le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] respecte parfaitement ces critères avec un  $T_M$ , de 286 K et un  $\Delta T$  de 41K. **Au regard de la littérature, il s'agit probablement du premier composé mononucléaire ayant une large hystérèse centrée autour de la température ambiante**<sup>[12]</sup>.

L'analogue au soufre [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], possède des températures de transition inférieures mais une largeur d'hystérèse similaire ( $T_M = 213$  K,  $\Delta T = 37$  K). **La substitution du soufre par le sélénium n'affecte donc pas la largeur d'hystérèse mais augmente considérablement les températures de transition (73 K)**. Cette augmentation semble être parfaitement en accord avec les résultats antérieurs obtenus sur des composés de Fe(II) similaires montrant des augmentations de température de 40 à 60 K<sup>[8]</sup>. Ceci est évidemment dû à l'augmentation du champ de ligand mais peut aussi être associée au changement d'entropie, notamment au niveau de la contribution des vibrations intramoléculaires. Concernant l'effet de cette substitution sur la coopérativité, aucune tendance claire n'est reportée<sup>[9]</sup>. Il semble que lorsqu'il y a une interaction intermoléculaire de type N-H...X avec X=S ou Se, la coopérativité soit conservée ou même augmentée lors de la substitution du soufre par le sélénium. A l'inverse, si le soufre n'est pas impliqué dans une interaction intermoléculaire, sa substitution par le sélénium entraîne une perte de coopérativité.<sup>[9]</sup> Dans le cas présent, le maintien de la largeur d'hystérèse semble en faveur de la conservation de la coopérativité. Une analyse des interactions intermoléculaires pouvant jouer un rôle dans la coopérativité sera donnée par la suite afin d'examiner cet aspect plus en détail.

### II-3-2 Spectroscopie Mössbauer et spectroscopie RPE

Afin de caractériser les propriétés magnétiques de cette poudre, des mesures par spectroscopie Mössbauer ainsi que des mesures RPE (Résonance Paramagnétique Nucléaire) ont aussi été effectuées par Alain Wattiaux et Mathieu Duttine (ICMCB).

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à 293 K et 4,2 K à l'aide d'un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de <sup>57</sup>Co (matrice de Rhodium). Un cryostat à circulation d'hélium liquide a été utilisé pour le spectre à 4,2 K. Les échantillons devraient contenir en moyenne 3 à 4 mg de fer par cm<sup>2</sup>. Les déplacements isomériques sont rapportés au fer  $\alpha$  à 293 K. La méthode de calcul a permis d'ajuster les spectres à l'aide de raies de profil lorentzien. La position, l'amplitude et la largeur de chaque raie sont des paramètres pouvant être affinés. Cette approche permet de déduire les paramètres hyperfins expérimentaux ( $\delta$  = déplacement isomérique,  $\Delta$  = éclatement quadrupolaire et  $\Gamma$  = largeur de raie) des divers sites de fer. Les spectres sont donnés en **figure II.4**.



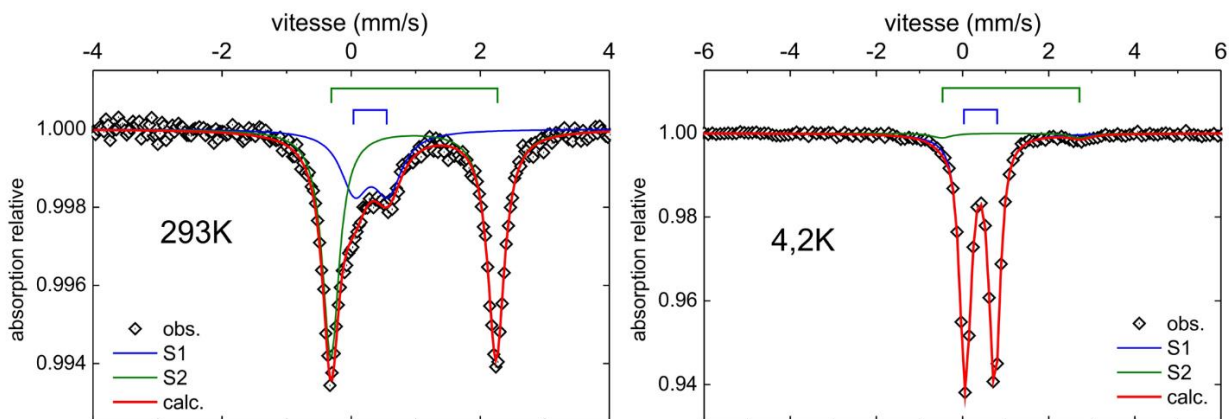


Figure II.4: Spectres Mössbauer de la poudre du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  enregistrés à 293 K et 4,2 K.

A température ambiante, la composante principale du spectre est un doublet avec un déplacement isomérique,  $\delta$ , de  $0,96 \text{ mm.s}^{-1}$  et un éclatement quadrupolaire,  $\Delta$ , de  $2,56 \text{ mm.s}^{-1}$ . Les caractéristiques de ce doublet sont celles d'un site de Fe(II) dans l'état HS. Les raies sont assez larges avec une largeur,  $\Gamma$ , de  $0,32 \text{ mm.s}^{-1}$ . Ceci montre une distribution des environnements des sites de Fe(II), caractéristique d'un certain désordre dans l'échantillon. Un autre doublet est observé avec un déplacement isomérique et un éclatement quadrupolaire de  $0,31 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $0,53 \text{ mm.s}^{-1}$ , respectivement. Ce signal peut être attribué soit à a été attribué à du Fe(II) dans l'état BS, explication la plus probable, soit à du Fe(III) dans l'état HS. Les mesures RPE présentées par la suite permettront de statuer sur l'une ou l'autre des possibilités. Par ailleurs, la proportion correspondant à ce deuxième signal a été estimée à 24 %. S'il s'agit de Fe(II) dans l'état BS, cette proportion semble très élevée en comparaison au produit  $\chi_{\text{M}}T$  à la même température, obtenu par les mesures magnétiques et est peut-être issue de la préparation de l'échantillon. En effet, il est nécessaire d'appliquer une pression pour préparer correctement le porte échantillon ce qui pourrait faire transiter le composé de l'état HS à l'état BS.

A 4,2 K, la composante principale du spectre est un doublet central ( $\delta = 0,40 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $\Delta = 0,68 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Gamma = 0,28 \text{ mm.s}^{-1}$ ) pouvant à nouveau correspondre au Fe(II) dans l'état BS ou au Fe(III) dans l'état HS. Une deuxième composante ( $\delta = 1,12 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $\Delta = 3,25 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Gamma = 0,30 \text{ mm.s}^{-1}$ ) est détectée à hauteur de 2% et correspond à un résidu de Fe(II) dans l'état HS.

Afin de trancher sur l'existence de Fe(III), ses spectres de Résonance Paramagnétique Electronique ont été enregistrés à température ambiante et à 4,2 K à l'aide d'un spectromètre Bruker EMX opérant en bande X (fréquence des micro-ondes : 9,45 GHz) et équipé d'un cryostat hélium à flux Oxford Instruments. Les spectres présentés ont été normalisés par rapport à la masse d'échantillon (environ 0,03 g) et au gain

du détecteur. Leur analyse qualitative et quantitative a été réalisée à l'aide de deux logiciels commerciaux Bruker WinEPR et WinSimFonia. Les spectres sont présentés en **figure II.5**.

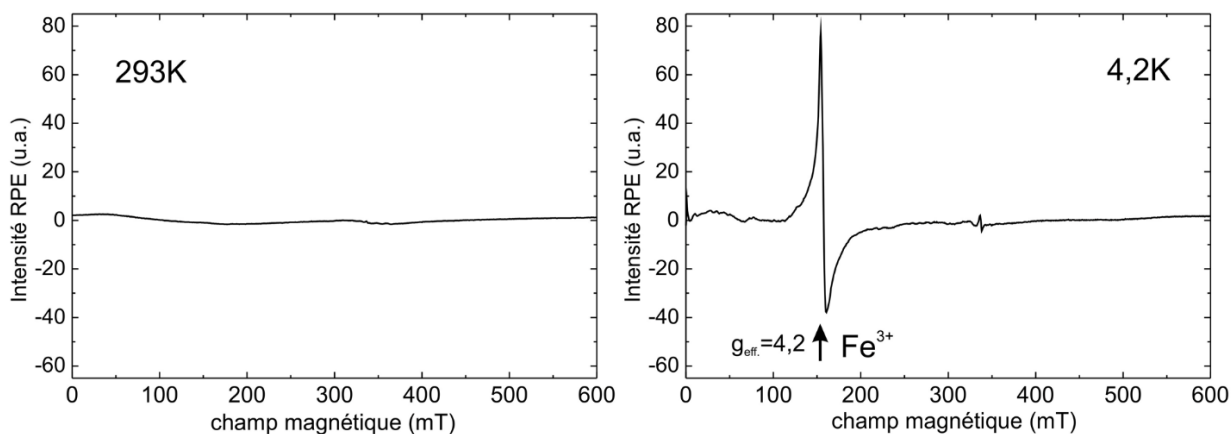


Figure II.5: Spectres RPE de la poudre du complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] enregistrés à 293 K et 4,2 K.

A température ambiante, aucun signal n'est clairement détecté. Par contre, à 4,2 K, un signal fin et intense est détecté à environ 150 mT ( $g_{\text{eff.}} = 4,2$ ) avec un épaulement à environ 75 mT ( $g_{\text{eff.}} = 9,8$ ). Ce signal est caractéristique d'ions Fe(III) dans l'état HS. La proportion de Fe(III) a été estimée à 0,01 % mol, trop faible pour être détectée en spectroscopie Mössbauer. La composante principale observée à 4,2 K et celle ayant une proportion de 24 % à température ambiante correspondent donc bien à du Fe(II) dans l'état BS.

### II-3-3 Sur monocristal

Deux mesures des propriétés magnétiques sur monocristal ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID. La première a été effectuée sur un monocristal de 0,18 mg fixé perpendiculairement au champ magnétique sur un support en silicium, entre 50 K et 380 K, sous un champ magnétique de 20 000 Oe. La mesure a été faite en mode balayage en température. Un premier cycle a été enregistré avec une vitesse de balayage de 5 K.min<sup>-1</sup> et un deuxième cycle à 2 K.min<sup>-1</sup>. Les différentes contributions magnétiques ont été soustraites et les courbes  $\chi_{\text{M}}T$  vs T ont été déterminées (**figure II.6**). La **figure II.6.a** montre un produit  $\chi_{\text{M}}T$  diminué de moitié au deuxième cycle laissant supposer une destruction du monocristal lors du 2<sup>ème</sup> cycle. Ceci a été confirmé à la vue de l'échantillon après la mesure. Nous avons supposé que cela était dû à une vitesse de balayage trop faible c'est pourquoi une deuxième expérience a été réalisée sur un monocristal de 0,085 mg entre 100 K et 375 K, sous un champ magnétique de 20 000 Oe en gardant une vitesse de balayage de 5 K.min<sup>-1</sup> pour chaque cycle. De cette manière le monocristal a pu être cyclé quatre fois sans qu'il ne se dégrade (**figure II.6.b**).

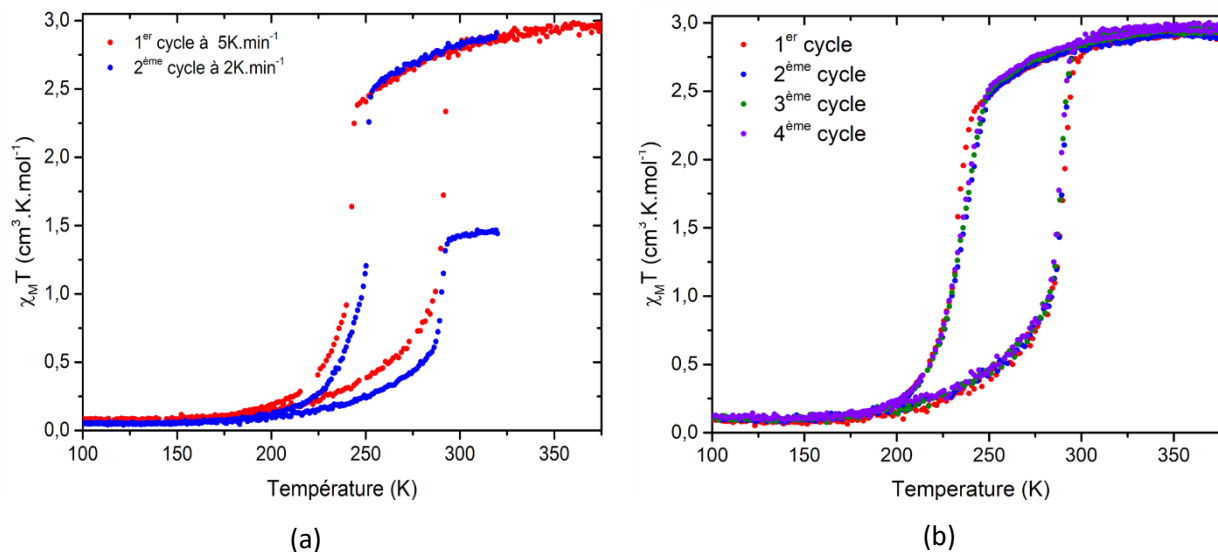


Figure II.6:  $\chi_M T$  vs  $T$  mesuré sur (a) un monocristal de 0,18 mg à deux vitesses différentes et (b) sur un monocristal de 0,085 mg à la même vitesse ( $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) sur quatre cycles thermiques.

La mesure sur le premier monocristal montre une transition de spin avec des températures de transition de 242 K et de 291 K donnant une largeur de 49 K. Le deuxième cycle, à  $2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ , réalisé sur ce monocristal n'est pas complet. Nous pouvons tout de même remarquer que les températures de transition entre le premier et le deuxième cycle semblent très proches. La légère différence au refroidissement peut être attribuée à un effet cinétique du fait du changement de la vitesse de balayage.

La mesure sur le deuxième monocristal montre une transition de spin avec des températures de transition de 236 K et de 287 K donnant une largeur de 51 K. En gardant la même vitesse de balayage pour chaque cycle, il a été possible de mesurer quatre cycles thermiques montrant une **reproductibilité remarquable du cycle d'hystérèse sur monocristal**.

Les mesures sur les deux monocristaux révèlent des températures de transition légèrement distinctes. Cette différence peut venir de la différence de taille du monocristal étudié, le plus petit ayant des températures de transition plus basses. Par ailleurs, **la différence de températures de transition entre les mesures réalisées sur poudre et celles sur monocristal est importante, avec en moyenne 20 K de différence pour le  $T_{1/2\downarrow}$  et le  $T_{1/2\uparrow}$** . Notons aussi que **l'hystérèse est de 10 K plus large sur monocristal**.

L'une des difficultés rencontrées lors de la comparaison des boucles d'hystérèse est que les températures de transition mais aussi la largeur d'hystérèse peuvent fortement dépendre de la forme de l'échantillon (monocristal, poudre, films). Habituellement, travailler sur les monocristaux conduit à une hystérèse plus étroite car la distribution des grains de poudre, de qualité cristalline différente, entraîne un élargissement artificiel de l'hystérèse. Ce sujet sera discuté dans le chapitre III.

## II-4- Caractérisation structurale

### II-4-1 Sur monocristal

#### *II-4-1-1 Protocole expérimental*

Les monocristaux synthétisés étant de taille assez importante, supérieure à quelques millimètres, des morceaux d'aiguille, de section parallélépipédique, ont été coupés et utilisés pour réaliser les structures par diffraction des rayons X sur monocristal. Ils ont été isolés dans une huile de paraffine type NVH, avec une viscosité très élevée. Les cristaux sélectionnés ont été montés sur une plume en polymère et positionnés sur le diffractomètre Bruker-Nonius  $\kappa$ -CCD à 230 K et Bruker APEX-II à température ambiante, (Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ).

Un monocristal différent a été utilisé pour la mesure à température ambiante et la mesure à basse température car plusieurs essais ont été nécessaires afin d'avoir un cristal de bonne qualité à basse température. En effet, un refroidissement trop lent, de 1 ou 2 K.min<sup>-1</sup> dégrade le cristal de même qu'un refroidissement très rapide de type trempe. Finalement, une descente en température à 6 K.min<sup>-1</sup> semble conserver la qualité cristalline. Ceci est cohérent avec ce qui a été observé lors des mesures magnétiques où une vitesse de balayage de 2 K.min<sup>-1</sup> avait endommagé le cristal.

Le monocristal utilisé pour la mesure à température ambiante avait une taille d'environ 250x250x200  $\mu\text{m}^3$  et celui utilisé pour la mesure à basse température avait une taille d'environ 390x220x200  $\mu\text{m}^3$ . Les stratégies de collecte à 300 K et 230 K ont été calculées en système monoclinique et orthorhombique, respectivement. Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes et les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide de la suite SHELX dans l'environnement Olex2<sup>[13]</sup>. Les paramètres expérimentaux des résolutions structurales ainsi que les informations sur la maille cristalline sont résumés dans le **tableau II.4**.

Tableau II.4: Données cristallographiques et indices de résolution structurale des structures à haute et basse température du  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

	Haute température	Basse température
<b>Température (K)</b>	300	230
<b>Formule chimique</b>	$\text{FeN}_6\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Se}_2$	
<b>Masse molaire (<math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math>)</b>	830,47	
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique	Orthorhombique
<b>Groupe d'espace</b>	$P2_1/c$	Pccn
<b>Z groupe d'espace</b>	4	8
<b>Z formule</b>	4	4
<b>Paramètres de maille</b>	$a = 15,7175 (13) \text{ \AA}$ $b = 14,6860 (13) \text{ \AA}$ $c = 16,9957 (13) \text{ \AA}$ $\beta = 93,399 (3)^\circ$	$a = 14,444 (5) \text{ \AA}$ $b = 14,705 (4) \text{ \AA}$ $c = 17,595 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$
<b>Volume de maille (<math>\text{\AA}^3</math>)</b>	3916,2 (6)	3737,2 (17)
<b>Masse volumique (<math>\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math>)</b>	1,409	1,476
<b><math>\mu</math> (<math>\text{mm}^{-1}</math>)</b>	2,281	2,390
<b>Résolution (<math>\text{\AA}</math>)</b>	0,794	0,900
<b>Réflexions collectées</b>	59 160	20 908
<b>Complétude</b>	0,996	0,944
<b>Réflexions uniques</b>	8 154	2 533
<b>Nombre de paramètres affinés</b>	460	231
<b><math>R_{\text{obs}}(R_{\text{all}})</math></b>	0,059	0,047
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,042	0,054
<b><math>wR_{2\text{obs}}(wR_{2\text{all}})</math></b>	0,170	0,149
<b>S</b>	1,03	1,17
<b><math>\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}</math> (<math>\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}</math>)</b>	1,04/-0,35	0,78/-0,87

Une explication des différents paramètres est donnée en **annexe 2**.

D'une manière générale, la résolution atteinte pour ce type de matériau est relativement faible. Ceci est souvent dû à leur faible pouvoir diffractant. La chute de la résolution à basse température est liée à la dégradation du cristal lors de la transition structurale.

#### II-4-1-2 Description générale des structures HS et BS

Le composé [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] cristallise dans le groupe d'espace **monoclinique P2<sub>1</sub>/c** à **température ambiante**. Lors de la transition de spin, l'arrangement cristallin n'est pas conservé puisque le composé adopte une symétrie **orthorhombique** avec le groupe d'espace **Pccn** à **basse température**. La transition de spin est donc accompagnée d'une transition structurale (*figure II.7*). **Cette transition structurale est complètement réversible puisque le composé retrouve la symétrie monoclinique initiale lors du passage BS vers HS.**

L'unité asymétrique correspond à une molécule dans l'état HS alors que dans l'état BS, l'unité asymétrique est constituée d'une demi molécule. L'atome de Fe(II) est sur une position particulière, il se situe sur un axe de symétrie C<sub>2</sub>.

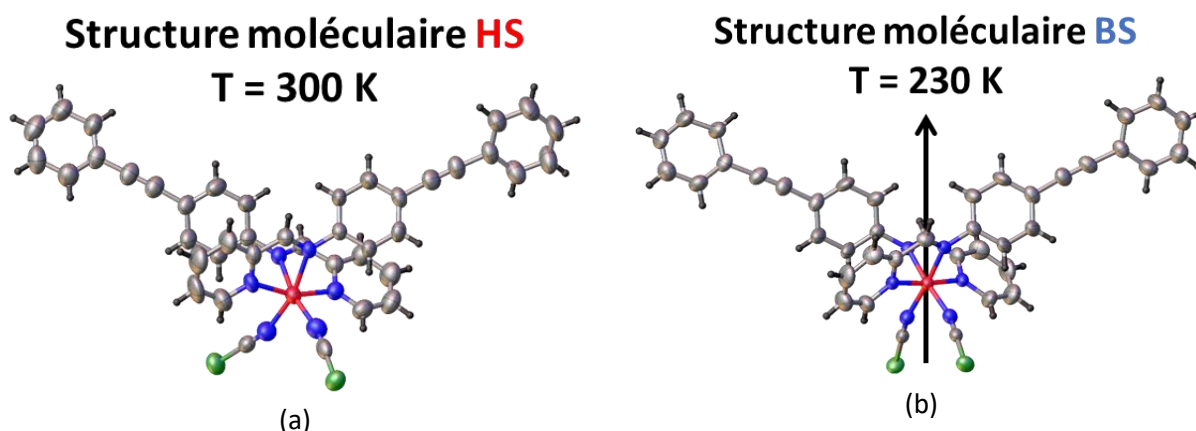


Figure II.7: Structure moléculaire de [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>], provenant de mesures de DRX sur monocristal, (a) à 300 K dans l'état HS et (b) à 230 K dans l'état BS. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés à 50 % de probabilité dans les deux cas.

La majorité des composés mononucléaires à transition de spin adopte des symétries triclinique, monoclinique ou orthorhombique<sup>[14]</sup>. En ce sens, le [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] ne se différencie pas des autres composés. Cependant, en ce qui concerne la littérature sur les transitions structurales dans les composés à transition de spin<sup>[15-19]</sup>, l'augmentation de la symétrie du HS vers le BS semble être une situation très rare car l'abaissement de la température conduit de fait à symétrie inférieure. En effet, l'agitation thermique a pour effet de moyenniser les positions gommant ainsi les dissymétries. A notre connaissance, seuls trois composés ont une symétrie plus élevée à basse température. Le premier est le complexe Fe(TP)<sub>2</sub> qui présente un polymorphe tétragonal métastable avec un groupe d'espace P4<sub>2</sub>/ncm<sup>[20-22]</sup>. Lorsqu'il est chauffé, ce polymorphe présente une transition de spin, abrupte, accompagnée d'une transition structurale vers un groupe d'espace monoclinique P2<sub>1</sub>/c. Le complexe reste ensuite dans cette symétrie sur plusieurs cycles thermiques successifs avec une transition graduelle. Le deuxième est l'analogue au

soufre du complexe étudié, le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] qui présente la même transition structurale que présentée ici. Le troisième complexe est également un composé de la famille [Fe(PM-L)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], le complexe [Fe(PM-TheA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>[23]</sup>. Un polymorphe de symétrie monoclinique P2<sub>1</sub>/c présente une transition abrupte associée à une transition structurale vers une symétrie orthorhombique Pccn, tout comme le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]. Toutefois, lorsque la phase orthorhombique est chauffée, elle subit une transition de spin graduelle vers un état HS de même symétrie. Le groupe d'espace orthorhombique Pccn est ensuite conservé sur plusieurs cycles thermiques successifs, de la même manière que pour le complexe Fe(TP)<sub>2</sub>. **Le [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] se démarque donc encore plus car la transition structurale est complètement réversible.**

Cette transition inhabituelle est identique dans les deux analogues au soufre et au sélénium. Cela signifie qu'il s'agit d'une particularité structurale du [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCX)<sub>2</sub>] et que **la substitution du soufre par le sélénium n'a pas modifié cette caractéristique**. De plus, les deux analogues au soufre et au sélénium sont isostructuraux (**figure II.8**). Le paramètre RMSD (Root Mean Square Deviation), correspond à l'écart quadratique moyen des positions atomiques et ainsi, quantifie les différences entre deux structures moléculaires, à l'état solide. Ici, il met en évidence la similitude des structures moléculaires des deux analogues dans l'état HS (0,057 Å) et dans l'état BS (0,066 Å).

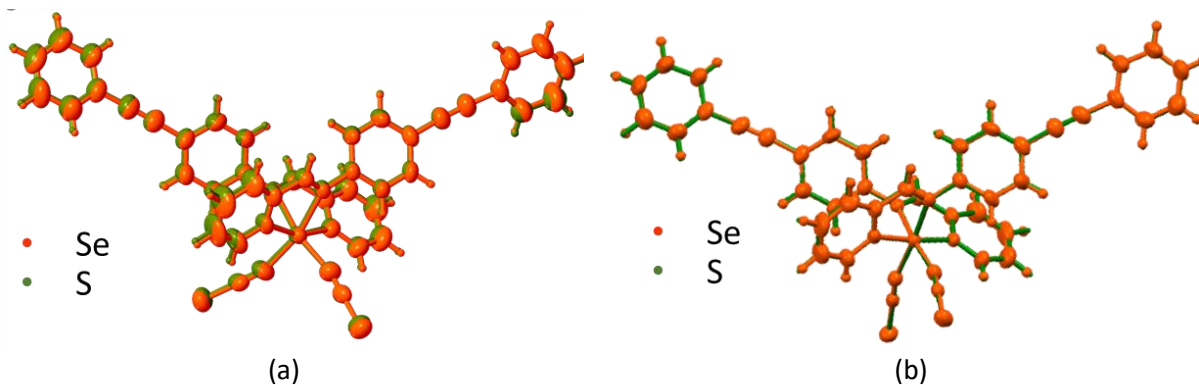


Figure II.8: Superposition des structures moléculaires provenant de mesures DRX sur monocristal entre [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] (orange) et [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (vert), (a) dans l'état HS et (b) dans l'état BS.

#### II-4-1-3 Description aux trois échelles physiques

L'obtention de structure de bonne qualité nous autorise à caractériser les deux états de spin aux différentes échelles physiques – l'échelle de la sphère de coordination, l'échelle de la molécule et l'échelle de l'empilement cristallin<sup>[24]</sup>.

La modification structurale la plus importante lors de la transition de spin concerne, bien sûr, l'octaèdre FeN<sub>6</sub> avec un changement des distances Fe-N et de la distorsion de l'octaèdre. Comme détaillé

dans le premier chapitre, les distances Fe-N sont plus grandes dans l'état HS que dans l'état BS. Les angles N-Fe-N sont aussi affectés par la transition de spin conduisant à une distorsion différente de l'octaèdre. Les distances Fe-N et la distorsion de l'octaèdre sont donc des propriétés structurales permettant de caractériser les deux états de spin<sup>[2,16-18,25]</sup>.

Bien que très variables d'un composé à l'autre, en moyenne, les distances Fe-N sont inférieures à 2,0 Å pour l'état BS et d'environ 2,2 Å pour l'état HS. Par ailleurs, les composés mononucléaires de type [FeL<sub>n</sub>(NCX)<sub>2</sub>], présentent des différences dans les longueurs de liaisons Fe-N. Les liaisons Fe-NCX varient entre 2,013 Å et 2,155 Å alors que les autres sont plus longues, entre 2,120 Å et 2,425 Å<sup>[14]</sup>. Dans le cas présent, **les longueurs moyennes des liaisons Fe-N à 300 K et 230 K (tableau II.5) montrent clairement les deux états de spin** et la différence avec les liaisons Fe-NCSe est aussi observée. Ces distances sont en parfaite adéquation avec celles reportées pour des composés de la même famille<sup>[14]</sup>.

Comme rappelé précédemment, les angles N-Fe-N sont aussi impactés lors de la transition de spin entraînant une modification de la distorsion de l'octaèdre. Il a été démontré expérimentalement<sup>[14]</sup> et théoriquement<sup>[18]</sup> que l'octaèdre est plus régulier dans l'état BS que dans l'état HS. Cette déformation peut être caractérisée par plusieurs paramètres mais seulement deux d'entre eux seront discutés ici. Le premier est le paramètre  $\Sigma$  représentant la somme des écarts à 90° des 12 angles cis N-Fe-N<sup>[14,19]</sup> (**figure II.9.a**). Dans le cas de l'octaèdre idéal,  $\Sigma$  est égal à 0. Plus l'octaèdre est déformé, plus  $\Sigma$  s'éloigne de cette valeur. Habituellement, pour des ligands bidentes, les valeurs de  $\Sigma$  se situent autour de 80-90° pour l'état HS et 50° pour l'état BS. Cette importante variation, de l'ordre de 30%, fait de  $\Sigma$  un paramètre adapté pour caractériser les états de spin. Le deuxième paramètre,  $\Theta$ <sup>[17]</sup>, correspond à la somme des écarts à 60° des angles N-Fe-N dits de « twists » trigonal<sup>[26,27]</sup> qui sont mesurés sur la projection des deux faces triangulaires de l'octaèdre, sur le plan médian contenant l'ion métallique (**figure II.9.b**). Ce paramètre permet de tenir compte de l'ensemble de la géométrie de l'octaèdre. Comme pour  $\Sigma$ , plus  $\Theta$  s'éloigne de 0, plus l'octaèdre est distordu. Par ailleurs, alors que  $\Sigma$  ne dépend que de l'état de spin, le paramètre  $\Theta$  est influencé par l'empilement cristallin et varie avec la température et de fait, est lié aux caractéristiques de transition de spin (effet LIESST). **Les valeurs des paramètres  $\Sigma$  et  $\Theta$ , sont en accord avec celles reportées dans la littérature pour la même famille de composé<sup>[17,28]</sup> et caractérisent bien les deux états de spin.**



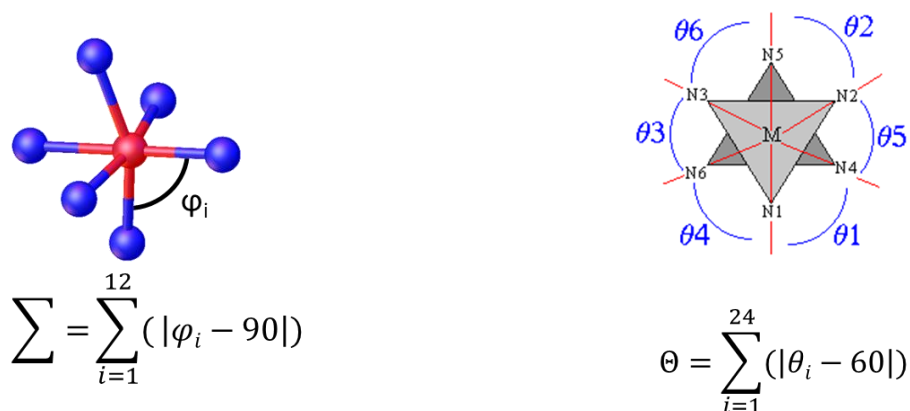


Figure II.9: Représentation des angles  $\varphi_i$  et  $\theta_i$  pour calculer les paramètres de distorsions de l'octaèdre, (a)  $\Sigma$  et (b)  $\Theta$ .

L'évolution des distances Fe-N ainsi que des angles N-Fe-N entre l'état HS et l'état BS entraîne une variation du volume du polyèdre de coordination. Il a été montré que ce volume, noté  $V_p$ , est de l'ordre de  $10 \text{ \AA}^3$  pour l'état BS et de  $13 \text{ \AA}^3$  pour l'état HS<sup>[28]</sup>. Cette variation correspond à une diminution de l'ordre de 25% du volume de la sphère de coordination<sup>[14]</sup>. Ici, **les volumes respectifs de la sphère de coordination ainsi que la variation associée à la transition de spin, d'environ 23%, confirment sans ambiguïté les deux états de spin (tableau II.5).**

Tableau II.5: Valeurs caractéristiques de la géométrie de l'octaèdre de coordination  $\text{FeN}_6$  dans les deux états de spin. NCSe pour N1 et N4, Py pour N2 et N5 et PM pour N3 et N6. Les structures moléculaires dans les états HS et BS avec les numéros des atomes correspondant sont données en annexe 3.

	HS T = 300 K	BS T = 230 K
$\langle d_{\text{Fe-N}(\text{NCSe})} \rangle$ (Å)	2,063(5)	1,947(7)
$\langle d_{\text{Fe-N}(\text{PM})} \rangle$ (Å)	2,164 (4)	1,976(6)
$\langle d_{\text{Fe-N}(\text{PeA})} \rangle$ (Å)	2,231(4)	1,977(5)
$V_p$ (Å <sup>3</sup> )	12,88 (2)	9,99(2)
$\Sigma$ (°)	80(2)	60(4)
$\Theta$ (°)	213(4)	168(8)

La caractérisation des deux états de spin à l'échelle de la structure moléculaire peut être faite avec le paramètre RMSD, ici égal à  $0,462 \text{ \AA}$  entre l'état HS et l'état BS. **Cette valeur traduit clairement une modification structurale à l'échelle de la molécule, lors de la transition de spin.** La superposition des deux structures moléculaires révèle les différences (*figure II.10*). La plus importante, correspondant à **un écart maximal de  $2,232 \text{ \AA}$  se situe au niveau des branches NCSe.** Les RMSD et les écarts maximums entre l'état

HS et BS, de composés de la même famille sont donnés à titre de comparaison dans le **tableau II.6**. Le RMSD et l'écart maximal obtenu pour le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  sont comparables à ceux des composés de la même famille. Cependant, nous pouvons noter des écarts significatifs. En effet, il semble que plus la transition est abrupte, plus ces paramètres sont élevés.

Tableau II.6: Paramètre RMSD et écart maximal entre l'état HS et BS pour certains composés de la famille  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$

	Type de transition	RMSD (Å)	Ecart maximal (Å)
$[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$	Abrupte Large hystérèse	0,462	2,262
$[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$	Abrupte Large hystérèse	0,462	2,109
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I	Abrupte Faible hystérèse	0,434	1,175
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase II	Graduelle	0,206	0,544
$[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ <sup>[29]</sup>	Graduelle	0,202	0,441

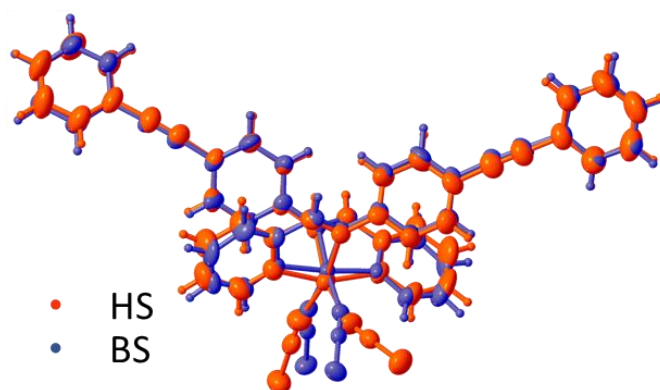


Figure II.10: Superposition des structures moléculaires comparant les positions atomiques entre les états HS (rouge) et BS (bleu) dans  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$

L'effet de la transition structurale associée au changement d'état de spin est directement visible sur l'empilement cristallin (**figure II.11**). Dans l'état HS, phase monoclinique  $P2_1/c$ , les atomes de Fe(II) ne sont pas alignés suivant l'axe c, alors qu'ils le sont dans la phase BS, orthorhombique  $Pccn$ .

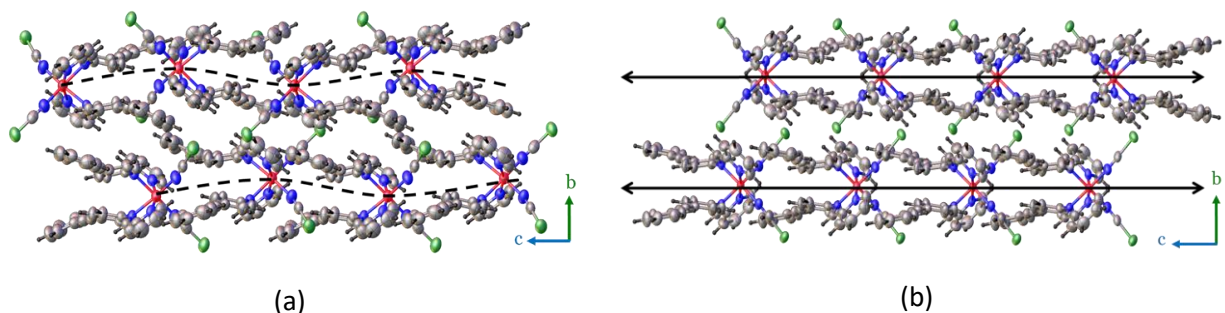


Figure II.11: Alignement des atomes de Fe(II) visible sur la projection suivant le plan (100) de la structure du  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  (a) dans la phase HS et (b) dans la phase BS.

**La cohésion des solides moléculaires est assurée par des interactions intermoléculaires**<sup>[16]</sup>. Parmi ces interactions intermoléculaires, les liaisons hydrogène jouent un rôle primordial sur les caractéristiques de transition de spin<sup>[1,9-12,14,18-28]</sup>. Bien que correspondant au domaine des interactions faibles, il n'y a pas de contradiction avec l'observation du phénomène d'hystérèse. Certains matériaux mononucléaires sont même connus pour présenter une forte hystérèse, supérieure à 30 K<sup>[15,25,39-41]</sup>. C'est pourquoi, **la compréhension des propriétés structurales à l'échelle de l'empilement cristallin est cruciale pour l'appréhension des caractéristiques de transition de spin**. Le calcul des surfaces d'Hirshfeld associé à la visualisation des « fingerprints » fournit une vue globale des interactions intermoléculaires<sup>[42,43]</sup>.

La surface d'Hirshfeld est une enveloppe à l'intérieur de laquelle 50% de la densité électronique provient de la molécule et à l'extérieur de laquelle 50% de la densité électronique provient des molécules voisines. Cette surface est calculée à partir des structures cristallines. Les **figures II.12.a** et **b** montrent une représentation de la grandeur  $d_{\text{norm}}$  dans l'état HS et BS, projeté sur la surface de Hirshfeld avec  $d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}}$ ,  $r_i^{\text{vdW}}$  et  $r_e^{\text{vdW}}$  étant le rayon de Van der Waals des atomes à l'intérieur et l'extérieur de la surface d'Hirshfeld, respectivement. Chaque point de la surface peut être associé à deux distances représentant respectivement les distances avec un atome à l'intérieur de la surface ( $d_i$ ) et à l'extérieur de la surface ( $d_e$ ). D'après la définition,  $d_{\text{norm}}$  devient négatif pour des distances entre deux atomes, inférieures à la somme des rayons de Van der Waals.

Cette représentation est associée à un code couleur : rouge pour un  $d_{\text{norm}}$  négatif, blanc pour un  $d_{\text{norm}}$  égal à zéro et bleu pour un  $d_{\text{norm}}$  positif. Ainsi, les interactions intermoléculaires sont mieux identifiées (les points rouges) et quantifiées.

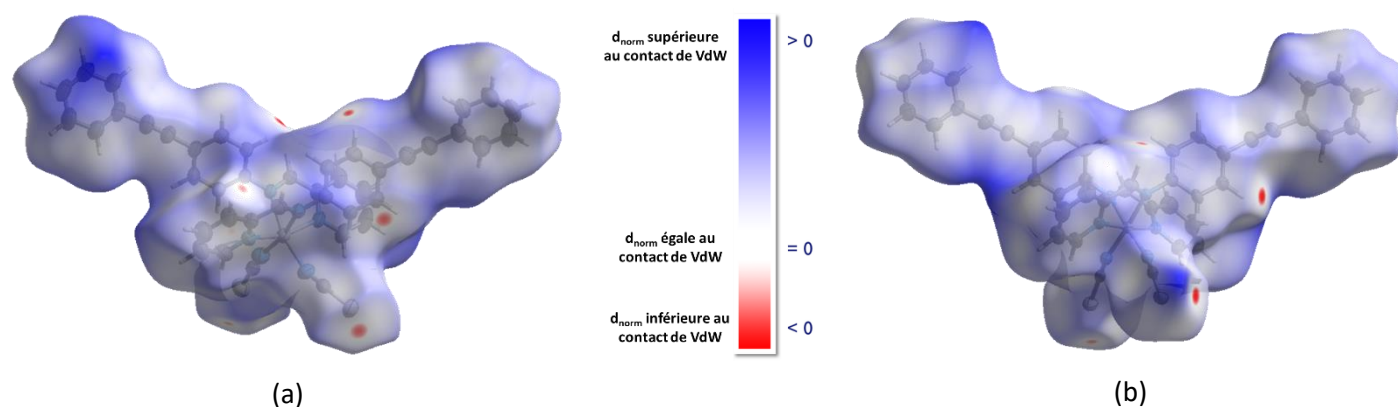


Figure II.12: Représentation de  $d_{norm}$  projeté sur la surface d'Hirshfeld (a) dans l'état HS et (b) dans l'état BS. Les points rouges correspondent aux interactions intermoléculaires.

Bien que globalement similaires, les surfaces d'Hirshfeld sont différentes dans l'état HS et dans l'état BS. **Les interactions intermoléculaires ne sont pas situées aux mêmes endroits.** Néanmoins, dans les deux cas **les atomes de sélénium semblent être impliqués dans des interactions intermoléculaires relativement fortes.**

L'ensemble des couples ( $d_e/d_i$ ) ainsi obtenus constituent des diagrammes 2D, appelés « fingerprints », représentant l'ensemble des interactions intermoléculaires. Ces « fingerprints » ont été déterminés à partir des surfaces d'Hirshfeld et sont représentés sur les **figure II.13 et 14**. Les interactions intermoléculaires de différente nature correspondent donc à des zones différentes sur les diagrammes obtenus. Les couples ( $d_e/d_i$ ) les plus faibles dans une zone déterminée correspondent donc aux interactions les plus « fortes » pour une catégorie et conduisent à l'apparition de pointes sur les « fingerprints ». Les principales interactions sont ainsi facilement identifiables. Comme des interactions de même nature conduisent à des couples ( $d_e/d_i$ ) similaires, deux structures présentant des interactions similaires conduiront à des « fingerprints » semblables. Un simple coup d'œil à ces diagrammes permet donc d'identifier rapidement des différences d'interactions intermoléculaires entre deux structures cristallines. Les principales interactions intermoléculaires concernant [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] dans l'état HS et BS sont listées dans le **tableau II.6**.

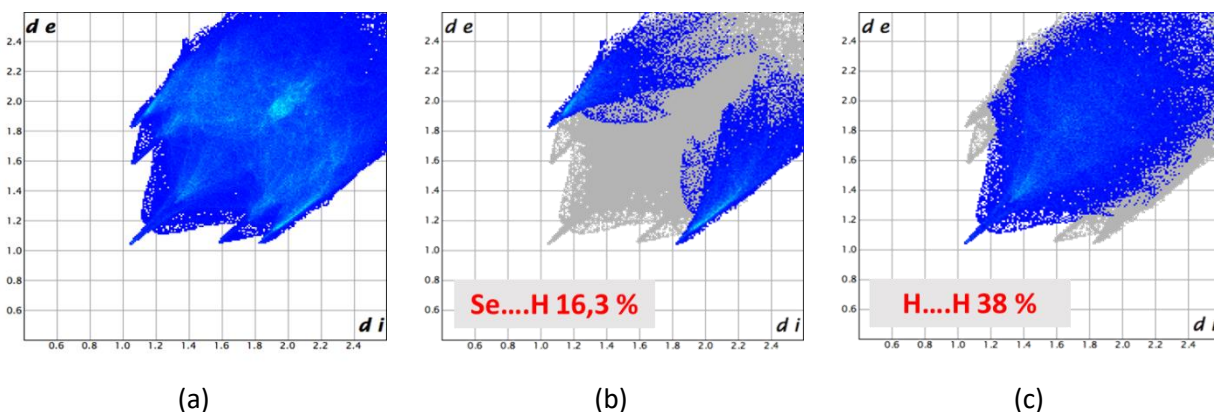


Figure II.13 : « Fingerprints » du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal, de (a) l'ensemble des interactions intermoléculaires, (b) des interactions Se...H et (c) des interactions H...H, dans l'empilement cristallin. Les pourcentages représentent la proportion de la contribution des interactions choisies à la surface d'Hirshfeld totale. Les zones en bleues représentent les interactions discutées.

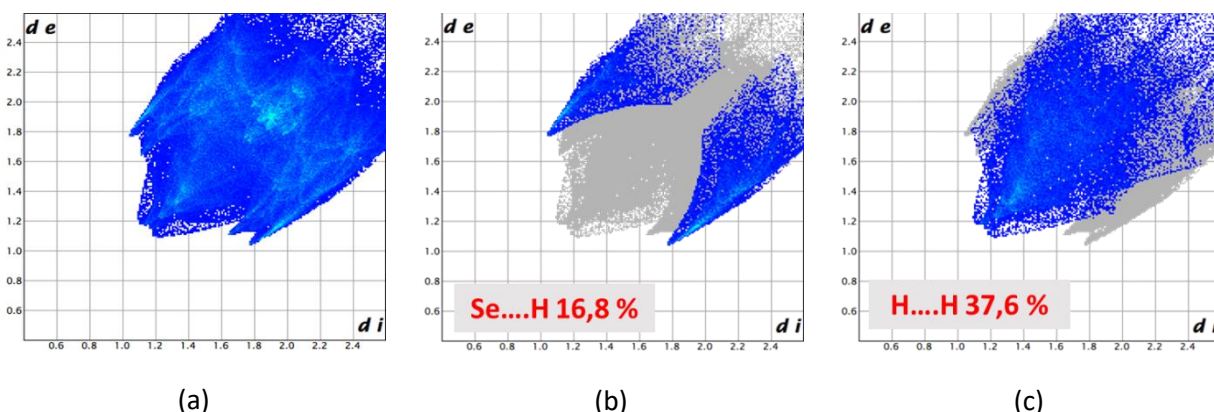


Figure II.14 : « Fingerprints » du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état BS, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal, de (a) l'ensemble des interactions intermoléculaires, (b) des interactions Se...H et (c) des interactions H...H, dans l'empilement cristallin. Les pourcentages représentent la proportion de la contribution des interactions choisies à la surface d'Hirshfeld totale. Les zones bleues représentent les interactions discutées.

Tableau II.6: Distances interatomiques (Å) ayant un  $d_{\text{norm}}$  inférieure au contact de VdW, correspondant aux interactions intermoléculaires présentes dans les deux états de spin, 300 K et 230 K.

	HS (300 K)	BS (230 K)	
Se2...H25-C25	3,017	Se1...H9-C9	2,918
Se2...H5-C5	3,064	Se1...H7-C7	3,038
Se1...H9-C9	3,198	C1...H18-C18	2,884
C1...H33-C33	2,782	H11...H2	2,483
C36...C5	3,379(8)		
H11...H23	2,354		

Les **figures II.13** et **14** confirment que les interactions intermoléculaires présentes dans le [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] sont principalement formées à travers des atomes d'hydrogène. Les interactions Se...H semblent jouer un rôle significatif (les tâches rouges les plus intenses sur les surfaces de Hirshfeld), tout comme les interactions S...H dans le [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>[1,2,7,14,36]</sup>. La topologie des interactions intermoléculaires apparaît semblable dans les états HS et BS et la proportion des interactions Se...H et H...H ne varie que très peu. Néanmoins, les interactions intermoléculaires sont différentes. Seules les interactions Se1...H9-C9 et les interactions H11...H23 (HS) et H11...H2(BS) impliquent les mêmes atomes alors que les autres interactions intermoléculaires impliquent des atomes différents entre l'état HS et l'état BS.

**Une interaction intermoléculaire H...H significative est mise en évidence dans l'état HS par rapport à l'état BS** (pointe dans les « fingerprints » correspondant à un couple (d<sub>e</sub>/d<sub>i</sub>) légèrement supérieur à (1,0 Å/1,0 Å)). Alors que les distances de toutes les interactions intermoléculaires ont diminué entre l'état HS et BS, celle-ci a augmenté. Ceci se caractérise par une diminution de l'intensité du rouge sur la surface de Hirshfeld et la disparition de la pointe sur les « fingerprints » de l'état BS. Il semble que dans certains cas, ces interactions H...H peuvent aider à stabiliser la structure moléculaire<sup>[44-48]</sup>. Peter Wood et col ont étudié l'effet de la compression sur des cristaux moléculaires. Il s'avère que la compression favorise l'apparition de ce type d'interactions<sup>[42,49]</sup>. Cependant, si la distance H...H est inférieure à 2,5 Å, la composante répulsive de l'interaction H...H augmente jusqu'à une distance de 1,7 Å. Au-delà de cette distance, un nombre important de composés subissent une transition de phase<sup>[50]</sup>. Dans le cas ici présent, les interactions H...H ont une distance légèrement inférieure à 2,5 Å et donc l'interaction semble être légèrement répulsive. **Cette caractéristique structurale est probablement liée à la transition de phase inhabituelle montrée par ce composé.** Des calculs sur les énergies des interactions intermoléculaires sont en cours, en collaboration avec l'équipe du professeur Simon Parsons de l'université d'Edimbourg.

D'autre part, la similitude des « fingerprints » obtenus avec ceux de l'analogue au soufre (**figure II.15** et **16**), aussi bien dans l'état HS que dans l'état BS, montre clairement que **la substitution n'a pas affecté la topologie du réseau d'interactions intermoléculaires**. Ceci va dans le sens de la conservation de la largeur d'hystérèse.

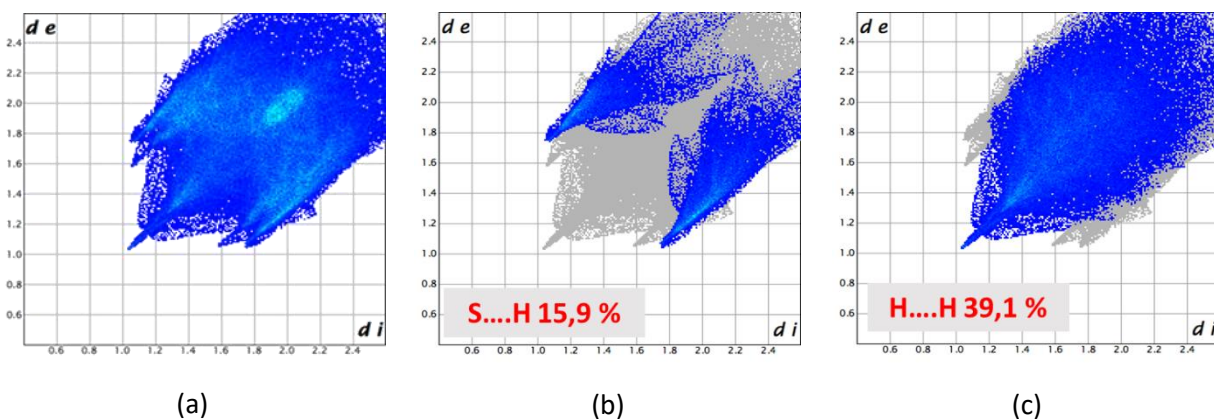


Figure II.15: « Fingerprints » du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal, de (a) l'ensemble des interactions intermoléculaires, (b) des interactions  $\text{Se}\dots\text{H}$  et (c) des interactions  $\text{H}\dots\text{H}$ , dans l'empilement cristallin.

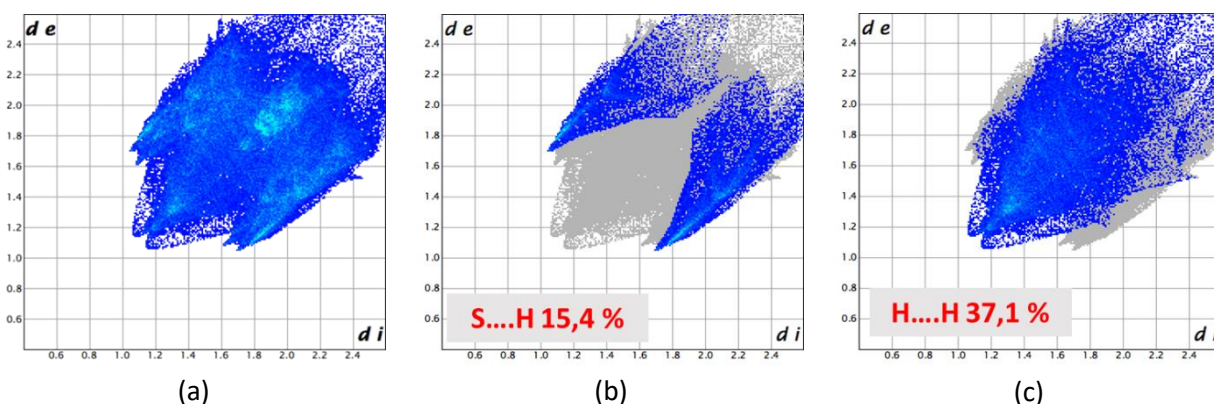


Figure II.16: « Fingerprints » du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  dans l'état BS, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal, de (a) l'ensemble des interactions intermoléculaires, (b) des interactions  $\text{Se}\dots\text{H}$  et (c) des interactions  $\text{H}\dots\text{H}$ , dans l'empilement cristallin.

#### II-4-2 Sur poudre

Les poudres synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre. Notons que, cette famille de composés est connue pour présenter du polymorphisme. Par exemple, le  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  de symétrie orthorhombique Pccn, présentant une transition très abrupte, sans transition structurale avec une hystérèse étroite possède un polymorphe de symétrie monoclinique avec une transition graduelle<sup>[51]</sup>. L'étude structurale sur poudre permet de vérifier l'isostructuralité des poudres avec les monocristaux. Bien qu'à ce jour aucun polymorphe du  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ , l'analogue au soufre, ne soit connu, il faut s'assurer de caractériser le même polymorphe, lorsque les mesures magnétiques sont faites sur poudre<sup>[52]</sup>.

Deux échantillons de poudre ont été étudiés un dans l'état HS et un dans l'état BS, à température ambiante. Comme le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  présente une large hystérèse autour de la température

ambiante, l'état BS peut exister à température ambiante. Il est obtenu soit en refroidissant la poudre à 100 K avant de revenir à température ambiante, soit après application d'une pression. Un protocole expérimental avec une optimisation des paramètres de mesure est donné en **annexe 4**.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes a été fait à l'aide du logiciel Jana 2006<sup>[53]</sup> en utilisant la méthode des paramètres fondamentaux pour tenir compte de l'élargissement instrumental et avec le programme FullProf<sup>[54]</sup> en utilisant un fichier de résolution instrumentale basé sur le standard NIST LaB<sub>6</sub>. Les deux méthodes d'affinement (décrites plus en détails dans l'**annexe 5**) donnent des résultats très proches voire identiques. Ceux-ci sont présentés dans la **figure II.17** pour l'état HS et l'état BS.

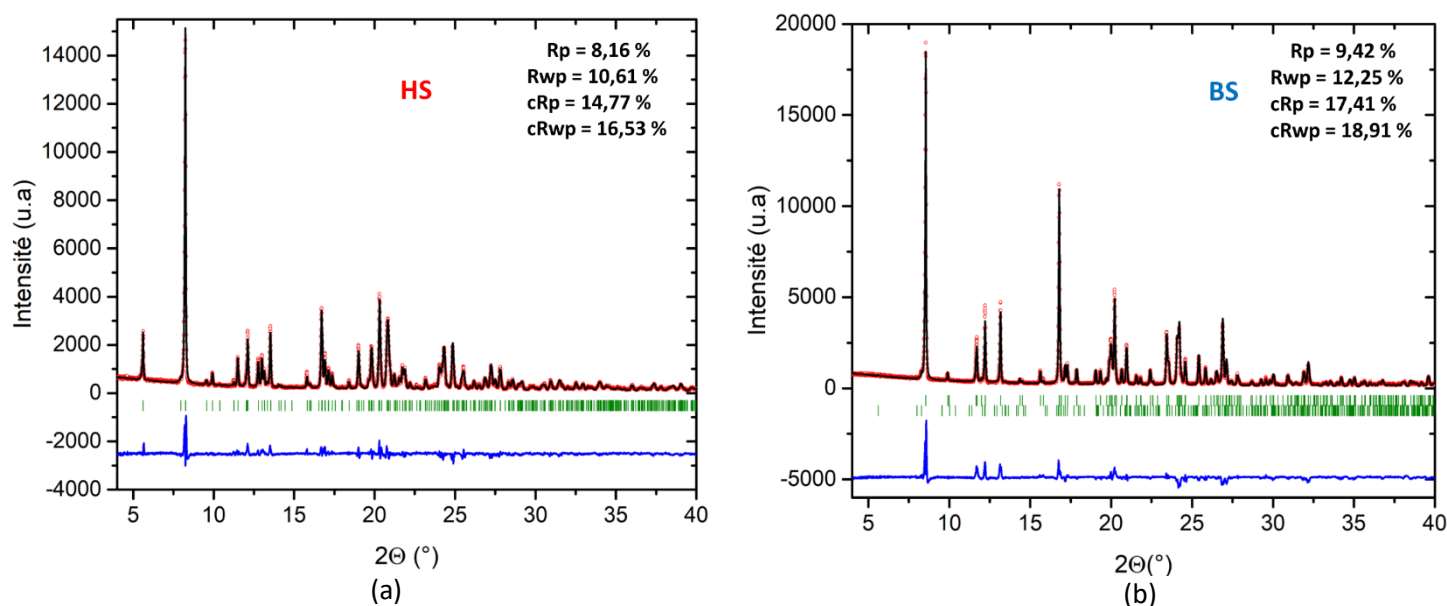


Figure II.17: Diffractogrammes expérimentaux (cercles rouges), calculés (ligne noire) et différence (ligne bleue) pour le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] dans les états (a) HS et (b) BS avec en traits verts les positions des pics de Bragg.

**L'analyse des diffractogrammes par un affinement Rietveld montre l'isostructuralité entre les poudres et les monocristaux.** En effet, les diffractogrammes sont parfaitement affinés à partir des structures cristallines issues des monocristaux. Les paramètres de maille obtenus par l'affinement des poudres sont identiques à ceux mesurés sur monocristaux. Par ailleurs, **la transition structurale est aussi confirmée sur poudre**, avec le passage d'une phase monoclinique HS à une phase orthorhombique Pccn BS.

Notons la présence d'un léger résidu HS, qui a pu être quantifié à environ 2 % dans le diffractogramme présenté en **figure II.17.b**, correspondant à l'état BS. Ceci est en accord avec les mesures magnétiques qui montraient un résidu autour de 3,7 % à basse température.



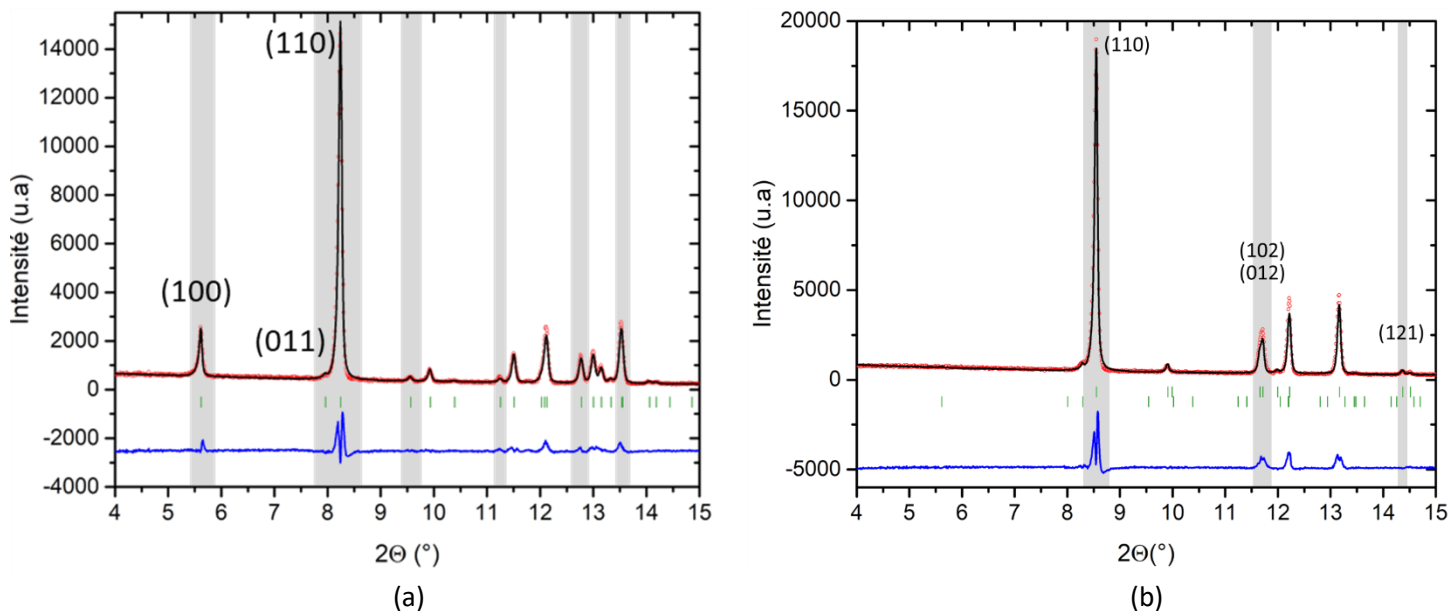


Figure II.18 : Pics de Bragg caractéristiques des phases (a) HS et (b) BS mis en évidence par les zones grisées.

Bien qu'à première vue les diffractogrammes semblent similaires, **il est possible d'identifier des pics de Bragg caractéristiques pour chaque phase**, notamment le pic de Bragg (100) pour la phase HS et les pics de Bragg (110) pour les phases HS et BS (**figure II.18**). **Il est donc possible d'identifier sans ambiguïté et de quantifier précisément les deux phases**, cela sera fort utile dans la suite de ce travail.

### II-5- Transition structurale

Généralement, la symétrie est plus élevée à haute température qu'à basse température. Cependant, ce n'est pas le cas pour le [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] qui présente une transition structurale inhabituelle, vers une symétrie plus élevée à basse température, décrite précédemment. A ce jour, ce composé et son analogue au soufre font partie des rares composés à transition de spin à présenter ce type de transition structurale<sup>[15]</sup>. Une des hypothèses pour expliquer cette transition pouvait être que l'une des deux phases est en réalité métastable. Un phénomène de phase réentrante pourrait alors être observé. La phase orthorhombique pourrait transiter, à plus basse température vers une phase moins symétrique ou la phase monoclinique pourrait transiter à plus haute température vers une phase plus symétrique. Afin de tester cette hypothèse et donc de chercher d'éventuelles transitions structurales à plus basse ou plus haute température, des analyses thermiques ont été effectuées ; une mesure de chaleur spécifique à basse température et une mesure de calorimétrie différentielle à balayage à haute température.

### II-5-1 Basse température

La mesure de chaleur spécifique a été effectuée sur une pastille du composé [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]. La pastille, de diamètre 5 mm et 11, 811 mg, a été préparée avec une pastilleuse en appliquant une force de 2 tonnes pendant 2 min environ. La pastille n'a pas été mesurée en diffraction ou en magnétisme avant la mesure de chaleur spécifique mais il est très probable que l'application d'une telle pression ait fait transiter le composé dans l'état BS et donc vers la phase orthorhombique. Ceci n'est pas un problème étant donné que nous cherchons une transition à plus basse température, après la phase orthorhombique. Cela, au passage, annonce l'intérêt d'exercer une pression sur ce composé (cf chapitre V). La pastille a été collée sur le porte échantillon et un point a été mesuré tous les 2 K jusqu'à 100 K, le comportement étant connu jusque-là, puis un point a été mesuré tous les kelvins jusqu'à 2 K. Le résultat de la mesure représentant la capacité calorifique en fonction de la température est montré en **figure II.19**.

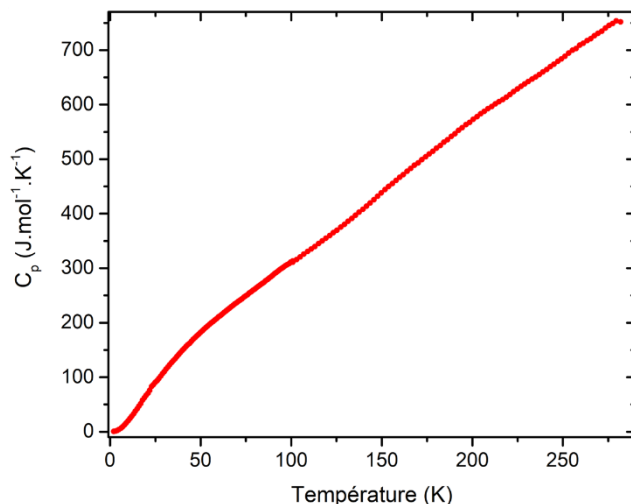


Figure II.19: Capacité calorifique en fonction de la température mesurée sur une pastille du complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] dans un PPMS.

La courbe  $C_p$  vs T ne montre **aucun phénomène aussi bien autour de 266 K qu'en dessous de 100 K**. L'absence de transition autour de 266 K confirme que la préparation de la pastille a fait transiter le composé de l'état HS vers l'état BS (monoclinique à orthorhombique). Mais l'information la plus importante est qu'aucune transition structurale n'est visible en deçà de 100 K. Seule une mesure de diffraction des rayons X sur monocristal à 10 K permettrait de s'assurer de l'absence de transition structurale. Notons que pour l'analogue au soufre, [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], une structure cristalline, non publiée, a été résolue à 30 K. A cette température, le groupe d'espace est toujours orthorhombique Pccn.

## II-5-2 Haute température

A haute température, une mesure de calorimétrie différentielle à balayage a été réalisée. La mesure de calorimétrie a été faite dans une capsule en aluminium avec 7,98 mg de poudre. La capsule sertie a été pesée avant et après la mesure pour vérifier qu'il y n'ait pas eu une perte de masse. La mesure a été menée entre 313 et 453 K avec une vitesse de balayage en température de 5 K.min<sup>-1</sup>. Le résultat de la mesure est présenté dans la **figure II.20**.

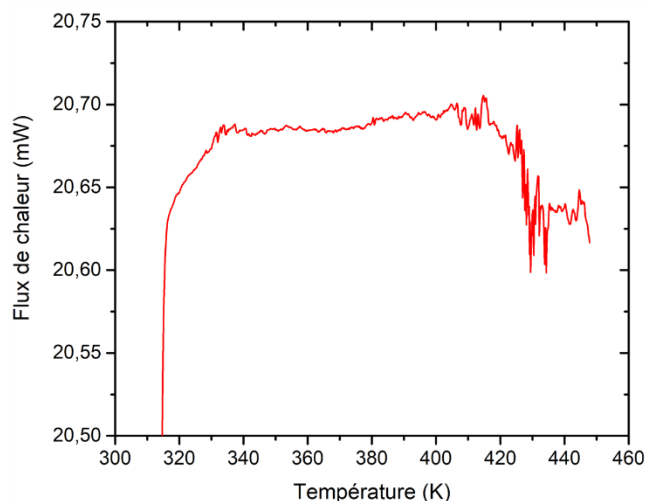


Figure II.20: Mesure de calorimétrie différentielle à balayage montrant le flux de chaleur en fonction de la température pour le [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>].

La **figure II.20** ne présente aucun pic caractéristique d'une transition. Cette mesure montre qu'**aucun phénomène n'est observé entre 313 et 400 K**. Les fluctuations visibles à partir de 400 K sont dues à la dégradation du composé. Ici aussi, une mesure par diffraction des rayons X sur monocristal, avant la dégradation, autour de 410 K permettrait de trancher sur la présence ou non d'une transition structurale.

## II-6- Conclusions

Dans ce deuxième chapitre nous avons montré la synthèse et la caractérisation d'un nouveau composé, le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>], **sous forme de poudre et de monocristaux**. Les caractérisations magnétiques montrent que la substitution du soufre par le sélénium a augmenté les températures de transition tout en conservant la largeur d'hystérèse. En effet, **le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] présente une large hystérèse de 41 K centrée autour de la température ambiante**. Ces caractéristiques, longtemps recherchées, montrent que cet objectif est réalisable pour des composés moléculaires et font de ce composé un candidat idéal pour étudier une transition de spin dans des conditions quotidiennes de température. D'autre part, une transition de spin à température ambiante laisse présager une transition de spin à une relativement faible pression. Cet aspect sera abordé au chapitre V.

L'étude structurale sur monocristal révèle que la substitution n'a pas induit une modification des propriétés structurales. Les analogues au soufre et au sélénium sont isostructuraux. Les structures moléculaires ainsi que l'empilement cristallin sont similaires et les deux composés présentent une transition structurale inhabituelle à la transition de spin. A ce jour, cette transition de phase reste inexpiquée même s'il est suspecté qu'une interaction intermoléculaire H...H soit en lien avec celle-ci. Les calculs en cours sur les énergies des interactions intermoléculaires pourront peut-être apporter une réponse.

La caractérisation structurale sur poudre a montré l'isostructuralité avec les monocristaux et confirmé la transition de phase. Néanmoins des différences ont été observées entre la poudre et le monocristal. En effet, les températures de transition et largeur d'hystérèse observées lors des mesures magnétiques ne sont pas les mêmes. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur poudre a mis en évidence un résidu HS quantifiable, en accord avec les mesures magnétiques, ce que ne permet pas la diffraction des rayons X sur monocristal.

**Les deux états de spin sont parfaitement caractérisés aux trois premières échelles physiques ; sphère de coordination, molécule et empilement cristallin.** De plus, une transition structurale est associée à la transition de spin. Le complexe obtenu [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>], se révèle **un candidat idéal pour étudier les relations structure-propriétés aux échelles physiques supérieures ; cristallites, particules et cristal**. Ceci est l'objet du chapitre suivant avec une caractérisation complète, sur poudre et sur monocristal de l'hystérèse et une étude des relations structure-propriétés à l'échelle microstructurale.

## Bibliographie du chapitre II

- [1] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10861–10862.
- [2] P. Guionneau, J.-F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. E. Goeta, J. a. K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 985–994.
- [3] J. F. Létard, M. Kollmansberger, C. Carbonera, M. Marchivie, P. Guionneau, *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 1155–1165.
- [4] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gutlich, J. F. Letard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 545–553.
- [5] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142–2160.
- [6] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gütlich, in *Top. Curr. Chem.*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2004**, pp. 23–64.
- [7] N. Paradis, F. Le Gac, P. Guionneau, A. Largeteau, D. Yufit, P. Rosa, J.-F. Létard, G. Chastanet, *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 15.
- [8] L. Capes, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. - A Eur. J.* **2000**, *6*, 2246–55.
- [9] S. Zheng, M. A. Siegler, O. Roubeau, S. Bonnet, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 13162–13173.
- [10] A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3167–3174.
- [11] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184–1188.
- [12] E. Tailleur, M. Marchivie, N. Daro, G. Chastanet, P. Guionneau, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4763–4766.
- [13] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [14] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [FeIIIn(NCS)<sub>2</sub>] Complexes*, **2004**.
- [15] M. Shatruk, H. Phan, B. A. Chrisostomo, A. Suleimenova, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 62–73.
- [16] P. Guionneau, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 382–93.
- [17] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2005**, *61*, 25–28.
- [18] S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6795–6802.
- [19] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119–42.
- [20] Z. H. Ni, G. L. Li, R. Ma, J. Nie, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2011**, *67*, 2–7.
- [21] L. Salmon, G. Molnár, S. Cobo, P. Oulié, M. Etienne, T. Mahfoud, P. Demont, A. Eguchi, H.

- Watanabe, K. Tanaka, et al., *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1283–1289.
- [22] F. Grandjean, G. J. Long, J. D. Holcomb, B. B. Hutchinson, L. Ohlhausen, P. Neill, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4406–4414.
- [23] M. Marchivie, Approche Structurale Du Phénomène de Transition de Spin Par Diffraction Des Rayons X Sous Contraintes (T, P, Hv), Université de Bordeaux, **2003**.
- [24] E. Collet, P. Guionneau, *Comptes Rendus Chim.* **2018**, DOI 10.1016/j.crci.2018.02.003.
- [25] M. A. Halcrow, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1178–1188.
- [26] J. K. McCusker, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2100–2112.
- [27] M. G. B. Drew, C. J. Harding, V. Mckee, G. G. Morgan, J. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1035–1038.
- [28] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2546–2551.
- [29] S. Lakhroufi, M. H. Lemée-Cailleau, G. Chastanet, P. Rosa, N. Daro, P. Guionneau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 28307–28315.
- [30] C. Lochenie, W. Bauer, A. P. Railliet, S. Schlamp, Y. Garcia, B. Weber, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11563–11572.
- [31] I. Nemeč, R. Herchel, Z. Trávníček, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 4474–4484.
- [32] L. J. K. Cook, R. Kulmaczewski, O. Cespedes, M. A. Halcrow, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 1789–1799.
- [33] E. Milin, B. Benaicha, F. El Hajj, V. Patinec, S. Triki, M. Marchivie, C. J. Gómez-García, S. Pillet, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 5282.
- [34] B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 10098–10101.
- [35] S. Floquet, M.-L. Boillot, E. Rivière, F. Varret, K. Boukheddaden, D. Morineau, P. Négrier, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 341.
- [36] P. Guionneau, F. Le Gac, S. Lakhroufi, A. Kaiba, D. Chasseau, J.-F. Létard, P. Négrier, D. Mondieig, J. a K. Howard, J.-M. Léger, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 326211.
- [37] B. Weber, W. Bauer, T. Pfaffeneder, M. M. Dîrtu, A. D. Naik, A. Rotaru, Y. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3193–3206.
- [38] S. Schlamp, B. Weber, A. D. Naik, Y. Garcia, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7152.
- [39] S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2880–2892.
- [40] S. Hayami, T. Kawahara, G. Juhasz, K. Kawamura, K. Uehashi, O. Sato, Y. Maeda, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2003**, *255*, 443–447.
- [41] G. A. Craig, J. Sánchezcosta, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 3120–3127.
- [42] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19–32.

- [43] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378–392.
- [44] C. F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T. H. Tang, R. F. W. Bader, *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 1940–1951.
- [45] J. Poater, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 2889–2895.
- [46] J. Hernández-Trujillo, C. F. Matta, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 849–857.
- [47] K. Eskandari, C. Van Alsenoy, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1883–1889.
- [48] N. K. V. Monteiro, C. L. Firme, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1730–1740.
- [49] N. Casati, P. Macchi, A. Sironi, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 4446–4457.
- [50] P. A. Wood, J. J. McKinnon, S. Parsons, E. Pidcock, M. A. Spackman, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 368–376.
- [51] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. a. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4432–4441.
- [52] J.-F. Létard, S. Montant, P. Guionneau, P. Martin, A. Le Calvez, E. Freysz, D. Chasseau, R. Lapouyade, O. Kahn, *Chem. Commun.* **1997**, *2*, 745–746.
- [53] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.
- [54] J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B Condens. Matter* **1993**, *192*, 55–69.







## Chapitre III : Effets de la nature (poudre, monocristal) et de la taille de l'échantillon sur l'hystérèse thermique

## Table des matières

Chapitre III : Effets de la nature (poudre, monocristal) et de la taille de l'échantillon sur l'hystérèse thermique.....	75
III-A- Influence de la nature de l'échantillon.....	79
III-A-1 Hystérèse thermique sur monocristal.....	80
III-A-1-1 Mécanisme de transition de spin.....	80
III-A-1-2 Suivi des paramètres de maille.....	88
III-A-1-3 Contributions thermique et de transition de spin aux variations volumiques.....	92
III-A-1-3-1 Synthèse et caractérisation du $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .....	92
III-A-1-3-2 Séparation des contributions volumiques.....	98
III-A-2- Hystérèse thermique sur poudre.....	100
III-A-2-1 Suivi de la transition de spin par Diffraction des Rayons X sur Poudre.....	101
III-A-2-1-a Protocole expérimental.....	102
III-A-2-1-b Mécanisme de transition.....	103
III-A-2-1-c Suivi de la transition de spin.....	104
III-A-2-1-d Séparation des contributions volumiques.....	105
III-A-2-2 Suivi de la transition de spin par Calorimétrie Différentielle à Balayage.....	109
III-A-2-3 Comparaison Magnétisme / Diffraction / Calorimétrie.....	112
III-A-3- Conclusion Partielle.....	114
III-B- Les effets de taille.....	116
III-B-1- Généralités sur les effets de tailles.....	117
III-B-2- Comparaison de trois échantillons polycristallins : synthèse et caractérisation.....	118
III-B-2-1 Synthèse.....	118
III-B-2-2 Propriétés magnétiques.....	120
III-B-2-3 Mesures de calorimétrie.....	122
III-B-2-4 Diffraction des Rayons X.....	123
III-B-2-4-1 Suivi de la transition en variation de température.....	123
III-B-2-4-2 Evolution des paramètres de maille des phases HS et BS.....	125
III-B-2-5 Discussion.....	129
III-B-3- Propriétés microstructurales.....	133
III-B-3-1 Caractéristiques microstructurales avant la transition.....	133
III-B-3-2 Taille des particules.....	134
III-B-4- Conclusion Partielle.....	139

III-C Fatigabilité.....	141
III-C-1- Fatigabilité sur monocristal .....	141
III-C-2- Fatigabilité sur poudre.....	144
III-C-3- Conclusion Partielle .....	148
III-D- Conclusions.....	149
Bibliographie du chapitre III .....	151



Dans le chapitre précédent nous avons présenté un nouveau complexe à transition de spin possédant une large hystérèse centrée autour de la température ambiante. Ce dernier a pu être synthétisé à la fois sous forme de poudre cristalline et de monocristaux. Ce composé moléculaire est d'autant plus intéressant que le caractère monocristallin est conservé au cours de la transition de spin. Le premier objectif de ce chapitre est donc de **caractériser l'hystérèse thermique à la fois sur poudre et sur monocristal dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . Quel est le mécanisme de transition de spin ? Comment évoluent les paramètres de maille au cours de la transition ? Quelles sont les contributions à la variation de volume mesurée ? Ces observations sont-elles identiques sur poudre et sur monocristal ?**

Il a récemment été mis en évidence des différences de température de transitions, pour un même composé, dues à l'utilisation de techniques ou de protocole de mesures différents<sup>[1]</sup>. Par ailleurs, au cours du chapitre précédent, des écarts de températures de transition et de largeur d'hystérèse ont été observés entre la poudre et le monocristal et même entre deux monocristaux pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , la technique de mesure étant pourtant identique. **La question est donc de savoir d'où viennent ces disparités ? Sont-elles dues à des techniques et des protocoles de mesures différents ou sont-elles liées à la nature des échantillons, à des effets de taille ? Si tel est le cas, quelles sont les caractéristiques structurales à l'origine de ces observations et à quelle(s) échelle(s) physique(s) se situent-elles ?**

Enfin, la dernière question abordée dans ce chapitre concerne la stabilité de l'hystérèse. **Existe-t-il une évolution du caractère de la transition de spin et de la largeur d'hystérèse sur un certain nombre de cycles ? Une fatigabilité structurale est-elle observée ? dans ce cas est-elle liée à une fatigabilité magnétique ?**

### III-A- Influence de la nature de l'échantillon

Dans cette première partie nous allons **caractériser l'hystérèse thermique sur poudre et sur monocristal. L'évolution des paramètres de maille sera ensuite analysée afin de caractériser l'anisotropie** qui accompagne la transition. Enfin **les différentes contributions volumiques seront identifiées et séparées**. Pour cela, le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  sera exploré par **diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre à température variable**. Par ailleurs, une méthode d'analyse approfondie des diffractogrammes de poudre y sera développée.

### III-A-1 Hystérèse thermique sur monocristal

Le complexe de Fe(II) mononucléaire étudié ici présente une transition de spin abrupte avec une large hystérèse, centrée autour de la température ambiante (cf chapitre II). Par ailleurs, les premières investigations montrent **une importante réorganisation structurale lors de la transition de spin**, d'une maille monoclinique  $P2_1/c$  dans l'état HS à une maille orthorhombique  $Pccn$  dans l'état BS. L'objectif de ce paragraphe est d'obtenir **une description, à l'échelle de la maille cristalline, quasi-continue, tout au long de la transition de spin**. Cette étude sera l'occasion de déterminer **le mécanisme de transition, les directions de contractions thermiques et les différentes contributions volumiques**, thermique et de la transition de spin.

#### III-A-1-1 Mécanisme de transition de spin

Dans la majorité des matériaux à transition de spin présentant une transition structurale, celle-ci ne présente pas de changement de groupe d'espace. Le nombre d'atomes dans la maille, les positions de Wyckoff sont identiques et les paramètres de maille et les positions atomiques sont comparables entre les états HS et BS. La littérature rapporte **trois types de mécanismes de transition de spin (figure III.1)** :

- **Un mécanisme dit « aléatoire »** correspondant à une répartition homogène des entités HS et BS dans l'échantillon<sup>[2-4]</sup>.
- **Un mécanisme en domaine** où toutes les entités d'un même domaine sont dans le même état de spin<sup>[4-9]</sup>.
- **Un mécanisme avec l'apparition d'une phase intermédiaire** où les entités HS et BS sont structuralement ordonnées<sup>[10-13]</sup>.

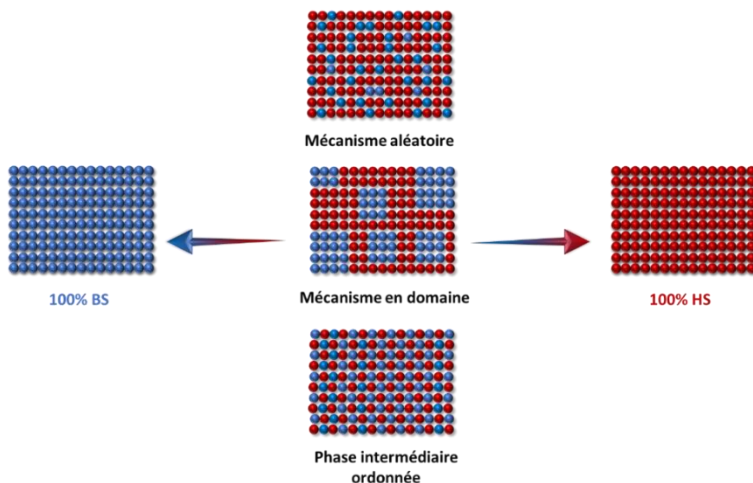


Figure III.1: Représentation schématique des trois mécanismes possibles de transition de spin, en rouge les entités HS et en bleu les entités BS.

La diffraction des rayons X à température variable permet d'identifier facilement ces mécanismes<sup>[5]</sup>. Le **mécanisme aléatoire** est caractérisé par **un élargissement et une évolution continue de la position des pics de Bragg en fonction de la température** (*figure III.2.a et b*). Le **mécanisme de transition en domaine** se manifeste par à **un dédoublement des pics de Bragg** en une composante HS et une composante BS, reflétant la **coexistence des deux phases**. La position des pics de Bragg ne varie que très peu avec la température contrairement à leurs intensités qui évoluent continuellement et proportionnellement en fonction du taux de conversion macroscopique (*figure III.2.c et d*). Enfin, le dernier mécanisme, avec **l'apparition d'une phase intermédiaire**, est révélé par **un changement significatif de l'espace réciproque** avec des pics de Bragg correspondant à une nouvelle phase, où au moins deux entités sont structurellement indépendantes (*figure III.2.e et f*).

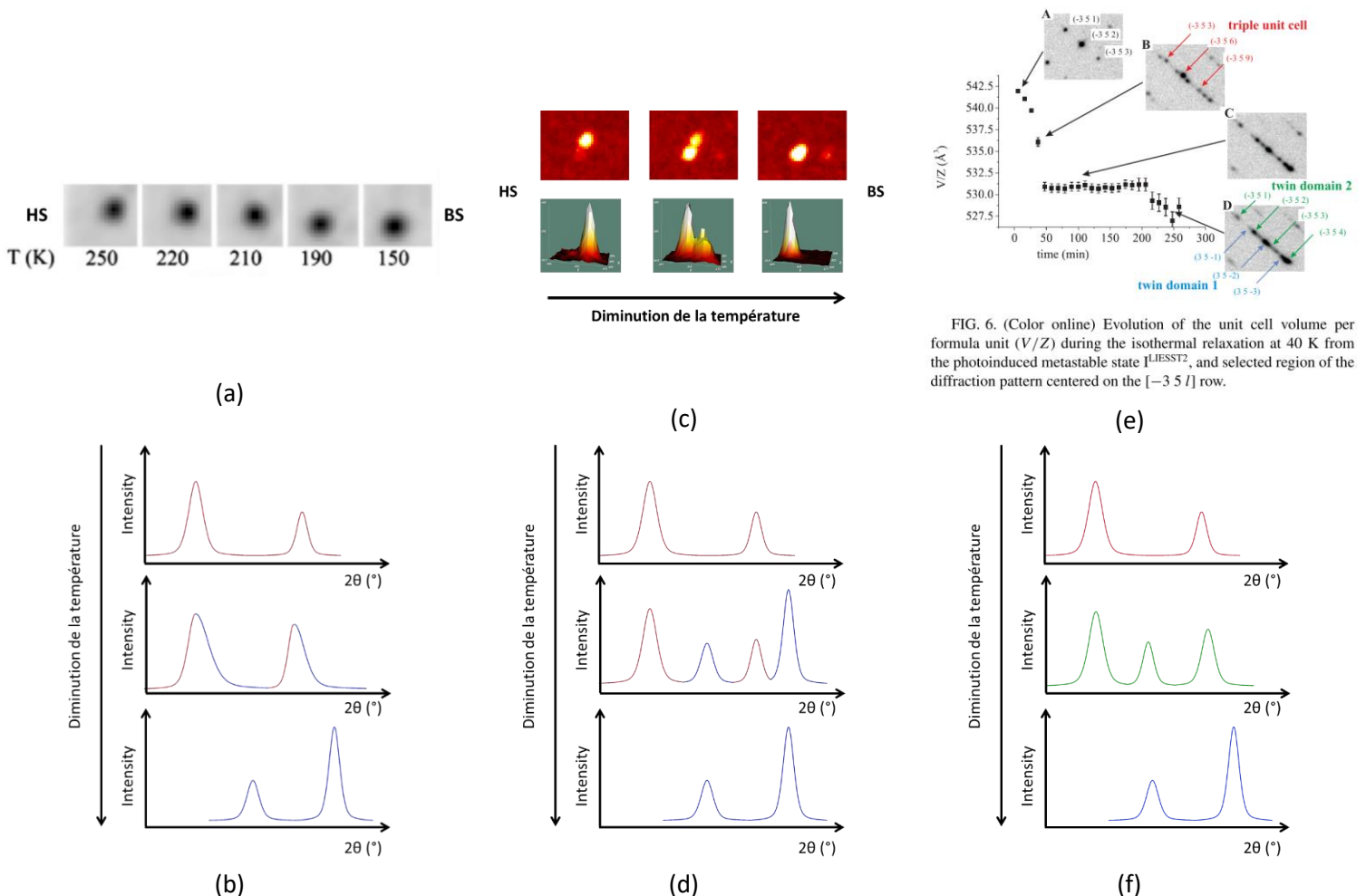


FIG. 6. (Color online) Evolution of the unit cell volume per formula unit ( $V/Z$ ) during the isothermal relaxation at 40 K from the photoinduced metastable state  $I^{LIESST2}$ , and selected region of the diffraction pattern centered on the  $[-3\ 5\ 1]$  row.

Figure III.2: Signature par diffraction des rayons X d'un mécanisme aléatoire avec un élargissement et déplacement des pics de Bragg (a) sur monocristal<sup>[4]</sup> et (b) sur poudre, d'un mécanisme en domaine avec coexistence des pics de Bragg des deux phases HS et BS (c) sur monocristal et (d) sur poudre et d'un mécanisme avec l'apparition d'une phase intermédiaire (e) sur monocristal avec ici un triplement de la maille lors de la relaxation d'un état HS photo-induit vers un état BS<sup>[13]</sup> et (f) sur poudre.



D'une manière générale, les composés ayant **une transition magnétique graduelle** (cf chapitre I) présentent un **mécanisme aléatoire** alors que ceux ayant **une transition magnétique abrupte, avec ou sans hystérèse**, suivent un **mécanisme en domaine**. Enfin, ceux montrant **une transition magnétique en étapes** sont souvent caractérisés par **l'apparition d'une phase intermédiaire**. Ces différents caractères de transition ainsi que **les mécanismes associés sont en lien direct avec la coopérativité et les interactions intermoléculaires** (cf chapitre I *figure 1.4*). Dans un composé ayant peu ou de faibles interactions intermoléculaires, la coopérativité est faible, chaque centre magnétique est relativement isolé de ses voisins et ne subit donc pas, ou peu, leur influence. La transition de spin se fait alors de manière aléatoire donnant une allure graduelle. A l'inverse, dans un composé ayant un nombre important d'interactions intermoléculaires fortes, la coopérativité est importante et les modifications structurales dues à la transition se propagent et se transmettent entre chaque centre magnétique. La transition de spin se fait donc en domaine, avec parfois d'importants réarrangements structuraux pouvant donner lieu à une brisure de symétrie. La transition de spin est alors abrupte.

**Dans le but d'étudier le mécanisme de transition le long de l'hystérèse thermique, il est nécessaire d'obtenir un ensemble cohérent de données.** Pour cela, des collectes d'intensités par diffraction des rayons X, ont été effectuées sur monocristal en variation de température. Afin d'assurer une description quasi-continue, ces collectes doivent respecter certaines conditions.

- Toutes les collectes de données doivent être effectuées sur le même monocristal, sur le même diffractomètre et au cours d'une même expérience. Ceci signifie qu'il ne doit pas y avoir de rupture dans la continuité du mode de refroidissement et/ou de chauffage.
- Dans la mesure du possible, les stratégies expérimentales doivent être les mêmes pour toutes les températures ou au moins durant le refroidissement d'une part et le chauffage d'autre part.
- Dans le cas d'une brisure de symétrie dans l'intervalle de température étudiée, la stratégie de collecte sera basée sur la maille la moins symétrique.

Afin d'identifier le mécanisme de transition dans le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , une expérience de diffraction consistant à réaliser des mini-collectes permettant, d'une part, un suivi des paramètres de maille et, d'autre part d'obtenir des images de précession à chaque température a été effectué sur le diffractomètre Nonius  $\kappa$ -CCD (Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Un monocristal a été positionné sur une boucle en polymère. Les intensités diffractées ont été collectées suivant une stratégie de collecte en

monoclinique  $2/m$  (**tableau III.1**). Treize températures, entre 280 K et 100 K, ont été considérées, sur la branche descente de l'hystérèse, avec une vitesse de descente en température de  $0,2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Tableau III.1: Stratégie de collecte pour effectuer un suivi de paramètre de maille et des images de précessions à chaque température, sur la branche descente de l'hystérèse.

	Dx (mm)	Résolution (Å)	$t_{\text{exp}}$ (s)	°/image (°)	Longueur du $\varphi$ scan (°)
1 <sup>er</sup> $\varphi$ scan	70	0,95	90	1	279,1
2 <sup>ème</sup> $\omega$ scan	70	0,95	90	1	84,3

Les paramètres de maille ont ensuite été déterminés à chaque température. Nous rappelons les conditions de présence des réflexions pour les groupes d'espaces  $P2_1/c$  (n°14) et  $Pccn$  (n° 56) :

- $P2_1/c$  : dans le plan  $h0l$ ,  $l = 2n$
- $Pccn$  : dans le plan  $0kl$ ,  $l = 2n$   
dans le plan  $h0l$ ,  $l = 2n$   
dans le plan  $hk0$ ,  $h+k = 2n$

Une image de précession dans le plan  $0kl$  a été réalisée à chaque température le long de la transition de spin (**figure III. 3**). Dans la maille orthorhombique, dans le plan  $0kl$ , les extinctions sont attendues une rangée sur deux, soit lorsque  $l = 2n+1$ , car elles sont liées à l'apparition d'un élément de symétrie supplémentaire (plan  $c$  perpendiculaire à  $a$ ). Cette extinction est absente pour la symétrie monoclinique. C'est pourquoi le choix a été fait de travailler dans ce plan pour détecter la transition de phase.

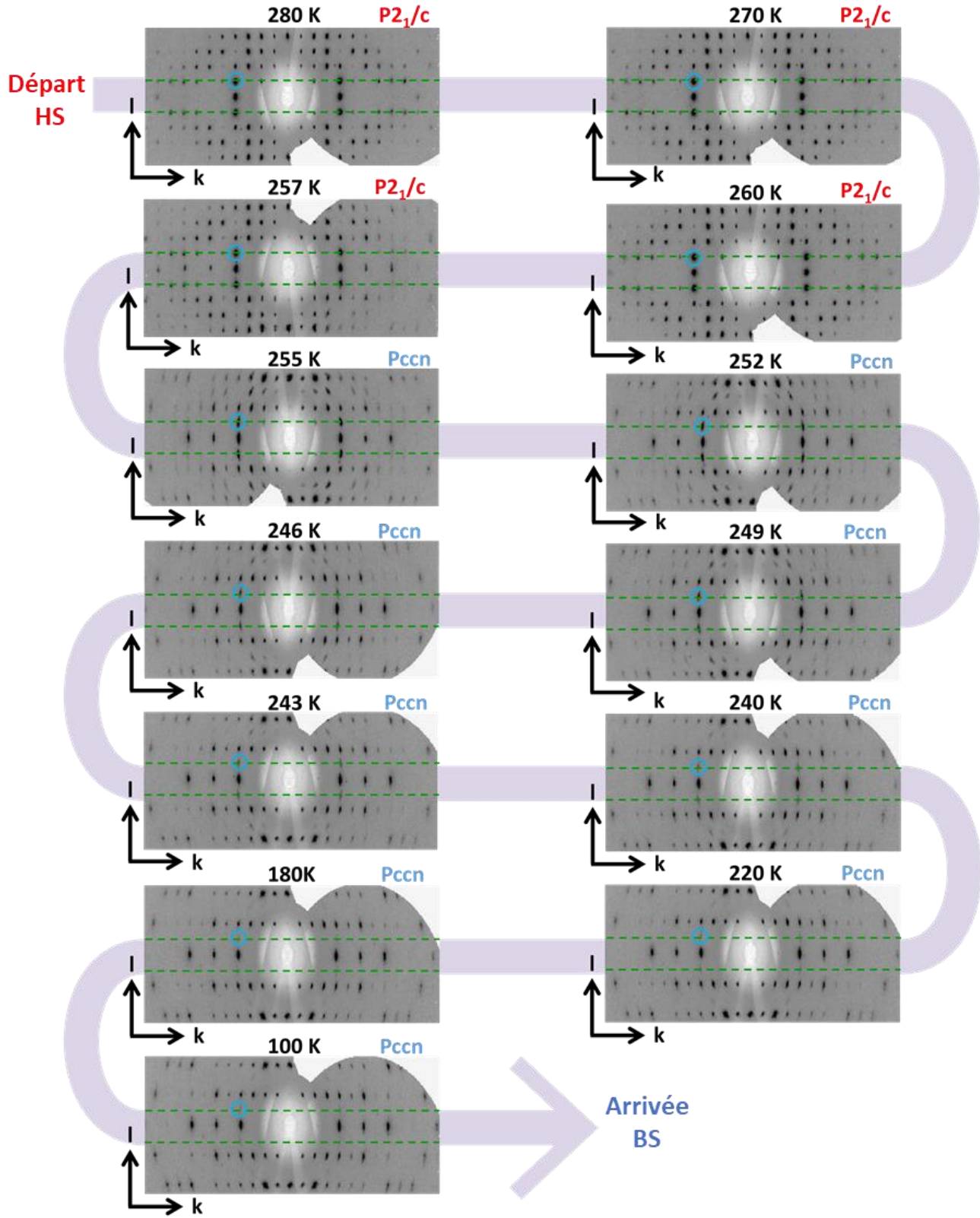


Figure III. 3 : Images de précession réalisées dans le plan  $Ok_l$  avec la maille monoclinique pour les températures de 280 K à 257 K et avec la maille orthorhombique pour les températures de 255 K à 100 K, révélant le mécanisme en domaine de transition de spin.

Deux observations peuvent être faites grâce aux images de précession réalisées dans le plan  $0kl$ . **La première est que la transition de phase est parfaitement révélée avec la disparition, à partir de 255 K, d'une ligne sur deux dans le plan  $0kl$ , correspondant à l'extinction  $l = 2n+1$ .** La deuxième est qu'après la transition vers le système orthorhombique à 255 K, des pics de Bragg dont l'intensité diminue avec la température continuent d'être observés aussi sur les lignes « interdites », correspondant à  $l = 2n+1$ . Ceux-ci ne peuvent pas provenir de la phase BS, orthorhombique Pccn. Ils correspondent donc à la phase HS, monoclinique  $P2_1/c$ . Par ailleurs, **un dédoublement de certains pics de Bragg**, dans d'autres zones de l'espace réciproque a été observé. Cependant, à cause des faibles différences entre les paramètres de maille de la phase HS et ceux de la phase BS, ce dédoublement est difficilement discernable, empêchant alors toute indexation séparée des deux phases. Cette expérience montre donc qu'il y a **coexistence de deux phases bien distinctes, HS et BS, caractérisant ainsi un mécanisme de transition en domaine**. Les phases HS et BS coexistent sur un intervalle de température assez large puisque des pics de Bragg provenant de la phase HS sont toujours discernables à 100 K. Notons que ces résultats sont strictement reproductibles sur d'autres monocristaux à la différence que les températures de transition varient un peu selon l'échantillon.

Dans l'état solide, les transitions de phase sont associées à des transitions structurales avec des changements plus ou moins importants. Les composés à transition de spin présentent souvent la caractéristique que les symétries des phases HS et BS sont identiques. Ces transitions sont dites isostructurales. Dans le composé étudié ici, il y a en plus un changement de symétrie entre ces deux phases. Rappelons donc ici quelques résultats généraux sur ces transitions de phase.

Le premier cas correspond à une transition où il n'existe pas de relations de symétrie entre les deux phases. Ces transitions sont dites reconstructives et sont associées à une chaleur latente et sont donc par conséquent du premier ordre (discontinuité des dérivées premières de l'énergie libre).

Le second cas correspond à une transition de phase où l'une des phases est obtenue par la perte d'un élément de symétrie dans l'autre phase. Ces phases sont donc appelées respectivement phase de basse symétrie et phase de haute symétrie. Landau (1937) a alors défini le paramètre d'ordre comme la mesure de la perte de cet (ou ces) élément(s) de symétrie. Par définition, le paramètre d'ordre est nul dans la phase de haute symétrie et non nul dans la phase de basse symétrie. Ecrivant l'énergie libre comme un développement limité du paramètre d'ordre autour de la température de transition, il détermine ainsi deux cas. Soit la variation du paramètre d'ordre est continue à la transition et cette transition est du second ordre, soit elle est discontinue et la transition est dite du premier ordre (ou encore faiblement du

premier ordre, ou premier ordre selon Landau). Ce dernier cas ne doit pas être confondu avec la transition dite reconstructive.

Dans le cas des transitions structurales, et indépendamment du caractère second ou premier ordre selon Landau, il est d'usage de décrire les mouvements mis en jeu par la brisure de symétrie selon deux situations extrêmes.

Une transition est dite displacive<sup>[3,14]</sup> si le mouvement est essentiellement décrit par une vibration ou une libration. Le paramètre d'ordre est alors le déplacement induit hors de la position moyenne de la phase de haute symétrie. Ces transitions sont décrites par l'amollissement de la branche de phonons autour du point critique qui donne la signature cristallographique.

Une transition est dite de type ordre-désordre<sup>[15]</sup> lorsque le mouvement est un saut relaxionnel entre deux (ou plus) de solutions d'équilibres qui étaient occupées de façon équivalente dans la phase de haute symétrie. Le paramètre d'ordre est alors défini par la différence de probabilité d'occupation de ces sites. Ces transitions sont décrites par un ralentissement critique des fluctuations autour du point critique qui donne la signature cristallographique.

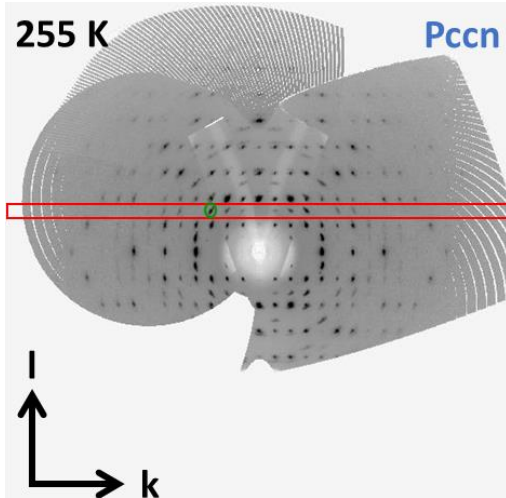
La cristallographie joue un rôle essentiel dans la problématique des transitions de phase selon Landau. Le groupe d'espace de la phase de plus haute symétrie est d'abord déterminé puis celui de la phase de basse symétrie. Dans le cas, et unique cas, où une relation groupe / sous-groupe existe entre ces deux phases, un paramètre d'ordre est défini. La mesure du carré de ce paramètre d'ordre en fonction des paramètres extérieurs, température pression, se fait par la mesure des raies cristallographiques systématiquement interdites dans la phase de haute symétrie et systématiquement présentes dans la phase de basse symétrie.

Dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , la transition de spin est accompagnée d'un léger mouvement des atomes, visible avec la position du Fe par exemple. Ses coordonnées fractionnaires passent de (0,708 ; 0,791 ; 0,453) dans la phase HS, à (0,750 ; 0,750 ; 0,449) dans la phase BS. **La transition du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  est donc displacive** avec un changement de groupe d'espace ayant une relation de groupe à sous-groupe, orthorhombique Pccn  $\leftrightarrow$  monoclinique P2<sub>1</sub>/c.

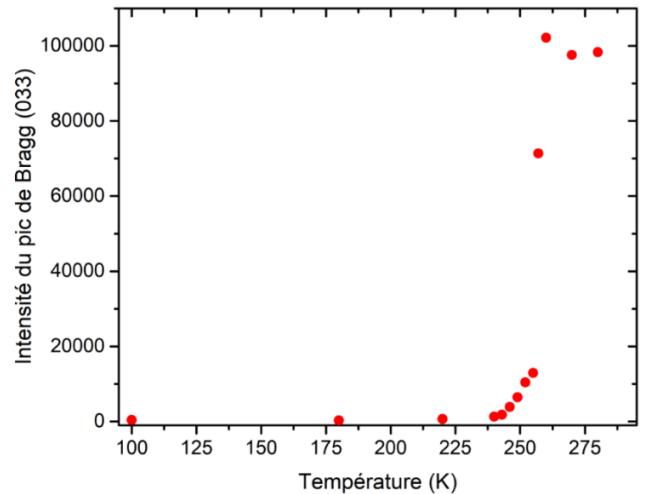
**La coexistence des phases HS et BS (figure III.3), observée dans le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  caractérise une transition du premier ordre avec une évolution discontinue de l'angle  $\beta$  de la maille cristalline**, choisi comme paramètre d'ordre. En effet, l'angle  $\beta$  passe, de façon très abrupte, d'une valeur autour de 93° dans la phase monoclinique à 90° dans la phase orthorhombique (figure III.5). Etant du

premier ordre, cette transition est caractérisée par un échange d'énergie et donc un pic d'enthalpie doit être observé en calorimétrie différentielle à balayage.

Cependant, le choix de l'angle  $\beta$  comme paramètre d'ordre n'est judicieux qu'à l'intérieur d'un domaine cristallin. Or un monocristal réel, par définition, n'est pas idéal et est donc constitué de plusieurs domaines. L'angle  $\beta$  n'est donc pas un paramètre pertinent pour sonder l'ensemble du monocristal. En effet, la valeur de l'angle  $\beta$  dépend de la maille cristalline dans laquelle sont indexées les intensités diffractées, c'est-à-dire la maille cristalline de la phase majoritaire, la phase monoclinique HS de 280 K à 257 K et la phase orthorhombique BS de 255 K à 100 K. Or il a été expliqué précédemment, que les transitions du premier ordre sont caractérisées par la coexistence de phase. **Le choix le plus approprié comme paramètre d'ordre est donc l'intensité d'un pic de Bragg caractéristique d'une des phases.** Nous avons choisi de regarder l'évolution, en fonction de la température, de l'intensité d'un pic de Bragg caractéristique de la phase HS, le pic de Bragg (033) (*figure III.4.a et b*). Même si un léger ralentissement à la fin de la transition pouvant être attribué à des effets de surface est observé, **l'évolution de l'intensité du pic de Bragg (033) est très abrupte et tombe rapidement à 0.** Ceci valide le choix de cette intensité comme paramètre d'ordre et le caractère premier ordre de la transition.



(a)



(b)

Figure III.4: (a) Image de précession réalisée dans le plan  $Ok_l$  avec la maille orthorhombique, à 255 K. Le cadre rouge signale une ligne  $l = 2n+1$ , montrant les pics de Bragg provenant de la phase monoclinique. Le cercle vert met en évidence le pic de Bragg (033) caractéristique de la phase HS dont l'intensité a été suivie en fonction de la température. (b) Evolution très abrupte de l'intensité du pic de Bragg (033), caractéristique de la phase HS, malgré un faible résidu sur une étroite plage de température.

### *III-A-1-2 Suivi des paramètres de maille*

Après avoir caractérisé le mécanisme de transition, nous nous sommes intéressés à **l'évolution de la maille cristalline au cours de la transition de spin et à la façon dont celle-ci est reliée aux propriétés structurales, à l'échelle de l'empilement cristallin.**

De façon générale, les modifications structurales dues à la transition de spin à l'échelle de la sphère de coordination se répercutent sur la molécule, qui elle-même a un impact sur les interactions intermoléculaires entraînant une modification de la maille cristalline. **L'évolution de la maille cristalline en fonction de la température est donc le reflet des modifications structurales à l'échelle de l'empilement cristallin.** En moyenne, les matériaux à transition de spin ont une variation du volume de maille comprise entre 1 et 5 % du volume de la phase HS à température ambiante<sup>[16]</sup>. Certains composés présentent une variation exceptionnelle, pouvant aller jusqu'à 10 %<sup>[17]</sup>. L'étude de la variation du volume de la maille apparaît donc primordiale étant donné que la répercussion de cette variation à l'échelle macroscopique peut donner lieu à des matériaux qui « respirent »<sup>[16,18]</sup> ouvrant de potentielles applications technologiques, comme des actuateurs moléculaires<sup>[19,20]</sup>.

Généralement, le suivi des paramètres de maille en fonction de la température obtenu par diffraction des rayons X sur monocristal en variation de température met en évidence :

- **Les liens entre les propriétés structurales et les propriétés magnétiques.** Une évolution brutale des paramètres de maille est assimilée à une transition magnétique abrupte alors qu'une évolution plus douce est associée à une transition de spin graduelle.
- **L'anisotropie de la déformation de la maille cristalline.** Cette anisotropie est en **lien direct avec l'empilement cristallin, les interactions intermoléculaires et donc la coopérativité.** Cette anisotropie, est couramment observée<sup>[16]</sup> et permet de déterminer **les axes principaux de contractions et dilatations.**
- **Les différentes contributions à la variation du volume de maille.** En effet, la transition de spin étant un phénomène induit par une variation de température, la variation  $\Delta V$  est en fait la somme de la variation du volume imputable à la transition de spin,  $\Delta V_{SCO}$  et de la variation de volume due à la contraction (ou dilatation) thermique,  $\Delta V_T$ .

La deuxième expérience décrite ici a été faite avec le même diffractomètre, sur un seul monocristal de dimension  $218 \times 218 \times 386 \mu\text{m}^3$ , positionné sur une boucle en polymère. Compte-tenu du caractère chronophage de cette expérience et du faible pouvoir diffractant de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , seules des

collectes permettant la détermination de la maille ont été effectuées tout au long de la branche descendante de l'hystérèse (refroidissement) et de la branche montante (chauffage). La collecte des intensités de Bragg à chaque température consiste en un  $\varphi$  scan de  $20^\circ$ , aussi bien au refroidissement qu'au chauffage. Les stratégies sont détaillées dans le **tableau III.2**. Quatorze températures entre 300 K et 227 K, au refroidissement, et quinze températures entre 240 K et 310 K, au chauffage, ont été considérées. Notons que la dégradation du cristal suite à la première transition structurale nous a contraint à adapter la stratégie des mini-collectes en chauffage qui est donc légèrement différente de celle au refroidissement.

Tableau III.2: Stratégies de collectes au refroidissement et chauffage pour mesurer une maille à chaque température.

	Dx (mm)	Résolution maximale (Å)	$t_{\text{exp}}$ (s)	$^\circ/\text{image}$ ( $^\circ$ )	Longueur du $\varphi$ scan ( $^\circ$ )
<b>Refroidissement</b>	40	0,84	10	2	20
<b>Chauffage</b>	35	0,78	30	2	20

A chaque température, la maille a été déterminée de la même manière en utilisant le programme KC (denzo)<sup>[21,22]</sup>, sur les dix images du  $\varphi$  scan. Le rapport «  $I/\sigma$  » a été fixé à 3,00. La maille ensuite a été affinée sur l'ensemble des données. Les paramètres de maille, le volume et la mosaïcité ont été extraits à chaque température (**figure III.5** et le **tableau III.3**).

Tableau III.3: Variation des paramètres de maille, par rapport à la température ambiante, calculée sur toute la plage de température étudiée et autour de la transition de spin d'après l'étude de la maille cristalline par DRX.

		Sur tout l'intervalle de température	Autour de la transition
	<b>Intervalle de température</b>	[227 K – 300 K]	[248 K – 251 K]
<b>Refroidissement</b>	<b>Variation</b>	$\Delta a = - 8,8 \%$	$\Delta a = - 8,1 \%$
		$\Delta b = + 0,44 \%$	$\Delta b = + 1,8 \%$
		$\Delta c = + 3,0 \%$	$\Delta c = + 3,4 \%$
		$\Delta V = - 5,5 \%$	$\Delta V = - 3,1 \%$
	<b>Intervalle de température</b>	[227 K – 310 K]	[285 K – 295 K]
<b>Chauffage</b>	<b>Variation</b>	$\Delta a = + 8,5 \%$	$\Delta a = + 6,5 \%$
		$\Delta b = - 0,76 \%$	$\Delta b = - 1,9 \%$
		$\Delta c = - 3,5 \%$	$\Delta c = - 4,2 \%$
		$\Delta V = + 4,4 \%$	$\Delta V = + 0,62 \%$



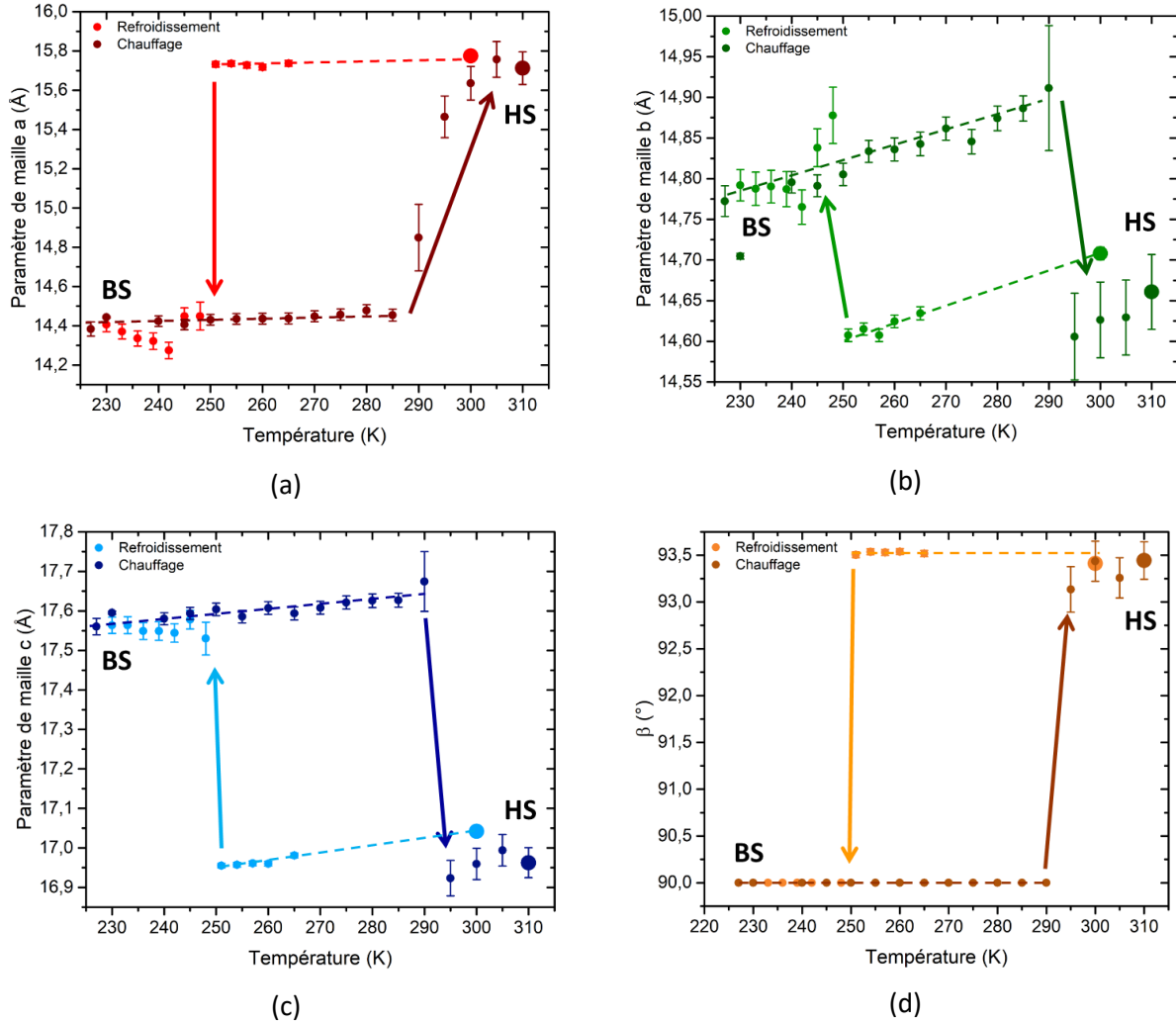


Figure III.5: Evolution des paramètres de maille de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  en fonction de la température, (a) paramètre a, (b) paramètre b, (c) paramètre c et (d) angle  $\beta$ . Les points de taille plus importante représentent la première et la dernière température étudiées.

L'évolution des paramètres de maille, aussi bien au cours du refroidissement que du chauffage, confirme la transition structurale et met en évidence une hystérèse de 43 K ( $T_{1/2\downarrow} \approx 249,5$  K,  $T_{1/2\uparrow} \approx 292,5$  K). Pour rappel, les températures de transition et largeur d'hystérèse obtenues par des mesures magnétiques étaient de :

- Premier monocristal :  $T_{1/2\downarrow} = 242$  K,  $T_{1/2\uparrow} = 291$  K et  $\Delta T = 49$  K.
- Deuxième monocristal :  $T_{1/2\downarrow} = 236$  K,  $T_{1/2\uparrow} = 287$  K et  $\Delta T = 51$  K.
- Poudre :  $T_{1/2\downarrow} = 266$  K,  $T_{1/2\uparrow} = 307$  K et  $\Delta T = 41$  K.

Les températures de transition et largeur d'hystérèse obtenues à partir des mesures structurales sont donc proches mais ne correspondent pas exactement à celles obtenues par des mesures

magnétiques. **Ceci montre que ces caractéristiques de transition sont dépendantes de l'échantillon (poudre ou monocristal) et même dépendantes du monocristal.** Ceci sera discuté dans la deuxième partie de ce chapitre.

La dépendance en température des paramètres de maille montre distinctement l'amplitude du réarrangement structural qui accompagne la transition de spin. **L'anisotropie de ce changement est très importante et complètement réversible.** En effet, le paramètre **a** diminue de 8,8 % à la transition HS vers BS alors que le paramètre **b** est très peu affecté avec une augmentation de 0,44 % pendant que le paramètre **c** augmente de 3,0 %. Notons que cette anisotropie est très semblable à celle observée sur l'analogue au soufre,  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  où le paramètre **a** diminue de 8,6 %, le paramètre **b** varie de 0,2 % et le paramètre **c** augmente de 4,4 % à la transition<sup>[5]</sup>.

**Ces variations de paramètres de maille reflètent directement les propriétés de l'empilement cristallin.** Il n'y a pas, ou très peu d'interactions intermoléculaires suivant l'axe **a**. L'axe **b**, lui, correspond à la direction de propagation des interactions Se...H. Ces interactions étant « fortes », ceci explique pourquoi la variation du paramètre **b** est faible. Enfin, l'axe **c** correspond à la direction de l'interaction H...H. Nous avons vu dans le chapitre précédent que cette interaction est légèrement répulsive pouvant ainsi expliquer l'augmentation du paramètre **c** au moment de la transition. Dans le cas présenté ici, il est impossible de calculer un tenseur de contraction (ou dilatation) sur tout l'intervalle de température étudié à cause de la transition structurale.

**Cette forte variation anisotropique des paramètres de maille** en fonction de la température entraîne inévitablement une variation du volume de maille en fonction de la température (**figure III.6** et **tableau III.3**).

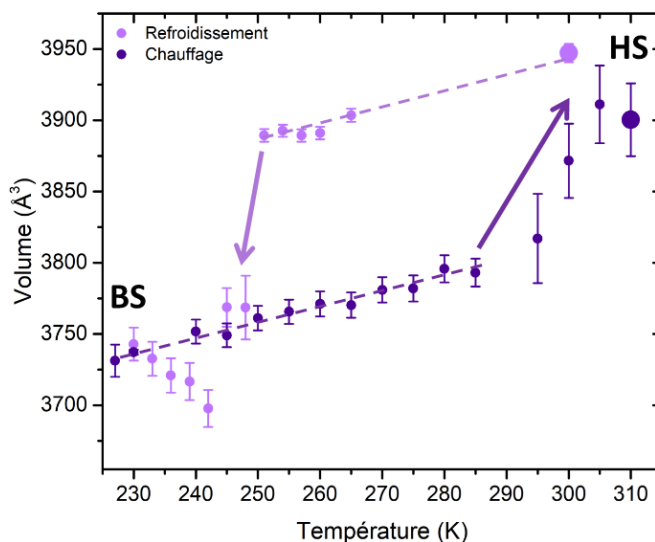


Figure III.6: Evolution du volume de maille en fonction de la température pour le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

**La variation du volume de maille est de 5,5 % par rapport au volume de la phase HS à température ambiante, lors de la transition HS vers BS.** Cette variation est importante comparée à celle observée pour les complexes mononucléaires et qui n'excède généralement pas 5 %. Cependant, il faut prendre en compte que ce  $\Delta V$  est la somme de la contribution thermique  $\Delta V_T$ , et de la contribution venant de la transition de spin  $\Delta V_{SCO}$ <sup>[16]</sup>..

Une dernière remarque sur les graphiques présentés dans les *figure III.5* et *figure III.6* concerne l'augmentation des barres d'erreur au cours de l'expérience. En effet, à chaque fois que le monocristal subit une transition structurale ; d'abord de monoclinique à orthorhombique en refroidissant puis d'orthorhombique à monoclinique en chauffant, les barres d'erreur augmentent significativement. Ceci montre la dégradation physique du cristal lors de la transition structurale. Cet aspect sera discuté un peu plus loin dans le chapitre.

#### *III-A-1-3 Contributions thermique et de transition de spin aux variations volumiques*

Une manière élégante de séparer la contribution thermique de celle due à la transition de spin est de synthétiser et **d'explorer la dépendance en température d'un analogue isostructural, ne présentant pas de transition de spin sur l'intervalle de température étudié.** Dans la famille des  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ , les analogues au Co(II) et au Zn(II) sont connus pour être isostructuraux des complexes au Fe(II) à température ambiante dans l'état HS<sup>[3,23,24]</sup>. L'investigation, en variation de température de ces analogues isostructuraux a mis en évidence l'impact de la transition de spin sur les propriétés structurales de  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ , de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ <sup>[23]</sup> et de  $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ <sup>[3]</sup>. Dans ce paragraphe, nous nous proposons de **séparer les modifications structurales provenant de la transition électronique de celles étant purement dues à la contraction thermique de la maille, dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . Pour cela, nous avons synthétisé le complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et effectué une analyse de ses propriétés structurales en fonction de la température.**

##### *III-A-1-3-1 Synthèse et caractérisation du $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$*

La solution de «  $\text{Co}(\text{NCSe})_2$  », d'une couleur rose vif, et la solution de ligand PM-PeA ont été préparées comme décrit dans le chapitre précédent en remplaçant le  $(\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O})$  par  $(\text{CoSO}_4, 7\text{H}_2\text{O})$ . La synthèse des monocristaux du complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  s'effectue de la même façon que pour son analogue au Fe(II), par diffusion lente à l'aide de tubes droits, préparés sous flux d'azote. Plusieurs tubes ont été préparés en variant la quantité de chaque solution et la longueur de l'interface entre les deux solutions.

- Test 1 (lot MMET11C) : 6 mL de solution de ligand PM-PeA puis une interface de 17 mL de méthanol distillé et enfin 6 mL de solution de «  $\text{Co}(\text{NCSe})_2$  »
- Test 2 (lot MMET11D) : 6 mL de solution de ligand PM-PeA puis une interface de 20 mL de méthanol distillé et enfin 6 mL de solution de «  $\text{Co}(\text{NCSe})_2$  »
- Test 3 (lot MMET11E) : 7 mL de solution de ligand PM-PeA puis une interface de 25 mL de méthanol distillé et enfin 4,5 mL de solution de «  $\text{Co}(\text{NCSe})_2$  »

Les tubes droits sont placés à l'abri de la lumière, dans une pièce avec une température contrôlée. Quelques jours après (environ une semaine), des monocristaux rouges avec une forme d'aiguille se sont formés dans les trois tubes (**figure III.7**). Il semble que le  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  cristallise plus facilement que son analogue au Fe(II).

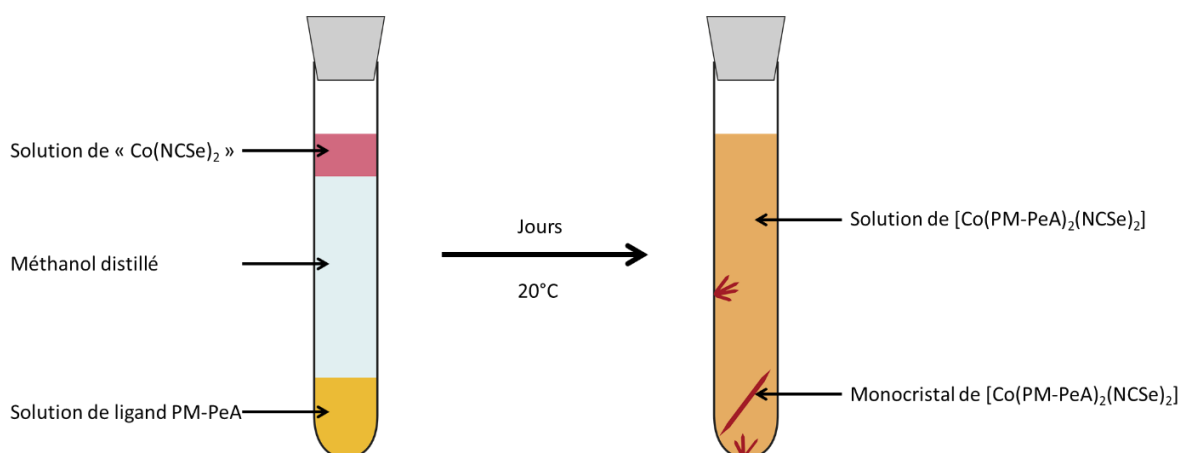


Figure III.7: Schéma d'un tube droit pour la cristallisation de  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Les tailles des monocristaux synthétisés pouvant aller jusqu'à quelques millimètres, des morceaux d'aiguille, de forme parallélépipédique, ont été coupés et utilisés pour effectuer les études cristallographiques. Une structure cristalline à 270 K, un suivi de paramètres de maille au refroidissement et une structure cristalline à 125 K ont été réalisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Le cristal sélectionné (lot MMET11C), de dimension  $258 \times 380 \times 223 \mu\text{m}^3$ , a été isolé dans une huile de type NVH puis monté sur une boucle en polymère et positionné sur le diffractomètre Bruker-Nonius  $\kappa$ -CCD (Mo- $K_\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Les stratégies des collectes à 270 K et 125 K ont été calculées pour un système monoclinique  $2/m$  et un « overflow scan », correspondant au  $\varphi$  scan avec un temps d'exposition divisé par dix, a été rajouté en fin de collecte afin de mesurer correctement les intensités diffractées les plus intenses (**tableau III.4**).

Tableau III.4: Stratégies de collectes pour déterminer les structures à 270 K et 125 K.

	Dx (mm)	Résolution (Å)	Type de scan	t <sub>exp</sub> (s)	°/ image (°)	Longueur du scan (°)
<b>Collecte à 270 K</b>	35	0,81	φ	250	1	247
	35	0,81	ω	250	1	34
<b>Collecte à 125 K</b>	35	0,78	φ	120	1	247,2
	35	0,78	ω	120	1	43,5

Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes et les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide de la suite SHELX dans l'environnement Olex2<sup>[25]</sup>. Les données cristallographiques et facteurs de qualités liés aux résolutions structurales à 270 K et 125 K sont résumés dans le **tableau III.5**.

Tableau III.5: Données cristallographiques et indices de résolution structurale des structures à haute et basse température du  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Température (K)	270	125
Formule chimique	$\text{CoN}_6\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Se}_2$	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	833,55	
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z groupe d'espace	4	4
Z formule	4	4
Paramètres de maille	$a = 15,7019 (10) \text{ \AA}$	$a = 15,6986 (9) \text{ \AA}$
	$b = 14,6475 (11) \text{ \AA}$	$b = 14,3266 (12) \text{ \AA}$
	$c = 16,9869 (5) \text{ \AA}$	$c = 16,9023 (9) \text{ \AA}$
	$\beta = 93,571 (4)^\circ$	$\beta = 93,811 (5)^\circ$
Volume de maille ( $\text{\AA}^3$ )	3899,3 (4)	3793,1 (4)
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	1,420	1,460
$\mu(\text{mm}^{-1})$	2,344	2,409
Résolution ( $\text{\AA}$ )	0,811	0,783
Réflexions collectées	42 097	42 474
Complétude	0,987	0,989
Réflexions uniques	7 562	8 191
Nombre de paramètres affinés	460	460
$R_{\text{obs}}$	0,053	0,046
$R_{\text{int}}$	0,060	0,063
$wR_{2\text{obs}}$	0,104	0,097
S	1,046	1,047
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} (\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3})$	0,70/-0,47	1,01/-0,39

**Le composé  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  cristallise dans une maille monoclinique  $P2_1/c$  à 270 K.** L'unité asymétrique est constituée d'une molécule entière correspondant à la formule  $\text{CoN}_6\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Se}_2$ . Les paramètres de maille obtenus sont très proches de ceux de l'analogue au Fe(II). **A 125 K, le  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  adopte toujours une symétrie monoclinique  $P2_1/c$**  avec des paramètres de maille légèrement plus faibles que ceux à 270 K montrant ainsi la contraction thermique. **Le complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ne présente donc pas de transition structurale dans l'intervalle de température exploré.** Une analyse approfondie à différentes échelles physiques ainsi qu'une comparaison avec le

complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  permettra d'établir s'il y a, ou non, une transition de spin possible pour l'analogue au Co(II) et de statuer sur l'isostructuralité entre les deux composés.

La variation des distances Co-N entre l'état HS et l'état BS du Co(II) sont d'environ 0,1 Å et moins importantes que dans le cas du Fe(II). En moyenne, la distance Co-N est de 2,14 Å dans l'état HS et de 1,98 Å dans l'état BS<sup>[23,26-29]</sup>. Pour le  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , les distances Co-N ne varient que très légèrement entre 270 K et 125 K. De plus, le volume du polyèdre de coordination ainsi que les paramètres  $\Sigma$  et  $\Theta$  n'évoluent pas entre 270 K et 125 K (**tableau III.6**). **Le complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ne présente donc pas de transition de spin et reste dans l'état HS sur l'intervalle de température étudié, 270 - 100 K.**

Tableau III.6 : Valeurs caractéristiques de la géométrie de l'octaèdre de coordination  $\text{CoN}_6$  à 270 K et 125 K.

	HS, T = 270 K	HS, T = 125 K
$\langle d_{\text{Co-N}(\text{NCSe})} \rangle$ (Å)	2,055(4)	2,052(3)
$\langle d_{\text{Co-N}(\text{PM})} \rangle$ (Å)	2,152 (4)	2,147(3)
$\langle d_{\text{Co-N}(\text{PeA})} \rangle$ (Å)	2,202(3)	2,194(3)
$V_p$ (Å <sup>3</sup> )	12,639(12)	12,555(9)
$\Sigma$ (°)	75(1)	75(1)
$\Theta$ (°)	189(2)	187(2)

Les valeurs de  $\Sigma$  obtenues pour  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  sont un peu plus faibles que celles obtenues pour l'analogue au Fe(II) (cf chapitre II). Les valeurs du paramètre  $\Theta$  sont, elles, significativement plus faibles. Cette différence peut être due soit aux distances métal-ligand qui sont légèrement plus courtes pour le Co(II), soit à l'empilement cristallin et donc réseau d'interactions intermoléculaires différents.

Les complexes au Fe(II) et au Co(II) ont ensuite été comparés à l'échelle de la molécule et de l'empilement cristallin afin de statuer sur l'isostructuralité des deux analogues. Les structures moléculaires de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et de  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  à 270 K ont été superposées (**figure III.8**) puis le RMSD et l'écart maximal ont été calculés. Le RMSD donne une valeur de 0,029 Å et un écart maximal de 0,0767 Å est constaté. **Ces faibles valeurs montrent l'isostructuralité de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS et de  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  à l'échelle moléculaire.**

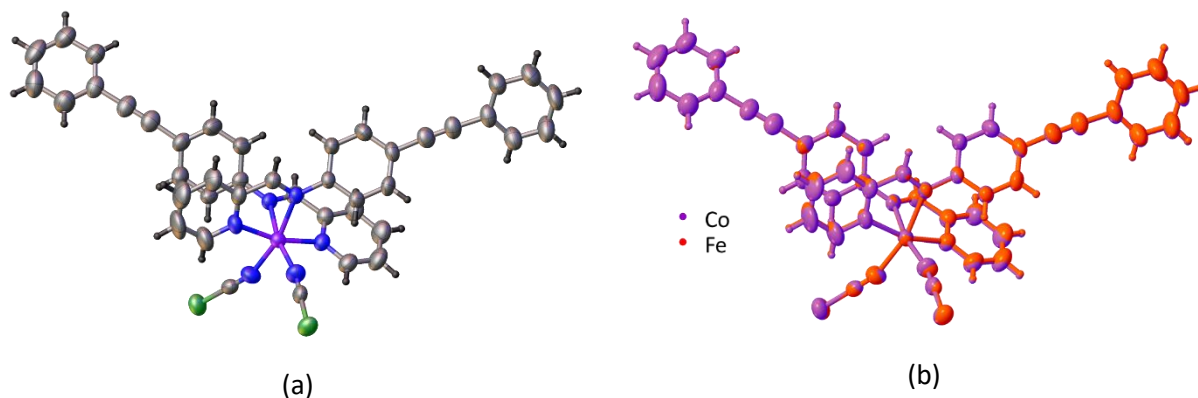


Figure III.8 : (a) Structure moléculaire du  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS, (b) superposition des structures moléculaires dans l'état HS du  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Enfin, pour compléter cette étude, les réseaux d'interactions intermoléculaires de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et de  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ont été comparés à l'aide des surfaces d'Hirshfeld et des « fingerprints » qui en découlent (figure III.9).

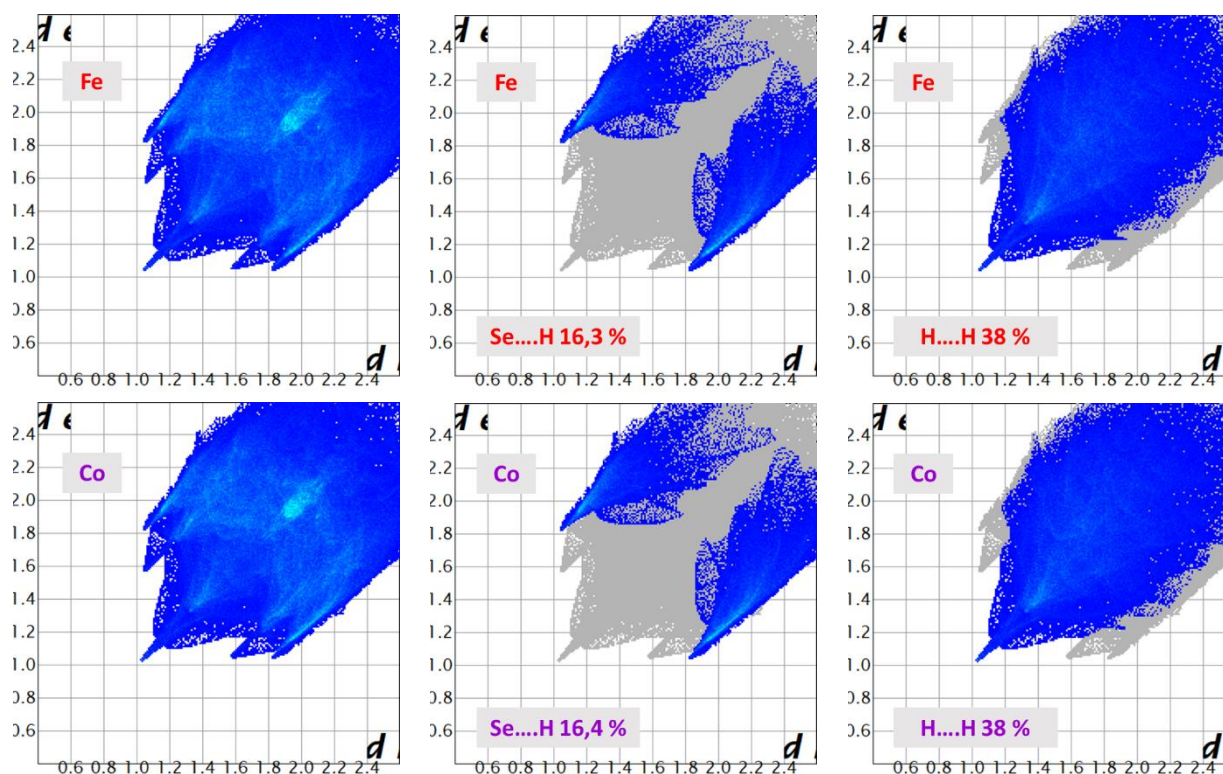


Figure III.9: « Fingerprints » du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  à 270 K, dans l'état HS, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal (ligne du haut), « Fingerprints » du complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  à 270 K, dans l'état HS, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal (ligne du bas)

Les « fingerprints » représentant l'ensemble des interactions intermoléculaires des analogues au Fe(II) et Co(II) à 270 K, dans l'état HS sont identiques. De plus, la proportion d'interactions



intermoléculaires Se...H et H...H sont très proches voire identiques. **Le réseau d'interactions intermoléculaires est donc équivalent entre les deux analogues.** La différence entre les deux analogues observée au niveau du paramètre  $\Theta$  est donc due aux liaisons métal-ligand plus courtes dans le cas de l'analogue au Co(II).

Après l'analyse de la structure de  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et sa comparaison avec celle de l'analogue au Fe(II) à 270 K à différentes échelles physiques, **nous pouvons conclure que le complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  est un isostructural du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS. Ce composé ne présente pas de transition de spin, ni de transition structurale.** Une comparaison de l'évolution des propriétés structurales en fonction de la température des complexes au Co(II) et au Fe(II) permettra donc de dissocier les effets de la température des effets de la transition de spin et notamment de séparer les contributions  $\Delta V_{\text{SCO}}$  et  $\Delta V_{\text{T}}$ . Par ailleurs, le fait que le complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ne présente ni de transition de spin, ni de transition structurale montre ainsi que ces deux transitions sont étroitement liées.

#### III-A-1-3-2 Séparation des contributions volumiques

Le suivi de paramètres de maille sur le complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  a été fait 270K et 125 K, sur le même monocristal. Huit températures entre 270 K et 100 K ont été considérées. La vitesse de refroidissement entre chaque température est de 6 K.min<sup>-1</sup>. Trois  $\omega$  scans de 12° ont été enregistrés à chaque température (**tableau III.7**).

Tableau III.7: Stratégie de collecte pour mesurer une maille à chaque température sur le  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$

	Dx (mm)	$\theta$ (°)	$\omega$ (°)	$\varphi$ (°)	$\kappa$ (°)	$t_{\text{exp}}$ (s)	°/image (°)	Longueur du $\omega$ scan (°)
<b>1<sup>er</sup> <math>\omega</math> scan</b>	50	20	180	360	50	60	1	12
<b>2<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	50	20	180	120	50	60	1	12
<b>3<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	50	20	180	240	50	60	1	12

Les paramètres de maille ont été déterminés de la même manière que pour le suivi de paramètres de maille sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , en utilisant le programme KC (denzo), sur les douze images des trois  $\omega$  scan. Le «  $I/\sigma$  » a été fixé à 3. La maille a ensuite été affinée sur l'ensemble des données. Les dépendances en température des paramètres de maille et du volume ont été évaluées (**figure III.10** et **tableau III.8**).

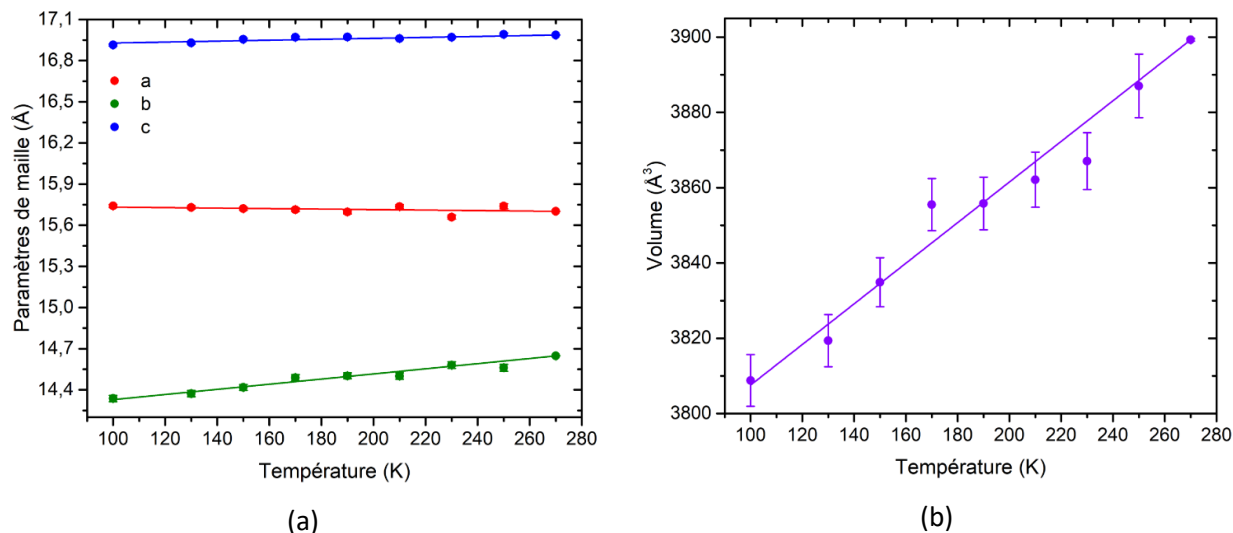


Figure III.10 : Evolution en fonction de la température (a) des paramètres de maille et (b) du volume, du complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  cristallisant dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$ .

Tableau III.8: Variations des paramètres et du volume de maille calculées sur toute la plage de température étudiée et sur une plage de température comparable à celle de l'étude sur le complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

	Sur un intervalle de température semblable	Sur tout l'intervalle de température
Intervalle de température	[270 K – 230 K]	[270 K – 100 K]
Variation des paramètres de maille	$\Delta a = + 0,045 \%$ $\Delta b = - 0,46 \%$ $\Delta c = - 0,095 \%$	$\Delta a = + 0,25 \%$ $\Delta b = - 2,1 \%$ $\Delta c = - 0,43 \%$
Variation du volume de maille	$\Delta V = - 0,83 \%$	$\Delta V = - 2,32 \%$

L'étude de l'évolution des paramètres de maille de  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  en fonction de la température montre que le paramètre **b** est celui qui évolue le plus avec une diminution de -2,1 % alors que les paramètres **a** et **c** n'évoluent pratiquement pas, sur tout l'intervalle de température étudié. Ceci montre que **l'effet purement thermique sur la maille cristalline de  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  est significativement différent de la combinaison des contributions thermiques et électroniques dans le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  où l'évolution la plus importante est celle du paramètre **a**, alors que **c** augmente et **b** reste constant.** Le **tableau III.9** permet de séparer les effets thermiques de ceux de la transition électronique dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Tableau III.9: Pourcentage des variations des paramètres de maille et du volume de 270 K à 230 K pour  $[M(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  avec  $M = \text{Fe}$  et  $\text{Co}$ ). La contribution aux modifications structurales de la transition de spin est calculée en considérant que les modifications dans le complexe au  $\text{Co}$  ne prennent en compte que les effets thermiques alors que celles dans le complexe au  $\text{Fe}$  sont la somme des effets thermiques et électroniques.

% de variation	a	b	c	Volume
Intervalle de température	[270 K – 230 K]	[270 K – 230 K]	[270 K – 230 K]	[270 K – 230 K]
M=Fe	- 8,60	+ 0,94	+ 3,40	- 4,40
M=Co	+0,05	- 0,46	- 0,10	- 0,80
Effet de la transition de spin ( $\Delta X_{\text{SCO}}$ )	- 8,55	+ 1,40	+ 3,50	- <b>3,60</b>

La transition de spin a un effet important sur la maille cristalline de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  avec des variations supérieures à 1 %. La diminution importante du paramètre **a** est principalement due à la transition électronique de même que l'augmentation du paramètre **c**. La légère augmentation du paramètre **b** est le résultat de la compétition entre la contraction thermique et la transition de spin. **Enfin, nous avons pu extraire un  $\Delta V_{\text{SCO}}$  de 3,6 %**. Cette valeur est relativement élevée comparée à celles reportées dans la littérature. Parmi les complexes  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ , l'analogue au soufre,  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ , possède la variation la plus importante avec  $\Delta V_{\text{SCO}} = 2,4 \%$  ce qui reste notablement inférieur à celle observée pour le composé étudié ici. Les complexes  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ -I et  $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$  ont un  $\Delta V_{\text{SCO}}$  de 1,9 % et 1,6 %, respectivement<sup>[3,30]</sup>. Les complexes  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$  présentent aussi une variation autour de 2 % avec des  $\Delta V_{\text{SCO}}$  de 2,5 % et 2,2 %<sup>[31-34]</sup>. Enfin, des complexes polymériques présentent des variations du même ordre de grandeur ( $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{PF}_6)$ ,  $\Delta V_{\text{SCO}} = -2,2 \%$ ,  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)$ ,  $\Delta V_{\text{SCO}} = -2,1 \%$ )<sup>[35-37]</sup> à l'exception du complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  qui présente une variation de plus de 10 %. Une variation de volume due à la transition de spin autour de 2 % semble donc être une tendance générale. **En ce sens, le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  est remarquable avec un  $\Delta V_{\text{SCO}}$  plus important de 3,6 %**.

### III-A-2- Hystérèse thermique sur poudre

Dans la première partie de ce chapitre, l'étude structurale de l'hystérèse a d'abord été faite sur monocristal. Nous avons montré que les températures de transitions obtenues sur poudre et sur monocristal sont différentes. Il semble que les températures de transition et largeur d'hystérèse soient dépendantes de la nature de l'échantillon. **Dans cette partie, nous nous proposons de caractériser structurellement l'hystérèse thermique par diffraction des rayons X sur poudre à température variable afin de déterminer s'il existe, ou non, des différences significatives entre les échantillons sous forme poudre et monocristal.**

*III-A-2-1 Suivi de la transition de spin par Diffraction des Rayons X sur Poudre*

Le traitement de diffractogrammes de poudres de composés moléculaires requiert une bonne connaissance des limitations induites par ces composés ainsi qu'une bonne compréhension et maîtrise de l'appareillage et des conditions expérimentales. En effet, **les composés moléculaires cristallisent souvent dans de grandes mailles, pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines d'angström, et avec des basses symétries**. Par conséquent, les diffractogrammes de poudre présentent un nombre important de pics de Bragg regroupés à bas  $\theta$ . En conséquence, de nombreux pics de Bragg sont superposés. Il est donc essentiel d'effectuer de bons enregistrements aux bas angles. Ceci nécessite un protocole de mesure adapté, notamment en géométrie Bragg-Brentano avec par exemple l'utilisation de fentes de divergence adaptées, d'un wafer de silicium et un dépôt de la poudre cristalline sur une surface bien délimitée (**annexe 4**).

Les composés moléculaires ont **une faible cristallinité** entraînant un élargissement des pics de Bragg et donc accentuant encore leur superposition. La faible cristallinité a aussi pour conséquence un effondrement de l'intensité du diffractogramme à haut  $\theta$ . Ceci implique que la contribution des microdéformations à l'élargissement des pics de Bragg est difficile à évaluer car elle devient significative uniquement aux angles élevés. Pour des composés moléculaires l'élargissement des pics de Bragg donne donc essentiellement des renseignements quant aux tailles des domaines cohérents. Ainsi dans les cas les moins favorables, seuls les paramètres liés aux tailles de domaines cohérents sont affinés (**annexe 5**).

Les matériaux moléculaires présentent **une forte anisotropie dans la taille et de morphologie des cristallites** ce qui donne lieu à des effets d'orientations préférentielles. **La fragilité** de ces matériaux et leur sensibilité à la pression rend le broyage délicat voire impossible.

Toutes les caractéristiques des matériaux moléculaires évoquées et leur impact sur les diffractogrammes de poudre mettent en évidence la difficulté d'obtenir des diagrammes de qualité satisfaisante rendant, par exemple, très difficile la résolution de structure cristalline à partir de diffractogrammes de poudre. Ceci est d'autant plus vrai lorsque le nombre d'atomes devient important. **Connaître, en amont, les structures cristallines des composés étudiés devient donc indispensable pour effectuer un affinement Rietveld**, d'autant plus si l'échantillon de poudre à analyser est un mélange de phases. Enfin, la bonne connaissance de l'appareil de mesure et des contributions instrumentales permet d'optimiser les affinements Rietveld, tout en conservant un regard critique sur la signification physique des paramètres affinés, notamment lorsqu'il s'agit d'extraire les propriétés microstructurales des poudres.

## III-A-2-1-a Protocole expérimental

Compte-tenu des appareils à disposition au laboratoire et de l'intervalle de température dans lequel se situe la transition de spin, ce travail a été effectué sur un appareil de l'IECB initialement dédié aux monocristaux, en collaboration avec Stéphane Massip. L'utilisation de ce diffractomètre a permis de diviser le temps de collecte de manière significative et ainsi d'effectuer « l'aller-retour » en température en 24h, au lieu d'une dizaine d'heure pour une seule température avec un des appareils de l'ICMCB.

Nous avons donc établi un nouveau protocole de mesure de diffraction des rayons X sur poudre à température variable. Le diffractomètre utilisé est un Rigaku MM007, avec une anode tournante au Cu ( $\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$ ), associé à un détecteur 2D de type « plaque image ». Le faisceau, d'environ 100  $\mu\text{m}$  au niveau de l'échantillon, est légèrement focalisant (75  $\mu\text{m}$  au niveau du détecteur plaque image).

Ces expériences ont été faites avec une géométrie en transmission en utilisant un capillaire en verre de 0,3 mm de diamètre. Le capillaire a été scellé et fixé sur le goniomètre avec une colle époxy résistant à haute température (500 K), l'Araldite® 2013.

Afin d'établir un fichier de calibration, une mesure avec du silicium (NIST SRM 640e) comme calibrant a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales. Les détails de l'élaboration du fichier de calibration sont donnés en **annexe 6**. La stratégie de collecte est détaillée dans le **tableau III.10**. Un cycle complet d'hystérèse a été suivi entre 380K et 100 K avec vingt et un diffractogrammes enregistrés à vingt et une températures, aussi bien au refroidissement qu'au chauffage, soit quarante-deux diffractogrammes au total. Les diffractogrammes de poudre ont été extraits avec le logiciel 2DP (2D Data Processing, Rigaku) après intégration des images. Les détails de l'intégration sont donnés en **annexe 7**.

Tableau III.10: Stratégies de collecte pour enregistrer un diffractogramme de poudre de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  à différentes températures.

	Dx (mm)	$\omega$ (°)	$\varphi$ (°)	$\chi$ (°)	$t_{\text{exp}}$ (s)	°/image (°)	Longueur du $\varphi$ scan (°)
1 <sup>er</sup> $\varphi$ scan	127,4	180	0	40	800	265	265

Un affinement Rietveld a été effectué sur chacun des diffractogrammes à l'aide du logiciel Jana 2006<sup>[38]</sup>. La position des atomes n'a pas été affinée et le bruit de fond a été modélisé en combinant un bruit de fond manuel, pour la bosse de diffusion provenant du capillaire en verre, et un polynôme de Chebyshev à huit coefficients. Les paramètres de maille des deux phases ainsi que le facteur d'échelle ont été affinés. Enfin, l'affinement du profil des raies a été fait en utilisant une équation de type Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt<sup>[39]</sup>. Ce dernier est délicat en raison de l'importante contribution instrumentale à l'élargissement des pics de Bragg (**annexe 6**). Par la suite, uniquement le paramètre correspondant à

l'élargissement Lorentzien des tailles des domaines cohérents a été affiné. Les profils de raies des phases HS et BS ont été contraints à être identiques.

### III-A-2-1-b Mécanisme de transition

L'analyse des diffractogrammes de poudre aux différentes températures confirme **le mécanisme de transition en domaine sur la poudre de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$** . Ceci est particulièrement évident au vu de l'évolution des intensités des pics de Bragg caractéristiques des phases HS et BS, les pics (110), en fonction de la température (*figure III.11*).

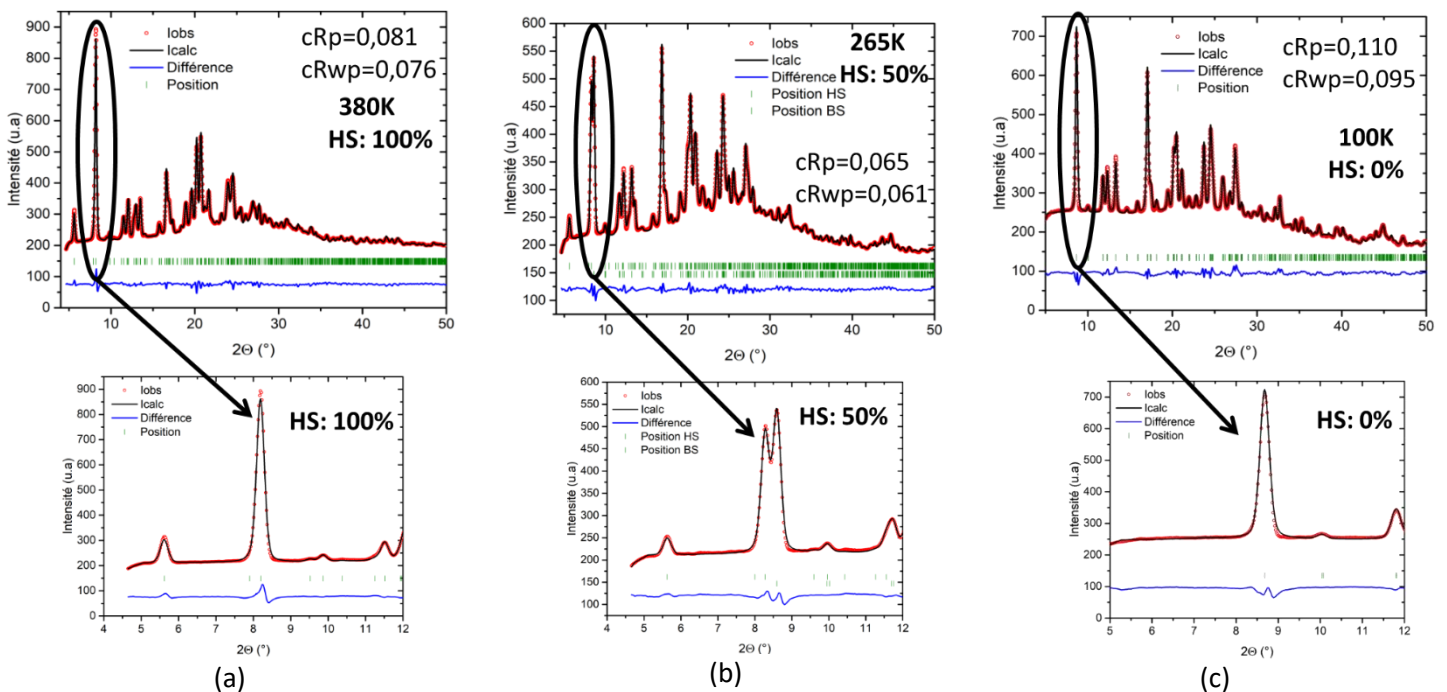


Figure III.11: (Haut) Affinements Rietveld des diffractogrammes de poudre enregistrés à (a) 380 K, (b) 265 K et (c) 100 K, montrant le mécanisme de transition en domaine. (Bas) Zoom sur les pics caractéristiques des phases HS et BS.

Comme attendu pour un mécanisme de transition en domaine et sous réserve que chaque grain de poudre se comporte de la même manière que le monocristal, l'intensité du pic caractéristique de la phase HS, (110) diminue avec la température, alors que celle du pic caractéristique de la phase BS, (110) augmente. La position des pics caractéristiques ne varie que très peu avec la température. Par ailleurs cette évolution des intensités des pics avec la température nous montre qu'il est possible de suivre la transition de spin par diffraction des rayons X sur poudre à température variable.

## III-A-2-1-c Suivi de la transition de spin

Les affinements Rietveld effectués sur chacun des quarante-deux diffractogrammes ont non seulement permis de déterminer précisément **les ratios des phases HS et BS à chaque température** mais aussi d'établir les paramètres structuraux et microstructuraux de chacune des phases **de façon indépendante**. L'apport de cette approche est double. Premièrement, il est possible de **suivre la transition de spin d'une phase cristalline par diffraction des rayons X sur poudre**. Deuxièmement, contrairement aux expériences de diffraction sur monocristal où les paramètres de maille obtenus à une température donnée sont une moyenne des valeurs HS et BS dans l'échantillon ou correspondent seulement à la phase majoritaire, ici, il est possible d'extraire **indépendamment** les variations des paramètres de maille HS et BS. Un tel résultat offre **une description complète et fiable des phases HS et BS sur tout l'intervalle de température**. Cette méthode d'analyse est d'autant plus importante **qu'elle autorise une mesure globale de l'ensemble de l'échantillon, comparable aux mesures magnétiques, de spectroscopie**, contrairement aux mesures de diffraction sur monocristal.

La transition de spin a donc pu être suivie par diffraction des rayons X sur poudre à température variable et **la courbe représentant le taux HS en fonction de la température a pu être reproduite**. **La boucle d'hystérèse est parfaitement décrite par une sonde cristallographique (figure III.12)**. L'évolution progressive et monotone du taux affiné HS/BS confirme la pertinence des affinements Rietveld. **Les températures de transition et largeur d'hystérèse sont très similaires à celles obtenues à partir des mesures magnétiques** ; diffraction :  $T_{1/2\downarrow} = 266$  K,  $T_{1/2\uparrow} = 310$  K et  $\Delta T = 44$  K, magnétisme :  $T_{1/2\downarrow} = 266$  K,  $T_{1/2\uparrow} = 307$  K et  $\Delta T = 41$  K. Notons que ces mesures sont parfaitement reproductibles.

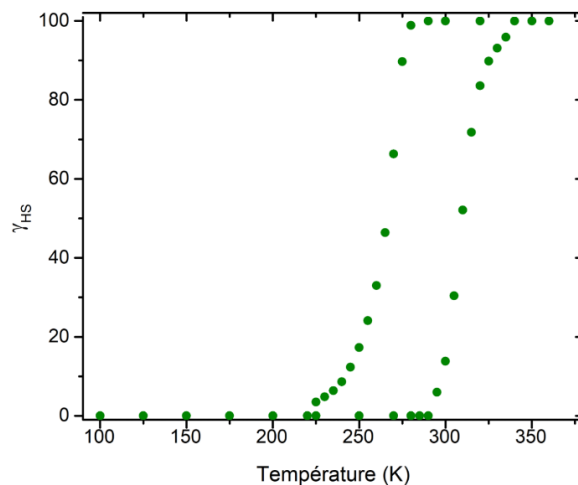


Figure III.12: Evolution du taux HS en fonction de la température déduite des affinements Rietveld des quarante-deux diffractogrammes enregistrés.

#### III-A-2-1-d Séparation des contributions volumiques

Analyser des diffractogrammes de poudre par la méthode Rietveld permet d'affiner indépendamment chacune des deux phases. Ainsi **les évolutions des paramètres de maille des phases HS et BS ont pu être déterminées sur tout l'intervalle de température, et notamment sur l'intervalle de température où chacune des deux phases coexistent (figure III.13).**

Dans le cas présent, les paramètres structuraux de la phase HS ont été déterminés sur tout l'intervalle de température, [380 K – 225 K], en refroidissement et [295 K – 380 K] en chauffage. En parallèle, les paramètres structuraux de la phase BS ont été déterminés sur [280 K – 100 K] en refroidissement et [100 K – 335 K] en chauffage. **Il existe donc une large plage de coexistence des deux phases**, de 55 K en refroidissement [280 K – 225 K] et de 40 K en chauffage, [295 K – 335 K].



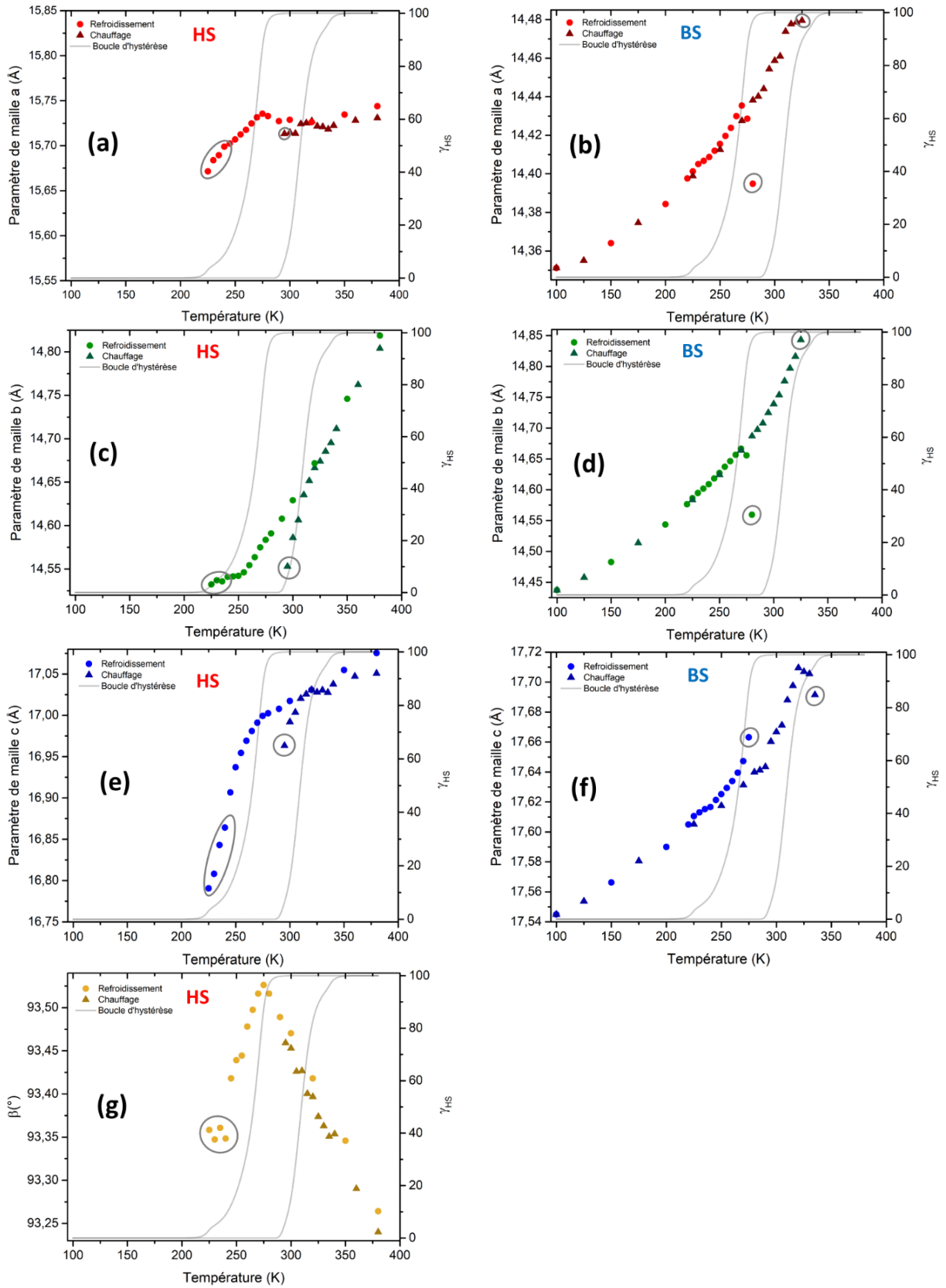


Figure III.13: Evolution des paramètres de maille au refroidissement et au chauffage de la phase HS ((a), (c), (e) et (g)) et de la phase BS ((b), (d) et (f)). Les cercles gris représentent les résultats les moins fiables car déterminés pour une phase ayant un taux de présence en dessous de 10%.

Les variations indépendantes des paramètres de maille des phases HS et BS présentées en *figure III.12* reflètent uniquement l'effet de la température. Nous constatons que la contraction (ou dilatation) thermique est globalement continue en ce qui concerne les paramètres de maille de la phase BS. La contraction thermique de la phase BS est globalement isotrope avec une diminution entre 0,2 et 0,4 Å pour les trois paramètres. En revanche, l'évolution des paramètres de maille de la phase HS avec la température n'est pas constante et beaucoup plus anisotrope. Cependant, il semble raisonnable de conclure que le paramètre *a* reste globalement constant (variation inférieure à 0,1 Å), alors que les paramètres *b* et *c* diminuent de 0,3 Å. Enfin, l'angle  $\beta$  augmente puis décroît au moment de la transition. De la même manière, des ruptures de pente dans les variations des paramètres de maille sont observées et à ce jour, inexplicables. Elles pourraient être interprétées comme un effet de la transition de spin sur la phase HS. Toutefois, il est fort probable que cet effet vienne de l'apparition de corrélations lors de l'affinement avec une influence de la phase BS sur la phase HS lorsque le taux de cette dernière devient faible. Il ne faut pas oublier que lors de cette expérience, la contribution instrumentale n'est pas négligeable et que les pics de Bragg sont assez larges conduisant à une superposition importante de ces derniers.

Notons que dans les phases HS et BS, le paramètre *b* est celui qui se contracte le plus (*tableau III.11*). Ceci correspond à la direction inter-feuillet de l'empilement cristallin (*figure III.14*).

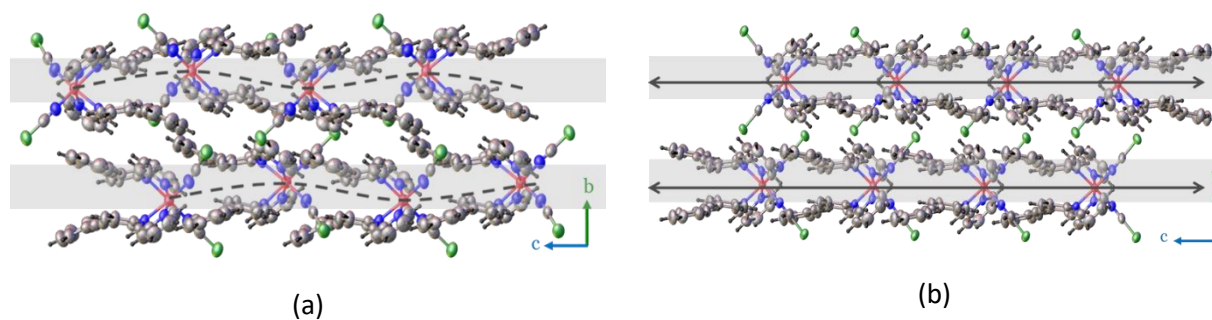


Figure III.14: Visualisation des feuillets sur la projection suivant la direction  $[100]$  de la structure du  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  (a) dans la phase HS et (b) dans la phase BS.

Ces variations en fonction de la température, conjointes mais indépendantes, des phases HS et BS ne sont techniquement pas observables en diffraction des rayons X sur monocristal à température variable sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Les variations globales des paramètres de maille ont été calculées où il y a le plus de points, l'intervalle  $[380 - 225 \text{ K}]$  au refroidissement, pour la phase HS et l'intervalle  $[100 - 335 \text{ K}]$  au chauffage, pour la phase BS. Ces variations sont reportées dans le *tableau III.11*.

Tableau III.11: Variations globales en % des paramètres de maille de la phase HS sur la branche descendante de l'hystérèse et de la phase BS sur la branche montante de l'hystérèse.

		Sur toute la plage de température
<b>Plage de température</b>		[380 K – 225 K]
<b>Branche descendante</b>		
<b>Phase HS</b>	<b>Variation des paramètres de maille</b>	$\Delta a/a = - 0,46 \%$
		$\Delta b/b = - 1,9 \%$
		$\Delta c/c = - 1,7 \%$
<b>Plage de température</b>		[100 K – 335 K]
<b>Branche montante</b>		
<b>Phase BS</b>	<b>Variation des paramètres de maille</b>	$\Delta a/a = + 0,96 \%$
		$\Delta b/b = + 3,3 \%$
		$\Delta c/c = + 0,84 \%$

A l'aide de ces variations indépendantes des paramètres de maille, il est possible d'obtenir la dépendance purement thermique des volumes des phases HS et BS sur l'ensemble de l'intervalle de température englobant la zone de transition de spin (*figure III.15*).

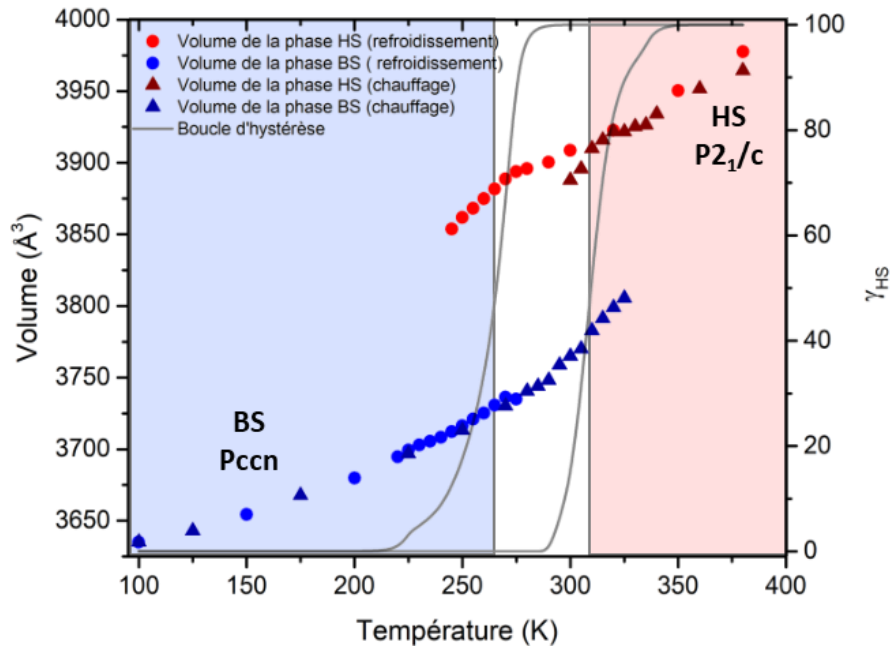


Figure III.15: Représentation innovante de la dépendance en température des volumes des mailles HS et BS obtenus à partir des affinements indépendants mais concomitants des phases HS et BS. La zone rouge, respectivement bleue, représente la plage de température où la phase HS, respectivement BS, est la phase majoritaire.

De ce fait, **la variation des volumes de maille de chaque phase permet de séparer, de façon fiable, la contribution thermique de contribution de la transition de spin à la variation de volume.** Au refroidissement,  $\Delta V_{SCO}$  est de - 3,9 % et au chauffage,  $\Delta V_{SCO}$  est de + 3,3 %. **Cette valeur est finalement**

similaire au  $\Delta V_{SCO}$  obtenue par comparaison au  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et confirme que le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  présente l'une des plus fortes variations de volume associée à la transition de spin. Par ailleurs, les volumes des phases HS et BS semblent évoluer de manière similaire.

Ainsi, nous pouvons conclure que si une variation isotrope est considérée, celle du volume par exemple, les phases HS et BS se comportent de manière semblable alors que ce n'est pas le cas si des variations anisotropes sont examinées, comme l'évolution des paramètres de maille.

### III-A-2-2 Suivi de la transition de spin par Calorimétrie Différentielle à Balayage

Il a été montré aussi bien sur poudre que sur monocristal que le mécanisme de transition de spin dans le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  est un mécanisme en domaine. Nous avons aussi démontré que la transition est du premier ordre. Ceci est aussi visible en diffraction des rayons X sur poudre à température variable avec la coexistence des phases HS et BS. **Un pic d'enthalpie, correspondant à l'échange d'énergie  $\Delta H$  doit donc être observé en calorimétrie différentielle à balayage.**

La mesure de calorimétrie a été faite au LOMA en collaboration avec Philippe Négrier. Une quantité de poudre de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , 15,10 mg de poudre, a été placée dans une capsule en aluminium sertie. Cette dernière a été pesée avant et après la mesure pour vérifier qu'il y n'ait pas eu une perte de masse. La mesure a été menée entre 173 K et 373 K avec une vitesse de balayage en température de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  afin de pouvoir être comparée aux mesures magnétiques effectuées à la même vitesse de balayage. L'appareil a été au préalable calibré en utilisant deux étalons (l'eau et l'indium pour la température et l'indium pour l'énergie) analysés avec la même vitesse de balayage de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le résultat de la mesure est présenté dans la **figure III.16**.

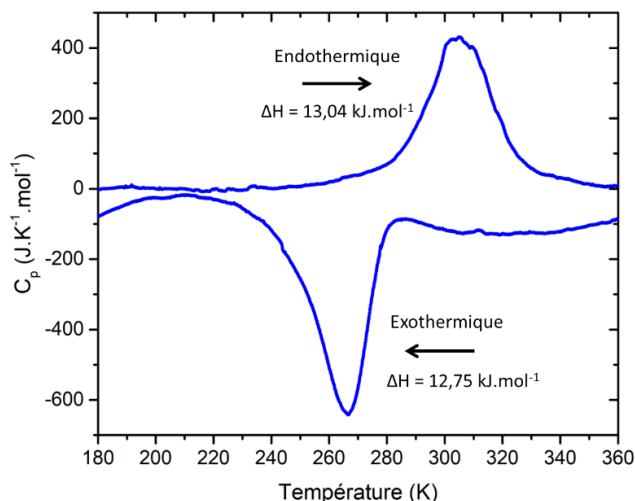


Figure III.16: Mesure de calorimétrie différentielle à balayage montrant l'évolution de la capacité calorifique avec la température pour le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Comme attendu, **le thermogramme présente deux pics, un dans le sens exothermique et un dans le sens endothermique, caractérisant les transitions HS vers BS et BS vers HS, respectivement.** Les  $\Delta H$  ont été estimés en prenant une ligne de base sans considérer un saut de  $C_p$  au moment de la transition. Les  $\Delta H$  obtenus sont  $12,75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la transition HS vers BS, et  $13,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la transition BS vers HS. **Les valeurs obtenues dans les deux sens de variations de température sont très proches ce qui montre la cohérence de la mesure.** Les valeurs des  $\Delta H$  sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature pour des composés de la même famille ou plus généralement des composés avec des groupements thiocyanate ou sélénocyanate. Le **tableau III.12** établit une liste non-exhaustive de ces composés.

Tableau III.12: Caractère, température et enthalpie de transition pour des composés moléculaire ayant deux branches NCX avec X= S, Se.

Nom du composé	Caractère de transition	T <sub>1/2</sub> (K)	ΔH (kJ.mol <sup>-1</sup> )
[Fe(PM-PeA) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub> ]	Abrupte	T <sub>1/2</sub> ↓ = 267	12,75 [ce travail]
	Large hystérèse	T <sub>1/2</sub> ↑ = 305	13,04 [ce travail]
[Fe(phen) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub> ]	Abrupte	231	11,60 <sup>[40]</sup>
Trans-[Fe(8)(NCSe) <sub>2</sub> ]	Graduelle	357	10,9 <sup>[41]</sup>
[Fe(PM-BiA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] phase I	Abrupte	T <sub>1/2</sub> ↓ = 168	10,06 <sup>[42]</sup>
	Faible hystérèse	T <sub>1/2</sub> ↑ = 173	
[Fe(bt)(NCS) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .bpym	En étape	T <sub>1/2</sub> ↓1 = 181	9,54 <sup>[43]</sup>
		T <sub>1/2</sub> ↓2 = 172	
[Fe(bt)(NCSe) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .bpym	En étape	T <sub>1/2</sub> ↓1 = 221	9,11 <sup>[43]</sup>
		T <sub>1/2</sub> ↓2 = 218	
Trans-[Fe(8)(NCS) <sub>2</sub> ]	Graduelle	288	8,91 <sup>[44]</sup>
[Fe(PM-PeA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	Abrupte	T <sub>1/2</sub> ↓ = 188	8,86 <sup>[45]</sup>
	Large hystérèse	T <sub>1/2</sub> ↑ = 255	
[Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	Abrupte	176	8,60 <sup>[40]</sup>
[Fe(abpt) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub> ]	Graduelle	224	8,60 <sup>[46]</sup>
[Fe(PM-AzA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	Graduelle	189	6,68 <sup>[45]</sup>
[Fe(PM-FIA) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub> ]	Graduelle	236	6,68 <sup>[45]</sup>
Trans-[Fe(bapbpy)(NCSe) <sub>2</sub> ]	Graduelle	195	6,24 <sup>[41]</sup>
Trans-[FeβMe <sub>2</sub> (bapbpy)(NCS) <sub>2</sub> ]	Graduelle	170	6,01 <sup>[44]</sup>
Trans-[Fe(bapbpy)(NCS) <sub>2</sub> ]	Etape	T <sub>1/2</sub> ↓1 = 221	5,85 <sup>[44]</sup>
		T <sub>1/2</sub> ↓2 = 192	8,65
[Fe(abpt) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	Graduelle	180	5,80 <sup>[46]</sup>
[Fe(PM-FIA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	Abrupte	165	5,19 <sup>[45]</sup>
Trans-[FeβMe <sub>2</sub> (bapbpy)(NCSe) <sub>2</sub> ]	Graduelle	214	4,73 <sup>[41]</sup>
Trans-[Fe(7)(NCSe) <sub>2</sub> ]	Abrupte	154	4,43 <sup>[41]</sup>
[Fe(py) <sub>2</sub> (phen)(NCS) <sub>2</sub> ].0,25py	Abrupte	106	3,70 <sup>[47]</sup>
Trans-[Fe(7)(NCS) <sub>2</sub> ]	Abrupte	T <sub>1/2</sub> ↓ = 113	2,73 <sup>[44]</sup>
	Faible hystérèse	T <sub>1/2</sub> ↑ = 125	
Trans-[FeδMe <sub>2</sub> (bapbpy)(NCSe) <sub>2</sub> ]	Abrupte	137	1,66 <sup>[41]</sup>

Les températures de début d'évènement et de sommet de pics sont respectivement, 279 K et 267 K pour la transition HS vers BS et 281 K et 305 K pour la transition BS vers HS. Même s'il s'agit d'une transition du premier ordre et que d'un point de vue thermodynamique, seule la température de début

d'évènement (température onset) a une signification, **nous remarquons que les températures de sommet de pic correspondent assez bien avec les  $T_{1/2}$  observés par mesures magnétiques et en diffraction** (magnétisme :  $T_{1/2\downarrow} = 266$  K,  $T_{1/2\uparrow} = 307$  K et diffraction :  $T_{1/2\downarrow} = 266$  K,  $T_{1/2\uparrow} = 310$  K). Ces corrélations entre le sommet de pic et les températures de transitions  $T_{1/2}$  ont été reportées dans la littérature<sup>[41]</sup>. Par la suite, nous nous proposons de comparer les caractères et températures de transition obtenus à partir des trois techniques de mesure, le magnétisme, la diffraction des rayons X et la calorimétrie.

### III-A-2-3 Comparaison Magnétisme / Diffraction / Calorimétrie

Les paragraphes précédents ont présenté la caractérisation de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  sur poudre par trois techniques différentes, le magnétisme, la diffraction des rayons X sur poudre et la calorimétrie différentielle à balayage. **Ces trois techniques ont donné des températures de transition et des largeurs d'hystérèse très semblables mais avec parfois quelques kelvins de différence.**

La superposition des boucles d'hystérèse obtenues par les trois techniques (**figure III.17**) et le **tableau III.13** résumant les températures de transitions et largeurs d'hystérèse, permettent une comparaison fine des résultats. Les boucles d'hystérèse obtenues par mesure magnétique et par diffraction ont déjà été présentées. Celle provenant de la mesure de calorimétrie a été obtenue par intégration, sur les plages de température [321 K – 210 K] en refroidissement et [179 K – 373 K] en chauffage, du signal de flux de chaleur en fonction de la température.

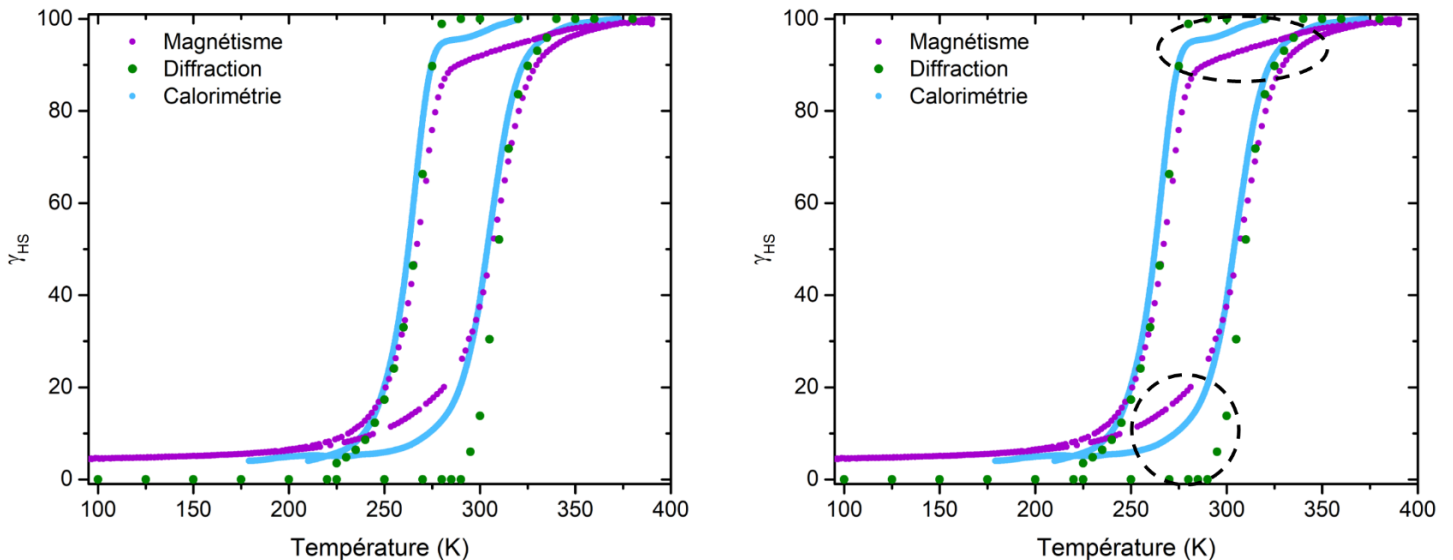


Figure III.17: Superposition des boucles d'hystérèse obtenues par différentes techniques de mesures : magnétique, diffraction et calorimétrie (gauche). Mise en évidence des différences entre les trois techniques par des cercles en pointillés (droite).

Tableau III.13: Températures de transition et largeur d'hystérèse mesurées sur la poudre B de  $[Fe(PM-PeA)_2(NCSe)_2]$  par magnétisme, diffraction et calorimétrie.

Technique de mesure	$T_{1/2} \downarrow$	$T_{1/2} \uparrow$	$\Delta T$
Magnétisme	266 K	307 K	41 K
Diffraction	266 K	310 K	44 K
Calorimétrie	267 K	305 K	38 K

La figure III.17 et le tableau III.13, montrent tous deux le caractère très coopératif de la transition de spin dans le  $[Fe(PM-PeA)_2(NCSe)_2]$  quelle que soit la technique de mesure employée. En effet, les largeurs d'hystérèse et les températures de transition sont très proches pour les différentes techniques de mesure. Les  $T_{1/2} \downarrow$  sont identiques alors que les  $T_{1/2} \uparrow$  mesurés varient entre 305 et 310 K.

Les boucles d'hystérèse se superposent de façon assez remarquable. Cependant, nous observons quelques différences au début de la transition de spin, aussi bien au refroidissement qu'au chauffage. Tout d'abord, il subsiste un résidu HS à basse température, de l'ordre de 5 %, pour la mesure magnétique alors qu'il n'est pas présent sur la mesure en diffraction.

La boucle d'hystérèse obtenue par la diffraction des rayons X sur poudre à température variable, semble très symétrique comparée à celles obtenues par mesure magnétique et par calorimétrie. Au refroidissement, sur la mesure de diffraction, la poudre reste entièrement dans l'état HS jusqu'à 280 K avant de transiter de manière très abrupte jusqu'à 250 K avec un taux HS autour de 20 %. Un ralentissement de la transition est observé entre 250 K et 220 K où l'échantillon est entièrement dans l'état BS. Au chauffage, la poudre reste entièrement dans l'état BS jusqu'à 290 K avant que le taux HS augmente fortement jusqu'à 325 K. Un léger ralentissement de la transition BS vers HS est aussi observé jusqu'à 340 K.

La boucle d'hystérèse magnétique est moins symétrique. En effet, la transition peut être découpée en plusieurs régimes, avec une étape graduelle en début et fin de transition et une partie abrupte globalement identique à celle décrite par la diffraction des rayons X sur poudre. Sur la branche descendante de l'hystérèse, il y a une variation graduelle du taux HS entre 380 K et 288 K, où le taux HS atteint 80 % avant la transition abrupte. Comme observé en diffraction, il y a un ralentissement de la transition à partir de 250 K jusqu'à 175 K où le taux HS est d'environ 5 %. Sur la branche montante de l'hystérèse, le même phénomène est visible avec une première transition graduelle jusqu'à 290 K où le taux HS atteint 25 % avant une transition très abrupte. Notons tout de même que le régime abrupt de la transition débute aux mêmes températures sur les mesures magnétiques et sur les mesures en diffraction. En résumé, la transition observée avec les mesures magnétiques commence avant celle observée avec



**les mesures en diffraction. Cependant, la transition abrupte observée avec les mesures en diffraction coïncide avec la transition abrupte observée avec les mesures magnétiques. La partie abrupte correspond donc à la transition de la phase cristalline.**

La boucle d'hystérèse décrite par les mesures calorimétriques est, elle, un « intermédiaire » entre celle mesurée par la mesure magnétique et celle mesurée en diffraction.

Ces différences peuvent avoir plusieurs explications. **La première explication est celle de protocoles de mesure différents.** En effet, la mesure magnétique et la mesure en calorimétrie ont été effectuées en balayage en température. Ceci est impossible en diffraction car l'enregistrement d'un diffractogramme nécessite au moins un temps d'acquisition de trois minutes. Cependant, cette explication est peu convaincante car les températures de transition et largeur d'hystérèse obtenues sont très similaires quelle que soit la technique employée.

La deuxième explication, la plus probable, s'appuie sur le fait que **les grandeurs mesurées par les trois techniques sont différentes.** La mesure magnétique sonde un état de spin alors que la diffraction donne le taux d'une phase cristalline. Enfin la calorimétrie quantifie un échange d'énergie. Il est donc possible que l'échantillon de poudre analysé contienne une partie « non cristalline ». Cette dernière, *a priori* de coopérativité plus faible, présente une transition de spin graduelle. Cette partie « non cristalline » est difficilement détectable en diffraction mais ses propriétés magnétiques peuvent être mesurées. Par ailleurs, un échantillon hétérogène, contenant une partie cristalline et une autre « non cristalline » présente un  $\Delta H$  plus faible. La poudre de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  contiendrait donc une phase « non cristalline » qui commencerait à transiter avant la phase cristalline et dont une partie pourrait être bloquée dans l'état HS à basse température.

### III-A-3- Conclusion Partielle

Dans cette première partie, **la diffraction des rayons X sur monocristal** d'une part et **sur poudre** d'autre part ont pu montrer leur **complémentarité dans l'étude de l'hystérèse thermique** de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . Plusieurs notions ont ainsi pu être abordées. Tout d'abord, **le mécanisme de transition de spin en domaines** a pu être mis en évidence sur monocristal à l'aide des figures de précession réalisées à température variable. Par ailleurs, le choix d'une intensité d'un pic de Bragg caractéristique de la phase HS comme paramètre d'ordre et sa chute brutale avec la température montrent **le caractère de premier ordre de la transition de spin dans  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$** . Ceci est confirmé par **la coexistence des phases HS et BS** sur un très large intervalle de température. De la même manière, **le mécanisme a pu être confirmé sur poudre** par la diffraction des rayons X sur poudre à température variable. **L'évolution**

**de l'intensité des pics caractéristiques de la phase HS et BS permet un suivi précis de la transition de spin, avec une mesure globale de l'échantillon.** La boucle d'hystérèse a pu être reproduite par une sonde cristallographique.

L'évolution de la maille cristalline a été explorée sur monocristal montrant **une forte anisotropie** dans l'évolution des paramètres de maille. Cette anisotropie a pu être corrélée aux propriétés de l'empilement cristallin. Ce travail complète la description structurale proposée dans le chapitre précédent à l'**échelle de la maille cristalline**. Sur poudre, l'affinement Rietveld effectué de manière indépendante sur les phases HS et BS a amené à la détermination fiable des évolutions des paramètres structuraux des phases HS et BS. Ainsi, il a été démontré que **l'évolution indépendante des mailles HS et BS est très différente de l'évolution moyenne observée en monocristal**. Alors que l'évolution de la phase BS est globalement isotrope, celle de la maille HS est très anisotrope

Enfin, les effets thermiques et ceux dus à la transition de spin ont été déconvolués avec deux approches différentes. La première, **sur monocristal** consiste à explorer la dépendance en température d'un **analogue isostructural**, ne présentant pas de transition de spin sur l'intervalle de température étudié. Cette dépendance est associée aux effets purement thermiques. La deuxième approche, **sur poudre**, est nouvelle et réside dans **la détermination des évolutions indépendantes des volumes des mailles HS et BS**. Finalement, les deux approches donnent des résultats très similaires avec **un  $\Delta V_{SCO}$  autour de 3,6 %**. Cette variation est assez importante pour un composé mononucléaire et pourrait être intéressante pour d'éventuelles applications comme des interrupteurs moléculaires.

L'approche développée ici pour l'analyse des diffractogrammes de poudre enregistrés à température variable, montre comment **la diffraction sur poudre peut être un outil essentiel dans l'étude et la compréhension des matériaux à transition de spin**. Evidemment, des améliorations sont à apporter, comme par exemple la détermination de l'évolution des paramètres microstructuraux au cours de la transition de spin, mais l'application de cette méthode à un large panel de composés donnerait **une nouvelle perspective à l'étude des matériaux présentant des transitions de phase au-delà de la transition de spin**.

Dans un deuxième temps, nous avons pu observer des différences de températures de transition et de largeur d'hystérèse entre la poudre et les monocristaux et même entre deux monocristaux. Les boucles d'hystérèse mesurées par trois techniques différentes, la mesure magnétique, la diffraction et la calorimétrie ont été comparées. **Ces trois techniques décrivent, de manière assez remarquable, des boucles d'hystérèse quasi identiques**. Les températures de transitions et largeurs d'hystérèse sont très similaires. Cela montre d'une part l'intérêt de développer des techniques globales de mesure de

l'échantillon et d'autre part que l'argument de techniques différentes pour justifier des écarts importants de températures de transition n'est pas recevable. Cependant, il existe des différences, mises en évidence par la superposition des boucles d'hystérèse issues des trois techniques de mesure qui semblent faire ressortir deux parties de nature distinctes dans le composé étudié. L'échantillon serait constitué d'une partie cristalline, majoritaire, et d'une partie « non cristalline » invisible aux rayons X ayant un comportement différent. La raison à d'éventuels écarts entre différents échantillons pourrait donc être liée à la nature des échantillons pouvant être de qualité cristalline différente. Cette observation constitue une première étape vers la description d'**effets microstructuraux sur les caractères de transition de spin**, sujet qui sera développé dans la partie suivante.

### III-B- Les effets de taille

Dans la partie précédente, nous avons évoqué **la présence d'une phase « non cristalline » pouvant influencer sur les caractéristiques de transition de spin de l'échantillon**. Des écarts significatifs concernant les températures de transitions entre la poudre et les monocristaux ont été remarqués. Des discordances sont aussi observées sur un même échantillon, en fonction de la technique de mesure utilisée pour observer le phénomène de transition de spin. Ces diverses techniques ne sondant pas les mêmes grandeurs (propriétés magnétiques, électroniques, thermodynamiques, structurales...), la comparaison des résultats peut mettre en évidence **les effets de tailles sur les caractéristiques de transition**. Afin d'illustrer ces propos, le **tableau III.14** résume les températures de transition et largeur d'hystérèse obtenues sur différents échantillons de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , avec différentes techniques. Cette disparité des températures de transition, sans doute un peu plus marquée pour ce composé, se retrouve aussi dans l'analogue au soufre. Une recherche bibliographique dénombre une dizaine de températures de transitions reportées pour le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ .

Tableau III.14: Liste (non exhaustive) des températures de transition et largeurs d'hystérèse, reportées dans la littérature pour le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  et obtenues au cours de ce travail de thèse pour le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

	Technique	Echantillon	$T_{1/2} \downarrow$	$T_{1/2} \uparrow$	$\Delta T$
$[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$	Magnétisme <sup>[48]</sup>	Collection de monocristaux	194 K	231 K	37 K
	EPR <sup>[49]</sup>	Poudre	195 K	255 K	60 K
	Magnétisme <sup>[50]</sup>	Poudre	195 K	255 K	60 K
	Diffraction <sup>[5]</sup>	Poudre	190 K	232 K	42 K
	Diffraction <sup>[5]</sup>	Monocristal	215 K	234 K	19 K
	Magnétisme <sup>[16]</sup>	Poudre / collection de monocristaux	188 K	238 K	40 K
	Capacité Calorifique <sup>[45]</sup>	Poudre	188 K	255 K	67 K
$[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$	Magnétisme	Poudre B	266 K	307 K	41 K
	Calorimétrie	Poudre B	266 K	310 K	44 K
	Diffraction	Poudre B	267 K	305 K	38 K
	Magnétisme	Monocristal 1	242 K	291 K	49 K
	Magnétisme	Monocristal 2	236 K	287 K	41 K
	Diffraction	Monocristal 3	250 K	293 K	43 K
	Diffraction	Monocristal 4	256 K	/	/

Cette diversité de températures de transition pour les composés  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCX})_2]$  avec  $X = \text{S}, \text{Se}$ , révèle **une variation des caractéristiques de transition avec les échantillons**. Ceci nous laisse penser à des effets de taille, ou du moins de qualité cristalline, sur le phénomène de transition de spin. Par exemple, les différences observées sur les monocristaux peuvent être liées à leur taille ou bien peut être à leur mosaïcité initiale. Dans cette deuxième partie, nous allons donc analyser, de manière systématique, par mesure magnétique, diffraction des rayons X, calorimétrie et microscopie, trois poudres de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  présentant des caractéristiques de transition de spin différentes afin de déterminer les caractéristiques structurales à l'origine de ces observations et à quelle(s) échelle(s) physique(s) elles se situent.

### III-B-1- Généralités sur les effets de tailles

Dans la littérature, l'étude des effets de taille sur les matériaux à transition de spin s'est essentiellement portée sur l'échelle nanométrique. En effet, cette échelle est particulièrement intéressante car des phénomènes différents de ceux observés dans l'échantillon massif peuvent être observés. L'aire totale des interfaces étant plus importante dans un échantillon de taille nanométrique, les propriétés thermodynamiques sont modifiées. Les cinétiques de transition de phase sont changées et de nouvelles phases avec de nouvelles propriétés peuvent apparaître<sup>[51-55]</sup>. **Le phénomène de transition de spin étant intéressant par lui-même, la réduction de ces matériaux à l'échelle nanométrique peut**

**apporter de nouvelles propriétés** avec des applications en nanophotonique, nanoélectronique ou encore en spintronique. Cependant, cette réduction d'échelle pose de nombreuses questions, notamment sur la conservation de la coopérativité<sup>[56,57]</sup>. Des études théoriques basées sur le modèle d'Ising<sup>[58,59]</sup> prédisent **une diminution des températures de transition et une augmentation du résidu HS à basse température**, pouvant être attribuées à des effets de surfaces. Il est aussi prédit **une diminution de la largeur d'hystérèse** à cause de la diminution en nombre, de centres métalliques en interaction, jusqu'à sa disparition une fois la taille critique atteinte<sup>[58-61]</sup>. De nombreux composés reportés dans la littérature présentent un bon accord avec ces prédictions théoriques. Cependant, il a été observé une conservation ou une réapparition de l'hystérèse pour des particules de très petites tailles, en dessous de 3-4 nm<sup>[62-67]</sup>.

Une très large majorité des composés à transition de spin étudiés à l'échelle nanométrique concerne essentiellement deux familles de composés. La première est la famille des Fe(II)-Triazoles dont les composés ont une structure de chaîne unidimensionnelle (1D)<sup>[63,66,68-73]</sup>. La deuxième famille est celle des [Fe(pyrazine){M(CN)<sub>4</sub>}] (M = Ni, Pd, Pt), polymères de coordination tridimensionnels (3D)<sup>[74,75]</sup>. Les composés moléculaires semblent donc exclus de l'étude de la réduction de taille. Ceci est probablement dû au contrôle difficile de la taille des particules de ces matériaux. D'après notre examen de la littérature, seuls deux composés discrets ont été étudiés à l'échelle nanométrique<sup>[76-80]</sup>. Ces derniers présentent, au contraire un élargissement de l'hystérèse avec la réduction de taille. Cependant, les auteurs précisent que cette observation a sûrement comme origine une meilleure qualité cristalline, ce qui suppose l'apparition d'effets sur les caractéristiques de conversion de spin dès l'échelle microscopique. **A notre connaissance, aucune étude expérimentale approfondie, par diffraction se reporte à cette échelle microscopique.**

Néanmoins, **l'analyse d'échantillons polycristallins permet d'accéder aux informations microstructurales, notamment la taille des domaines cohérents ainsi que les microdéformations.** Cette forme d'échantillon étant, sans doute, la forme la plus adaptée aux applications des matériaux à transition de spin, l'étude de l'échelle microstructurale, jusqu'à lors très largement inexplorée, est essentielle.

### III-B-2- Comparaison de trois échantillons polycristallins : synthèse et caractérisation

#### *III-B-2-1 Synthèse*

Au cours de ce travail de thèse, plusieurs poudres ont été synthétisées. Dans cette partie, nous nous concentrerons plus particulièrement sur les propriétés magnétiques, thermodynamiques et structurales de trois d'entre-elles. D'une manière générale, les synthèses de ces poudres sont très similaires, le ligand PM-PeA a été synthétisé de la même manière que celle décrite dans le chapitre II. Les

solutions de «  $\text{Fe}(\text{NCSe})_2$  » et PM-PeA ont été préparées sous atmosphère inerte, avec des solvants fraîchement distillés ou désoxygénés. Les variations dans les protocoles consistent en des changements de concentrations, de vitesse d'ajout d'une solution dans l'autre ou de la température du milieu réactionnel. Les différentes synthèses sont décrites ci-après (**figure III.18**). Les poudres sont nommées, poudre A, B et C et le numéro de lot est précisé au début de chaque protocole.

- **Poudre A (lot MMET08)** : Elle a été synthétisée suivant le même protocole de synthèse décrit dans le chapitre II à l'exception de quelques petites différences. Le ligand PM-PeA est dissous dans 157 mL de **méthanol distillé**. La solution a dû être chauffée pour dissoudre tout le ligand. Puis **la solution de «  $\text{Fe}(\text{NCSe})_2$  », est ajoutée rapidement (quelques secondes) à l'aide d'une canule à la solution de PM-PeA**. Un précipité de couleur vert forêt, teintant la solution en noir, se forme instantanément. La solution est laissée sous agitation pendant 48h environ avant d'être filtrée. La poudre obtenue est lavée trois fois avec 30 mL de méthanol distillé puis avec de l'éther diéthylique. Le rendement est de 72,8 %
- **Poudre B (lot MMET32)** : Synthèse décrite dans le chapitre II.
- **Poudre C (lot MMET34)** : Tout comme pour la poudre A, le protocole de synthèse est identique à celui de la poudre B à quelques exceptions près. La solution contenant le ligand est ensuite transférée dans une ampoule à Brome à l'aide d'une canule. **La solution de «  $\text{Fe}(\text{NCSe})_2$  » est mise à reflux à 80°C puis la solution de PM-PeA est ajoutée goutte à goutte à la solution de «  $\text{Fe}(\text{NCSe})_2$  » pendant 3h**. Lorsque la solution est revenue à température ambiante, le précipité vert forêt obtenu est filtré et lavé trois fois avec de l'éther diéthylique. Le rendement est de 74,2%.

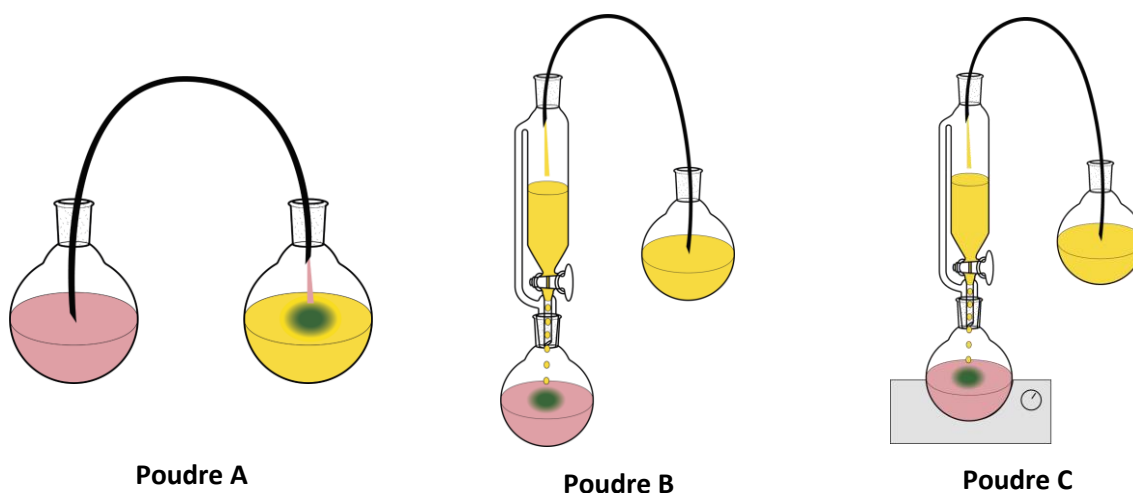


Figure III.18 : Différences de protocole de synthèse des poudres A, B et C. La différence se situe à la dernière étape de synthèse, celle de la complexation, lors de l'ajout d'une solution dans l'autre.

Les analyses élémentaires CHN et ICP ont été effectuées sur ces poudres. Les résultats sont donnés dans le **tableau III.15**.

Tableau III.15: Analyses élémentaires CHNS et ICP sur les différentes poudres de  $[Fe(PM-PeA)_2(NCSe)_2]$

% atomique	C	H	N	Fe	Se
Calculées	60,74	3,40	10,12	6,73	19,02
Poudre A	59,58	3,73	9,64	5,85	15,10
Poudre B	59,60	3,69	9,82	6,58	16,59
Poudre C	59,70	3,71	9,79	6,21	16,27

Ces analyses élémentaires montrent un bon accord entre la composition attendue et la composition réelle des poudres avec peut-être un écart un peu plus important pour la poudre A. Nous retrouvons, à nouveau, un écart important au niveau de la composition en sélénium sans doute dû à une mauvaise minéralisation.

### III-B-2-2 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de ces trois poudres ont été explorées à l'aide d'un magnétomètre SQUID. Les protocoles de chacune des mesures sont assez semblables et sont résumés dans le **tableau III.16**. Les propriétés magnétiques de la poudre B ont déjà été présentées dans la partie B de ce chapitre mais sont rappelées ici pour plus de clarté dans les comparaisons. Pour toutes les mesures, la poudre a été placée dans un sachet en polypropylène. Les mesures ont été faites en mode balayage en température avec une vitesse conservée constante pour un cycle thermique. Après la soustraction des contributions diamagnétiques provenant du sachet en polypropylène et du composé, les courbes  $\chi_{MT}$  vs T ont été tracées pour chacune des poudres (**figure III.19**).

Tableau III.16 : Protocoles de mesure magnétique sur un magnétomètre SQUID sur les poudres A, B et C.

N° expérience	Masse poudre (mg)	Température d'insertion (K)	Champ (Oe)	Nombre de cycles	Vitesse de Balayage (K.min <sup>-1</sup> )
<b>Poudre A</b>	MMET08-01	61,6	300	4	1 <sup>er</sup> cycle : 5 K.min <sup>-1</sup> 2 <sup>ème</sup> cycle : 5 K.min <sup>-1</sup> 3 <sup>ème</sup> cycle : 2 K.min <sup>-1</sup> 4 <sup>ème</sup> cycle : 1 K.min <sup>-1</sup>
	MMET08-02	20	300	2	1 <sup>er</sup> cycle : 5 K.min <sup>-1</sup> 2 <sup>ème</sup> cycle : 2 K.min <sup>-1</sup>
	MMET08-03	10,2	390	1	5 K.min <sup>-1</sup>
<b>Poudre B</b>	MMET32-01	33,9	300	4	1 <sup>er</sup> cycle : 5 K.min <sup>-1</sup> 2 <sup>ème</sup> cycle : 5 K.min <sup>-1</sup> 3 <sup>ème</sup> cycle : 2 K.min <sup>-1</sup> 4 <sup>ème</sup> cycle : 1 K.min <sup>-1</sup>
<b>Poudre C</b>	MMET34-01	26,6	390	3	5 K.min <sup>-1</sup>

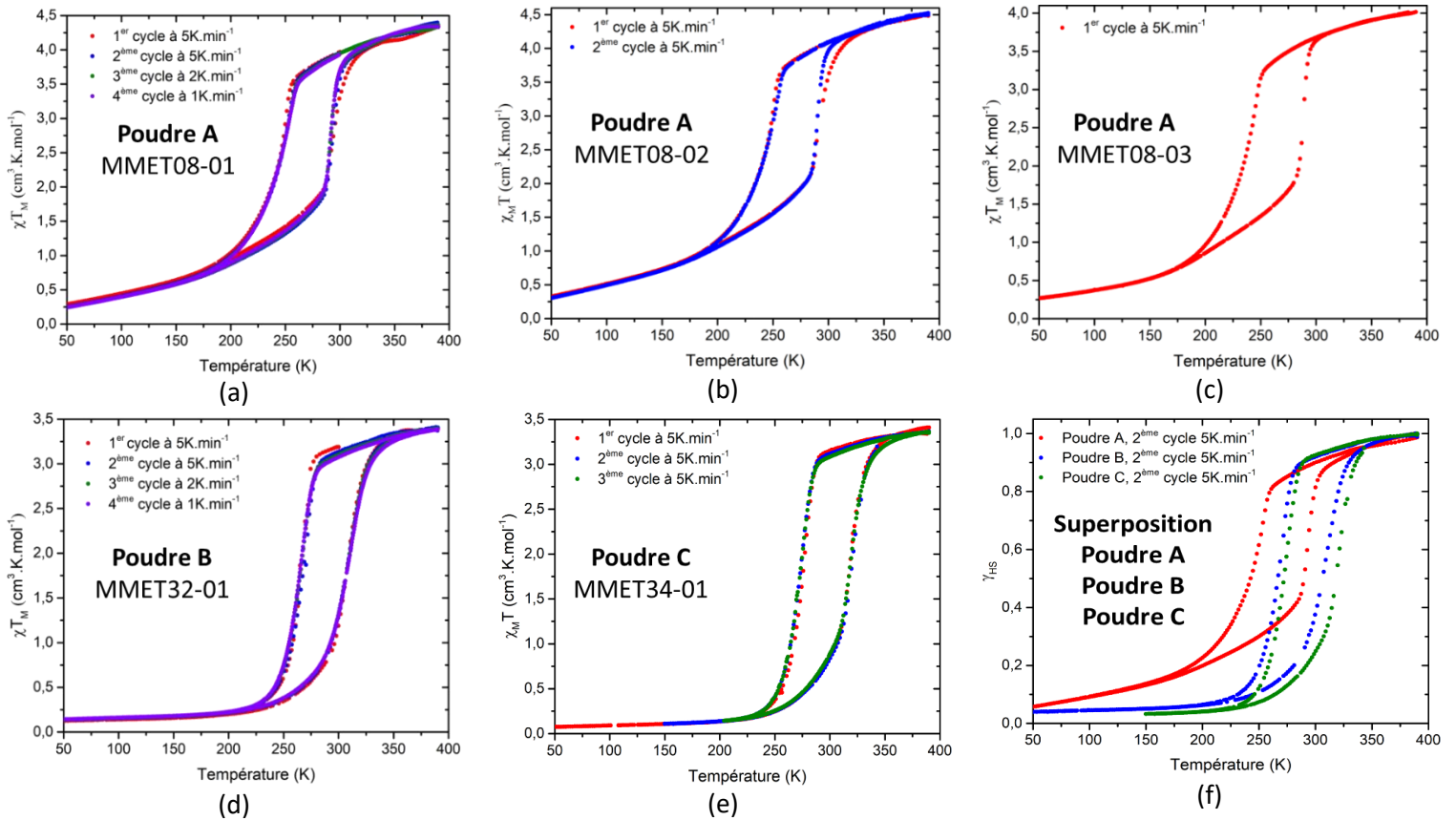


Figure III.19: Dépendance en température de  $\chi_M T$  obtenue à partir de mesures magnétiques SQUID sur différentes poudres de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , à différentes chronologie, (a) (b) et (c) sur la poudre A, (d) sur la poudre B, (e) sur la poudre C et (f) la superposition des deuxièmes cycles à  $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  des poudres A, B et C.

Les mesures magnétiques effectuées montrent une **très bonne reproductibilité**. Les **figures III.19.a, b** et **c** présentent des mesures effectuées sur la même poudre dans des conditions différentes et séparées dans le temps de plusieurs mois. L'allure des courbes est identique et les températures de transition ainsi que les largeurs d'hystérèse sont très similaires (**tableau III.17**). Le composé possède donc une grande stabilité dans le temps. Par ailleurs, les poudres A et B ont été cyclées avec différentes vitesses de balayage en température allant de 5 à 1  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  (**figures III.19.a** et **d**). Aucun décalage des températures ou variation de la largeur d'hystérèse n'est observé dans la gamme de vitesse étudiée démontrant ainsi la stabilité de l'hystérèse thermique. Enfin, la **superposition des courbes de variations du taux de phase HS,  $\gamma_{\text{HS}}$ , en fonction de la température, pour les poudres A, B et C révèle des différences significatives**. Les températures de transition sont différentes, de même que les largeurs d'hystérèse et le résidu HS à basse température (**tableau III.17**).



Tableau III.17: Températures caractéristiques, largeur d'hystérèse et résidu HS à basse température mesurés sur le premier cycle à  $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  pour chaque expérience sur les poudres A, B et C. L'incertitude sur la mesure de la température dans un magnétomètre SQUID est de  $0,1\text{ K}$ .

	N° expérience	$T_{1/2\downarrow}$	$T_{1/2\uparrow}$	$\Delta T$	Résidu HS à 50 K
	MMET08-01	242 K	289 K	47 K	6,6 %
<b>Poudre A</b>	MMET08-02	240 K	286 K	46 K	7,1 %
	MMET08-03	236 K	286 K	50 K	6,6 %
<b>Poudre B</b>	MMET32-01	266 K	307 K	41 K	3,7 %
<b>Poudre C</b>	MMET34-01	275 K	316 K	41 K	2,2 %

**La poudre A** est celle se démarquant le plus. **L'allure de l'hystérèse est très singulière.** Les différents régimes de transition (trois régimes graduel, abrupt et graduel) déjà observés sur les mesures magnétiques de la poudre B, présentée dans la première partie de ce chapitre sont aussi visibles sur les mesures magnétiques de la poudre A. Néanmoins, les différents régimes sont beaucoup plus prononcés sur la poudre A, notamment le régime graduel en remontée en température. En effet, le régime graduel s'étend sur 235 K avec une transition jusqu'à environ 40 – 45 % de phase HS à 285 K. Enfin, le comportement magnétique de **la poudre C** est très similaire à celui de la poudre B si ce n'est que **les températures de transitions sont de 9 K supérieures.**

### III-B-2-3 Mesures de calorimétrie

Les propriétés thermodynamiques des poudres A, B et C ont été explorées par calorimétrie différentielle à balayage. Ces mesures ont été effectuées au LOMA en collaboration avec Philippe Négrier. Le protocole de mesure employé est le même que celui utilisé pour la mesure de calorimétrie de la poudre B présentée précédemment. Une quantité de poudre de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , 17,59 mg et 14,70 mg pour les poudres A et C, respectivement, a été placée dans une capsule en aluminium sertie. Cette dernière a été pesée avant et après la mesure pour vérifier qu'il y n'ait pas eu une perte de masse. La mesure a été faite entre 173 K et 373 K avec une vitesse de balayage en température de  $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  afin de pouvoir être comparée aux mesures magnétiques effectuées à la même vitesse de balayage. Une seule capsule a été mesurée pour chacune des poudres. La variation de la capacité calorifique en fonction de la température est présentée dans la **figure III.20**, pour les trois poudres. Il s'agit du premier cycle pour chaque poudre. Le **tableau III.18** résume les enthalpies de transition obtenues à partir de l'intégration des pics. Une première approximation du  $\Delta S$  est donnée en utilisant la relation  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T_c}$  avec  $T_c = \frac{T_{1/2\downarrow} + T_{1/2\uparrow}}{2}$ .

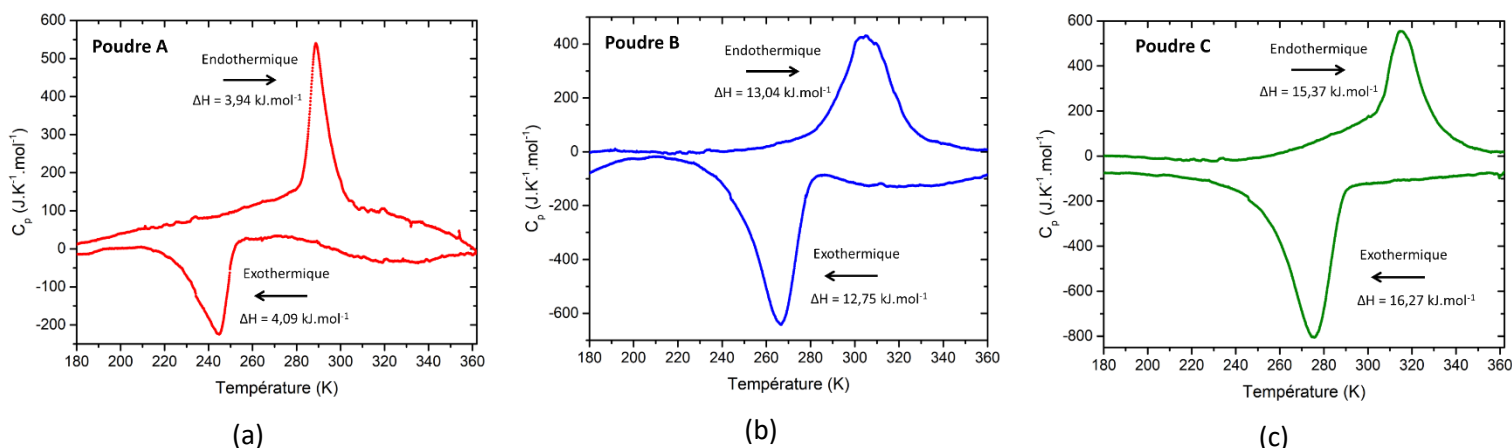


Figure III.120: Mesure de calorimétrie différentielle à balayage montrant l'évolution de la capacité calorifique avec la température pour (a) la poudre A, (b) la poudre B et (c) la poudre C.

Tableau III.18: Température de transition, enthalpie et entropie associée pour les poudres A, B et C de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

		$T_{1/2}$ (K)	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
<b>Poudre A</b>	Descente	245	4,09	15,70
	Montée	289	3,94	15,13
<b>Poudre B</b>	Descente	267	12,75	44,58
	Montée	305	13,04	45,59
<b>Poudre C</b>	Descente	272	16,27	55,62
	Montée	313	15,37	52,55

Les températures de transition obtenues pour toutes les poudres sont en accord avec les mesures magnétiques. Il y a donc une bonne cohérence entre les deux techniques. A nouveau, la poudre A se démarque des deux autres. La différence la plus notable concerne la valeur  $\Delta H$  associée à la transition de spin. En effet, la valeur du  $\Delta H$  pour la poudre A est trois et quatre fois inférieure à la valeur du  $\Delta H$  pour les poudres B et C, respectivement.

### III-B-2-4 Diffraction des Rayons X

#### III-B-2-4-1 Suivi de la transition en variation de température

Les propriétés structurales des trois poudres ont été étudiées par diffraction des rayons X sur poudre à température variable. Ces mesures ont été effectuées à l'IECB en collaboration avec Stéphane Massip. Le protocole employé est le même que celui décrit dans la partie A de ce chapitre pour le suivi de la transition de spin par une sonde cristallographique, de la poudre B. Les mêmes mesures et les mêmes affinements Rietveld ont été effectués sur les poudres A et C. Les facteurs d'accord des différents affinements pour les trois poudres sont donnés en annexe 8. Ces affinements Rietveld nous ont montré que les trois poudres étaient isostructurales dans les deux phases (tableau III.19).

Tableau III.19: Paramètres de maille de la phase HS à 300 K et de la phase BS à 100 K des poudres A, B et C prouvant leur isostructuralité.

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
300 K	Poudre A	15,743(4)	14,683(3)	17,023(3)	93,35(2)
	Poudre B	15,729(3)	14,629(2)	17,017(2)	93,47(1)
	Poudre C	15,758(3)	14,663(2)	17,034(2)	93,44(1)
100 K	Poudre A	14,376(6)	14,511(4)	17,539(5)	90
	Poudre B	14,351(3)	14,437(3)	17,545(3)	90
	Poudre C	14,368(4)	14,456(3)	17,576(4)	90

Comme il a été expliqué dans la première partie, l'affinement Rietveld des diffractogrammes de poudre enregistrés à différentes températures permet de **suivre la transition de spin par une sonde cristallographique et de reproduire la boucle d'hystérèse (figure III.21)**. De cette manière, **il est possible de déterminer les températures de transition et les largeurs d'hystérèse (tableau III.20)**.

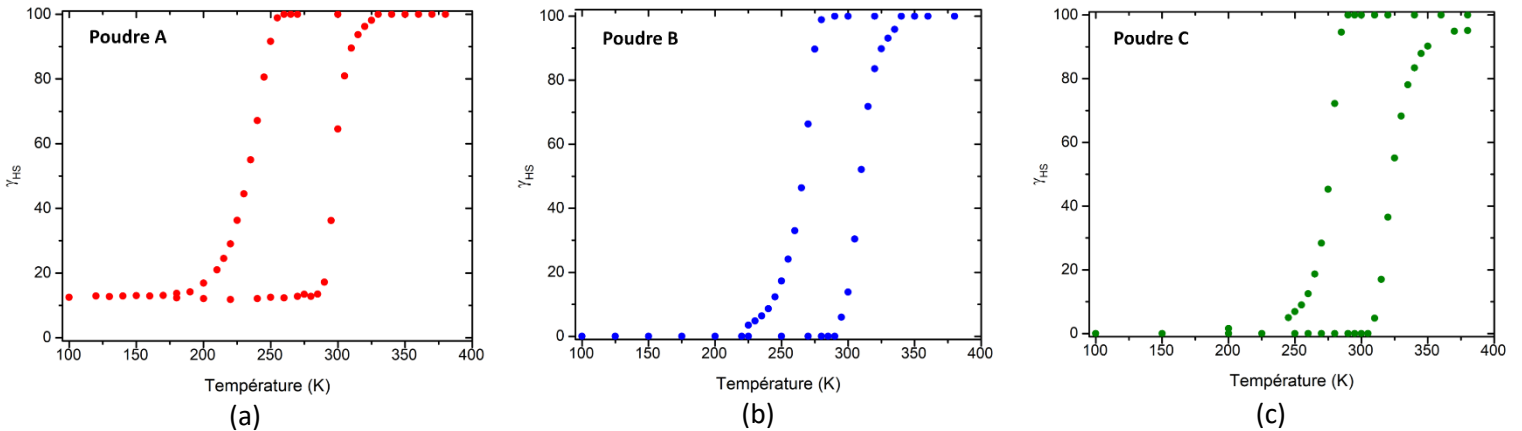


Figure III.21: Dépendance du taux HS en fonction de la température déduite des affinements Rietveld pour (a) la poudre A, (b) la poudre B et (c) la poudre C.

Tableau III.20: Température de transition et largeur d'hystérèse issues de mesures de diffraction sur poudre à température variable pour les trois poudres.

	$T_{1/2} \downarrow$	$T_{1/2} \uparrow$	$\Delta T$
Poudre A	233 K	297 K	64 K
Poudre B	266 K	310 K	44 K
Poudre C	276 K	324 K	48 K

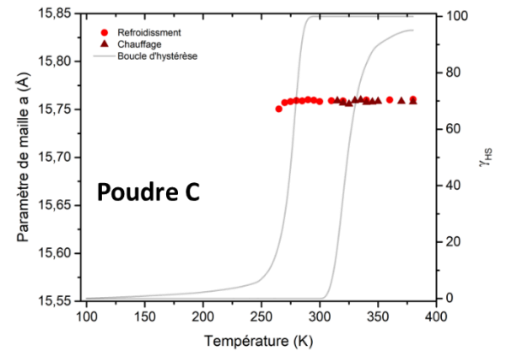
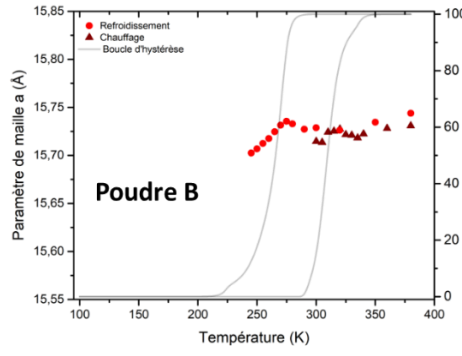
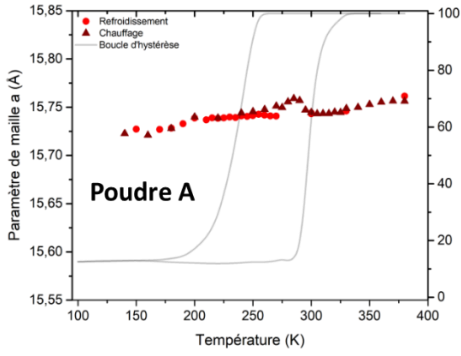
**Les températures de transition et largeur d'hystérèse observées en diffraction des rayons X sont en accord avec les mesures magnétiques et calorimétriques.** L'évolution progressive et monotone du taux affiné HS/BS pour chacune des poudres confirme la pertinence des affinements Rietveld. Les températures de transitions des poudres B et C sont très proches de celles obtenues par les deux autres techniques. **Les**

**trois boucles d'hystérèse sont très symétriques.** Dans les deux sens de variation de température, ces poudres restent dans le même état de spin avant une transition très abrupte. Néanmoins, un léger ralentissement est observé en fin de transition, en descente et en montée, pour les trois poudres. Nous remarquons que **la poudre A possède un résidu HS de l'ordre de 12 % à 100 K** et que la poudre C n'a pas complètement transité dans l'état HS à 380 K. **La poudre A présente aussi une hystérèse plus large de 16 K par rapport aux poudres B et C.**

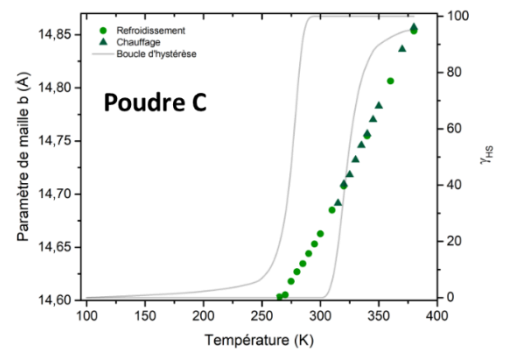
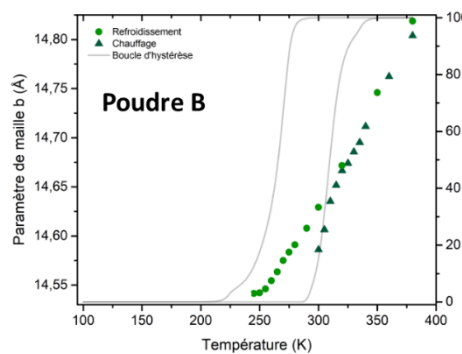
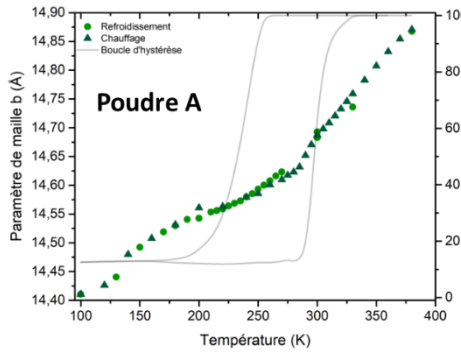
#### III-B-2-4-2 Evolution des paramètres de maille des phases HS et BS

Les affinements Rietveld concomitants des phases HS et BS nous ont permis de déterminer de façon indépendante, les évolutions des paramètres de maille de chacune des phases sur tout l'intervalle de température d'existence de chacune des phases. Les variations en température, correspondant à la contraction ou dilatation thermique, des paramètres de la phase HS sont présentés dans la **figure III.22** et ceux de la phase BS dans la **figure III.23**. Afin d'exclure les données les moins précises, les valeurs des paramètres obtenues pour une fraction inférieure à 10 % ont été enlevées.

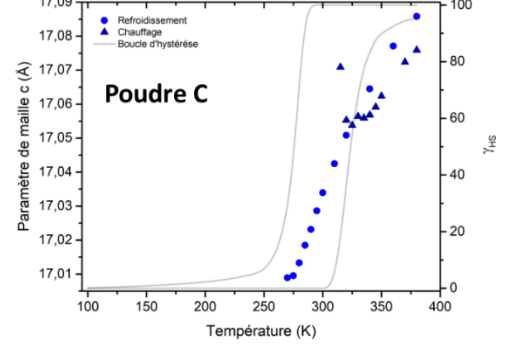
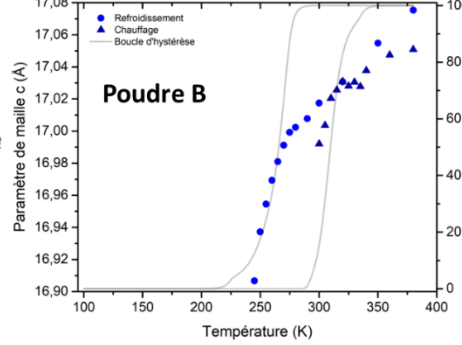
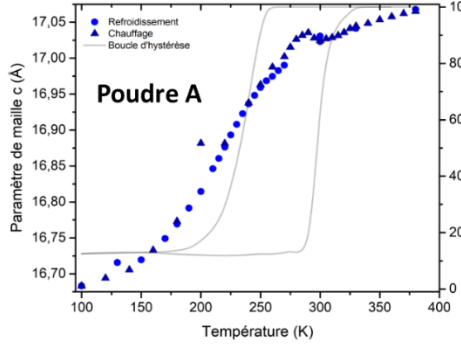
Paramètre a



Paramètre b



Paramètre c



Angle β

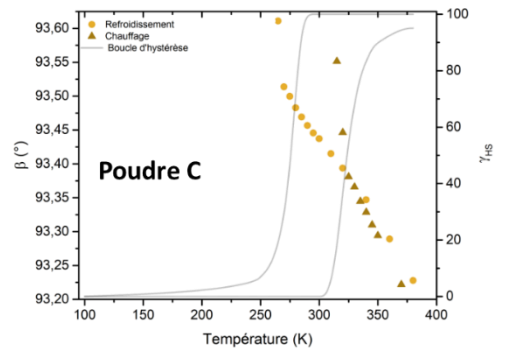
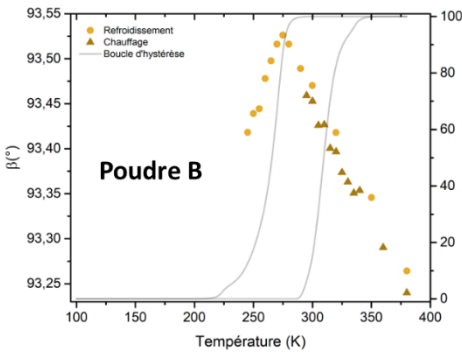
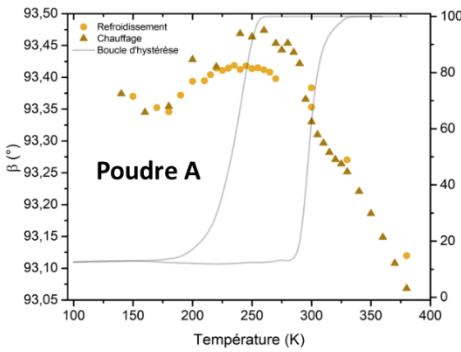


Figure III.22: Evolution en fonction de la température des paramètres de maille a, b et c et de l'angle β de la phase HS des poudres A, B et C.

Comme ce qui a déjà été observé dans la poudre B, **la contraction thermique de la phase HS des poudres A et C est anisotrope**. En effet, le paramètre **a** reste globalement constant alors que le paramètre **b** chute de 0,3 Å et le paramètre **c** de 0,2 Å, sur l'intervalle de température d'existence de la phase HS [400 K -  $\approx$  250 K]. **La contraction anisotrope de la phase HS apparaît identique dans les trois poudres**. Dans la poudre A, la phase HS est présente jusqu'à 100 K et l'évolution des paramètres de maille présente aussi des ruptures de pente, comme observé sur la poudre B en dessous de 275 K. A nouveau, l'angle  $\beta$  augmente jusqu'à 250 K, température à laquelle apparaît la phase BS, puis décroît. Cet effet est visible sur les poudres A et B car la transition est un peu moins abrupte que celle de la poudre C. La phase HS est donc présente sur un intervalle de température plus important, en dessous de la température d'apparition de la phase BS. Peut-être est-ce un effet de la transition de spin sur les paramètres de maille de la phase HS ou bien un artéfact issu de l'affinement lors de l'apparition de la phase BS, du fait de l'importante contribution instrumentale.

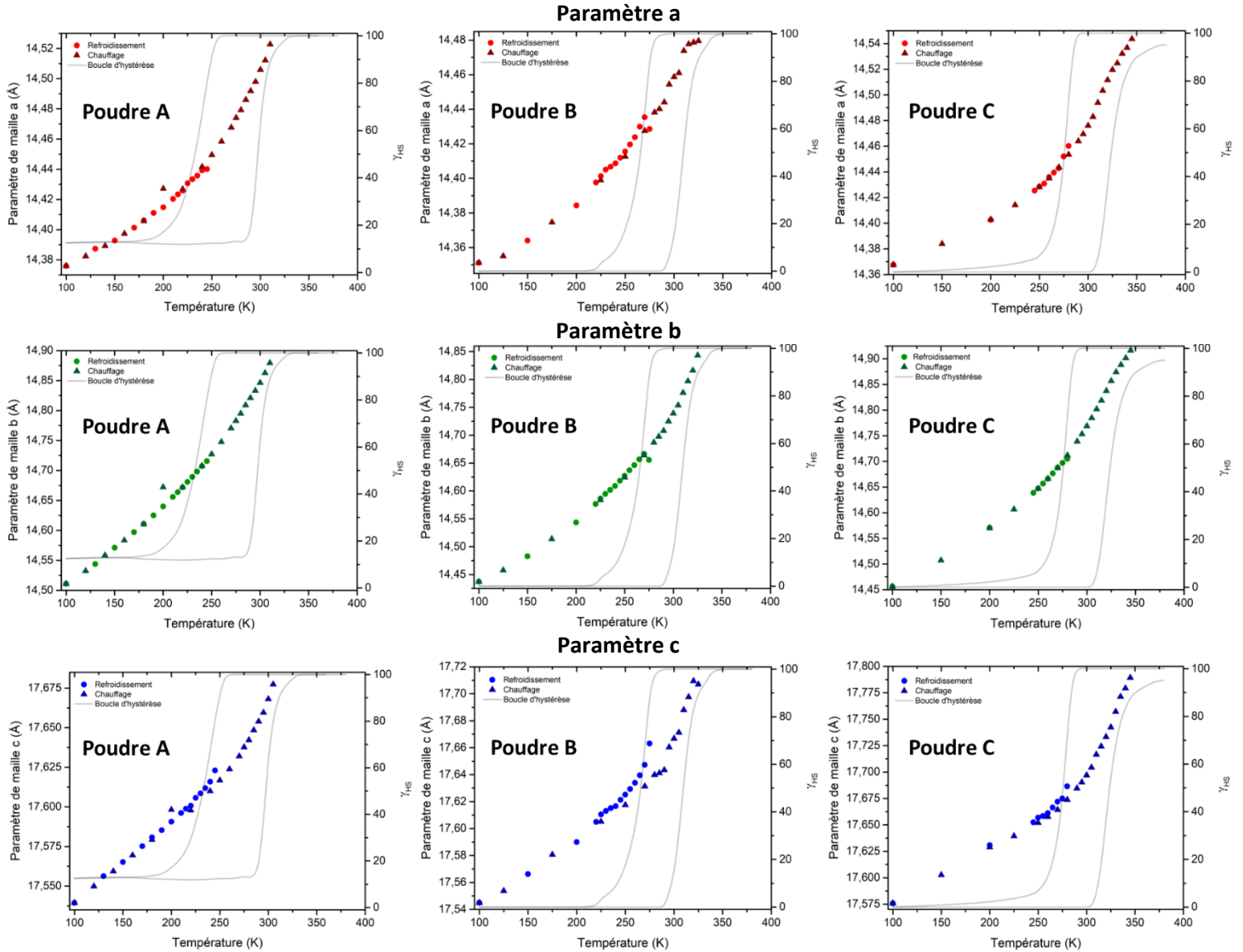


Figure III.23: Evolution en fonction de la température des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  et de l'angle  $\beta$  de la phase BS des poudres A, B et C.

A l'inverse de ce qui est observé pour la phase HS, l'intervalle de température d'existence de la phase BS semble identique entre les trois poudres. **La phase BS se comporte de manière plus isotrope dans les trois poudres.** Les trois paramètres varient de manière continue entre 100 K et 350 K. Le paramètre  $a$  diminue de 0,15 Å, le paramètre  $b$  diminue de 0,4 Å et le paramètre  $c$  diminue de 0,2 Å. **La contraction de la maille BS est donc elle aussi identique dans les trois poudres.**

A l'aide de ces variations indépendantes des paramètres de maille, il est possible d'obtenir la dépendance en température des volumes des phases HS et BS pour les trois poudres (*figure III.24*)

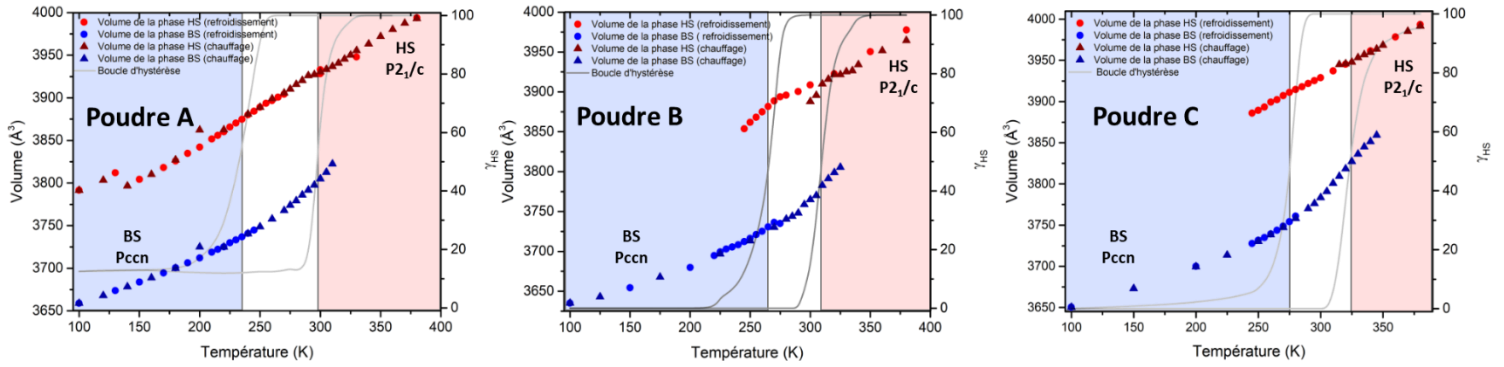


Figure III.24: Représentation innovante de la dépendance en température des volumes des mailles HS et BS obtenus à partir des affinements indépendants mais concomitants des phases HS et BS des poudres A, B et C. La zone rouge, respectivement bleue, représente la plage de température où la phase HS, respectivement BS, est la phase majoritaire

De façon générale, **les évolutions des volumes des phases HS et BS pour les trois poudres sont assez semblables**. L'évolution du volume de la phase HS semble linéaire pour les trois poudres, les légères déviations observées pour la poudre B étant dues à l'influence d'une phase sur l'autre lorsque l'une des deux est très majoritaire. Ceci se traduit par l'apparition de corrélations dans l'affinement. L'évolution du volume de la phase BS est elle aussi très comparable entre les trois poudres. Le volume de la phase BS semble augmenter plus rapidement au-dessus de la température ambiante. Ces dépendances en température des volumes des phases HS et BS montrent bien que la phase HS subsiste à basse température pour la poudre A alors qu'elle disparaît autour de 225 K pour les poudres B et C.

### III-B-2-5 Discussion

Nous venons d'exposer les analyses magnétiques, thermodynamiques et structurales de trois poudres de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . Nous avons observé des disparités entre les trois poudres. **La poudre A s'avère particulièrement singulière**. Nous avons aussi relevé **des discordances entre les différentes techniques de mesures**. Pour clarifier et quantifier ces différences, nous avons superposé les courbes de transitions de spin obtenues par les trois techniques de mesure, pour les poudres A, B et C (**figure III.25**). Pour visualiser la courbe de transition de spin issue de la mesure calorimétrique, nous avons intégré la capacité calorifique sur tout l'intervalle de température. Ceci montre bien que le  $T_{1/2}$  correspond au sommet du pic. Les températures de transitions et les largeurs d'hystérèse obtenues par les trois techniques de mesure sur les poudres A, B et C sont résumées dans le **tableau III.21**.



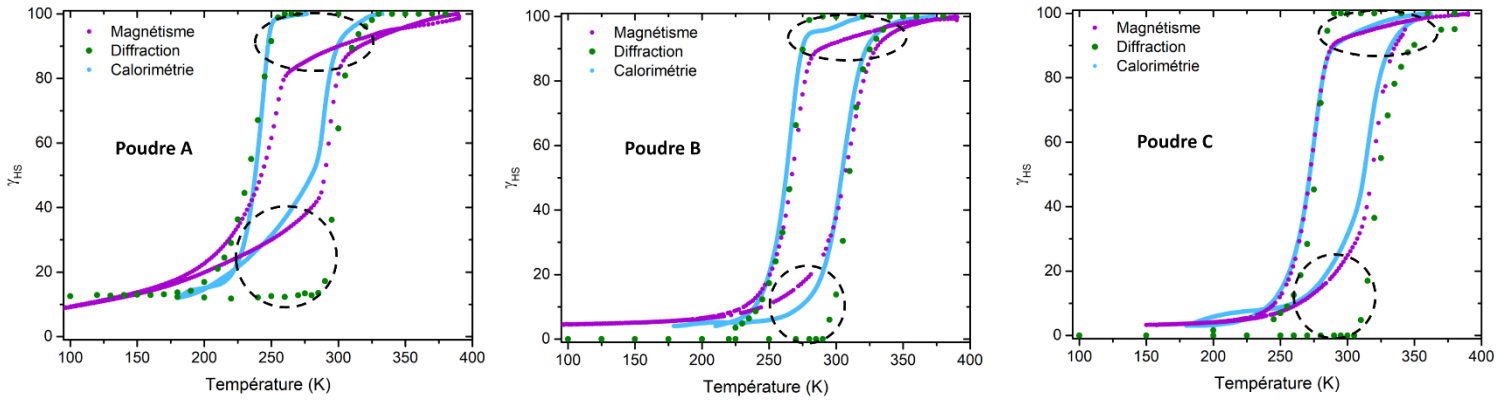


Figure III.25: Superposition des boucles d'hystérèse obtenues par différentes techniques de mesures : magnétique, diffraction et calorimétrie et mise en évidence des différences entre les trois techniques par des cercles en pointillés pour les poudres A, B et C.

Tableau III.21: Températures de transition et largeur d'hystérèse mesurées par magnétisme, diffraction et calorimétrie, pour les poudres A, B et C.

Poudre	Technique de mesure	$T_{1/2} \downarrow$	$T_{1/2} \uparrow$	$\Delta T$
Poudre A	Magnétisme	242 K	289 K	47 K
	Diffraction	233 K	297 K	64 K
	Calorimétrie	245 K	289 K	44 K
Poudre B	Magnétisme	266 K	307 K	41 K
	Diffraction	266 K	310 K	44 K
	Calorimétrie	267 K	305 K	38 K
Poudre C	Magnétisme	275 K	316 K	41 K
	Diffraction	276 K	324 K	48 K
	Calorimétrie	272 K	313 K	41 K

Une hétérogénéité des températures de transition et largeurs d'hystérèse est observée entre les poudres A, B et C. Les températures de transition de la poudre A sont décalées vers les basses températures, d'environ 30 K pour le  $T_{1/2} \downarrow$  et 20 K pour le  $T_{1/2} \uparrow$  par rapport à la poudre B. La poudre C, elle, a des températures de transitions décalées d'environ 10 K vers les hautes températures. Ces décalages de températures de transition sont visibles quelle que soit la technique de mesure employée pour sonder l'échantillon. Une variation des largeurs d'hystérèse est aussi observable. Les poudres B et C ont en moyenne la même largeur d'hystérèse à 2 K près. En revanche, l'hystérèse de la poudre A est plus large de 12 K, en moyenne.

Nous remarquons aussi des différences dans les résidus HS à basse température. Les mesures magnétiques montrent que les poudres B et C ont un résidu HS entre 3 et 4 % à 100 K alors que la poudre A a un résidu plus de deux fois supérieur, autour de 9 %. Cette différence de résidu HS se retrouve aussi sur les mesures de diffraction où les poudres B et C ne présentent pas de résidu HS alors que la poudre A montre un résidu HS de 12 % à 100 K. La technique employée étant la diffraction des rayons X, nous

pouvons dire qu'il s'agit d'un résidu d'une phase HS cristalline. Nous en déduisons que **le résidu HS observé avec les mesures magnétiques sur les poudres B et C ne provient pas d'une phase cristalline. En revanche, le résidu HS dans la poudre A est essentiellement cristallin.**

La superposition des boucles d'hystérèse révèle bien les différences entre trois techniques de mesure et met l'accent sur la singularité de la poudre A. En effet, comme expliqué précédemment, la conversion de spin peut être décrite en deux régimes, un premier graduel puis un deuxième très abrupt avec un léger ralentissement sur la fin de la transition. Ces différents régimes sont observables en magnétisme et en calorimétrie mais pas en diffraction. Notons aussi que quelle que soit la technique employée, le régime abrupt débute à la même température pour une poudre définie, aussi bien au refroidissement qu'au chauffage. Nous pouvons donc penser que **le régime graduel est attribuable à une phase invisible en diffraction et donc soit non cristalline, soit possédant des tailles de domaines cohérents trop faibles pour être détectés.**

Enfin, **les poudres A, B et C ne présentent pas les mêmes propriétés thermodynamiques.** Alors que les poudres B et C possèdent une enthalpie de transition ayant le même ordre de grandeur que les valeurs reportées dans la littérature, **l'enthalpie de transition de la poudre A est nettement inférieure.** Ceci serait en accord avec une proportion de « phase cristalline » moindre pour la poudre A. De plus, l'observation des superpositions pour les trois poudres nous laisse croire que cette phase invisible en diffraction est plus importante dans la poudre A que dans les poudres B et C. En effet, la partie graduelle de la transition, bien visible sur les courbes de magnétisme lors du chauffage, représente une part bien plus importante pour la poudre A. L'influence de cette seconde phase est telle pour cet échantillon, qu'elle modifie les propriétés de transition de spin de la phase cristalline.

Dans ce contexte nous avons essayé d'évaluer **la proportion de phase amorphe** dans chacune des poudres à l'aide d'un étalon interne, dans notre cas l'acide salicylique. Cette approche nous a donné **une proportion de phase amorphe inférieure à 1 % pour chacune des poudres.** Ce résultat est d'ailleurs cohérent avec le fait qu'il n'y ait pas réellement de différence de bruit de fond entre les diffractogrammes des trois poudres. **Le régime graduel observé sur les mesures magnétiques ne peut donc pas être associé à une phase amorphe dans l'échantillon.**

Les propriétés de transition des poudres A, B et C sont discordantes aussi bien au niveau des températures de transition et largeurs d'hystérèse qu'au niveau du caractère de la transition (graduel, abrupt...). Le suivi de la transition de spin par diffraction des rayons X sur poudre révèle que le comportement global de l'échantillon, observé avec les mesures magnétiques, ne peut pas être expliqué par la seule contribution cristalline. Toutes ces observations nous laissent penser à **des effets de la**

**microstructure sur le phénomène de transition de spin, des effets de tailles de particules, de domaines cristallins ou de microdéformations.**

De façon générale, les effets de la microstructure sur le phénomène de transition de spin ont été observés, mais pas quantifiés<sup>[18]</sup>, par exemple lors d'expérimentation de broyage sur des matériaux à transition de spin. **Les effets du broyage sont semblables à ceux de la réduction à l'échelle nanométrique**, soit un résidu HS plus important à basse température, un décalage des températures de transition vers les basses températures, une transition plus graduelle et une diminution de la largeur de l'hystérèse<sup>[81,82]</sup>. L'hypothèse avancée est alors que le broyage diminue la taille des domaines cristallins et augmente les défauts<sup>[79]</sup>.

Ici, la poudre A aurait donc **une qualité cristalline plus faible** (taille de domaines cohérents plus petite et un taux de microdéformations plus élevé) que celle des poudres B et C qui **expliquerait cette différence de comportement. La faible enthalpie de transition** associée à la poudre A **est cohérente avec une qualité cristalline plus faible**<sup>[83]</sup> **ou un échantillon hétérogène** contenant une phase cristalline et une phase « non cristalline » encore non identifiée à ce jour. Par ailleurs, selon le modèle de Slichter et Drickamer<sup>[84]</sup>, **la diminution de  $\Delta H$  est en accord avec une diminution du  $T_{1/2}$ .**

Sorai et col.<sup>[40,83]</sup> ont proposé un modèle, basé sur les mesures de capacité calorifique, où la modélisation de l'anomalie  $\Delta C_p$  observé au niveau du pic à la température de transition donne **le nombre n de complexes dans un domaine cristallin**. Plus n est petit, plus la taille des domaines est petite et plus la coopérativité diminue, se traduisant par un élargissement du pic d'enthalpie. **Une particule est constituée de N domaines**, considérés sans interaction les uns avec les autres dans ce modèle. Purcell et col introduiront par la suite un modèle tenant compte des interactions entre domaines<sup>[85]</sup>.

Tous ces modèles reviennent en réalité, à évaluer la taille des domaines cohérents et le nombre de domaines cohérents dans un grain de poudre. Il s'avère donc essentiel d'**évaluer, de quantifier la microstructure des poudres A, B et C**. Compte-tenu des conditions expérimentales, et de la forte contribution instrumentale, il n'a pas été possible ici d'effectuer un suivi des paramètres microstructuraux des poudres A, B et C au cours de la transition de spin. Néanmoins, dans le paragraphe suivant, nous nous proposons d'**analyser finement les propriétés microstructurales, tailles des particules, des domaines cristallins et taux de microdéformations, de ces trois poudres à température ambiante, sur des échantillons de poudre « frais », avant la transition.**

### III-B-3- Propriétés microstructurales

Pour des raisons de clarté et de compréhension par le plus grand nombre, nous rappelons que ce que nous appelons domaines cristallins ou domaines cohérents, correspond à la taille des cristallites, c'est-à-dire des monocristaux constituant l'échantillon polycristallin. Nous différencions bien les particules des domaines cristallins. Une particule peut être constituée de plusieurs domaines cristallins séparés par des parois de domaine ou des joints de grains plus ou moins larges. Les particules ont donc toujours une taille supérieure ou égale à la taille des domaines cristallins. Les microdéformations représentent la variation locale des paramètres de maille et peuvent être la conséquence de la présence de défauts structuraux pouvant se retrouver au sein d'un cristal (lacunes, sites interstitiels, dislocations, etc...).

#### *III-B-3-1 Caractéristiques microstructurales avant la transition*

Des échantillons frais des trois poudres A, B et C ont été étudiés à température ambiante, avant la transition dans l'état HS. Les échantillons sélectionnés ont été placés sur un porte-échantillon avec un wafer de silicium, dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro, à géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  (Source de rayons X : Cu-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ , monochromateur avant au Ge (111), détecteur multicanaux : X'Celerator). Un protocole expérimental avec une optimisation des paramètres de mesure est donné en **annexe 4**.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes a été fait à l'aide du logiciel Jana 2006 en utilisant la méthode des paramètres fondamentaux<sup>[86]</sup>. La position des atomes a été déduite des structures cristallines sur monocristaux dans les deux états de spin et n'a pas été affinée. Le bruit de fond a été modélisé à l'aide d'un polynôme de Chebyshev à cinq coefficients. Le facteur d'échelle, les paramètres de maille ainsi que le décalage des positions des pics de Bragg dû à la position de l'échantillon ont été affinés. Enfin, l'affinement du profil des raies a été fait en utilisant une équation de type Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt<sup>[87]</sup>. Les paramètres lorentzien et gaussien correspondant à l'élargissement des pics de Bragg dû, respectivement, à la taille des domaines cohérents et aux microdéformations ont été affinés de manière isotrope. Enfin, si nécessaire, une correction des intensités liées à l'orientation préférentielle 110 a été affinée avec la fonction de March-Dollase<sup>[88]</sup> pour la poudre B. Les diffractogrammes affinés sont donnés dans la **figure III.26** et les paramètres microstructuraux obtenus pour les trois poudres sont résumés dans le **tableau III.22**.

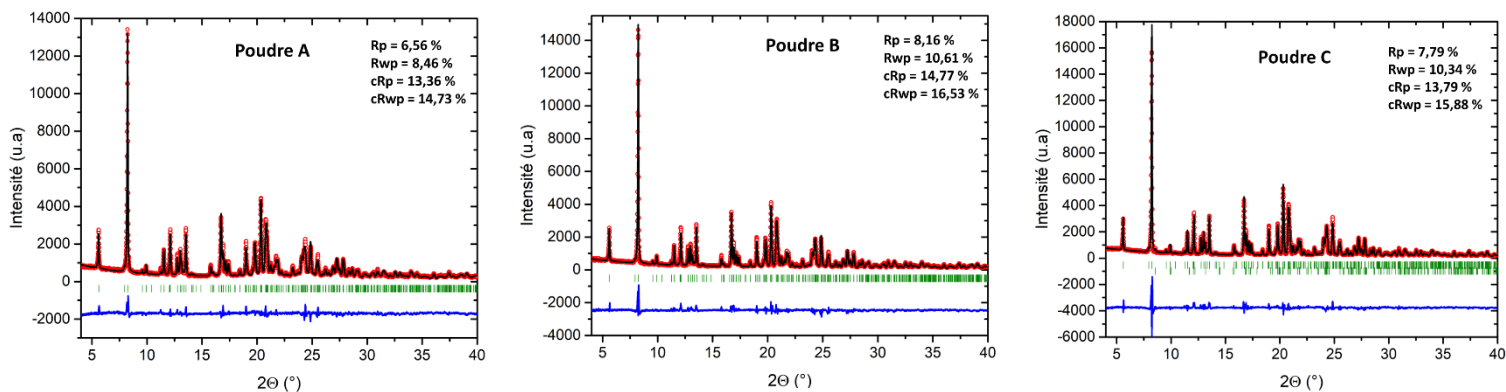


Figure III.26: Diffractogrammes expérimentaux (cercles rouges), calculés (ligne noire) et différence (ligne bleue) pour les poudres A, B et C de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , avec en trait verts les positions des pics de Bragg.

Tableau III.22: Paramètres microstructuraux, tailles des domaines cohérents et microdéformations pour les poudres A, B et C de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

	$T_{1/2}$ et $\Delta T$	Taille des domaines cohérents (nm)	Taux de microdéformations
<b>Poudre A</b>	↓ = 242 K ; ↑ = 289 K ; $\Delta T = 47$ K	$124 \pm 5$	$26,6 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-5}$
<b>Poudre B</b>	↓ = 266 K ; ↑ = 307 K ; $\Delta T = 41$ K	$170 \pm 8$	$24,3 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$
<b>Poudre C</b>	↓ = 275 K ; ↑ = 316 K ; $\Delta T = 41$ K	$178 \pm 8$	$22,3 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$

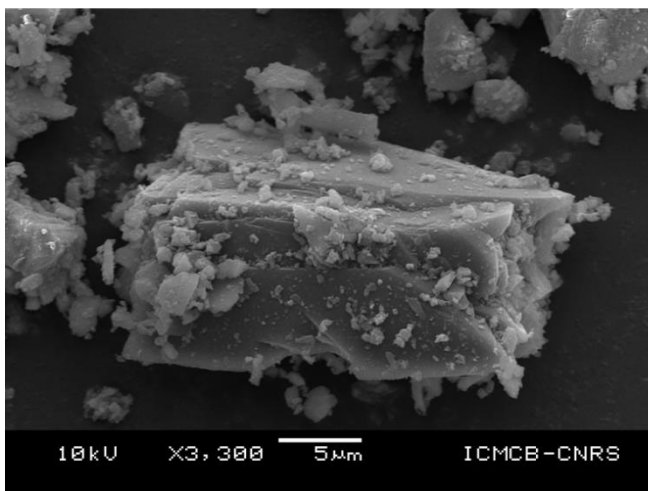
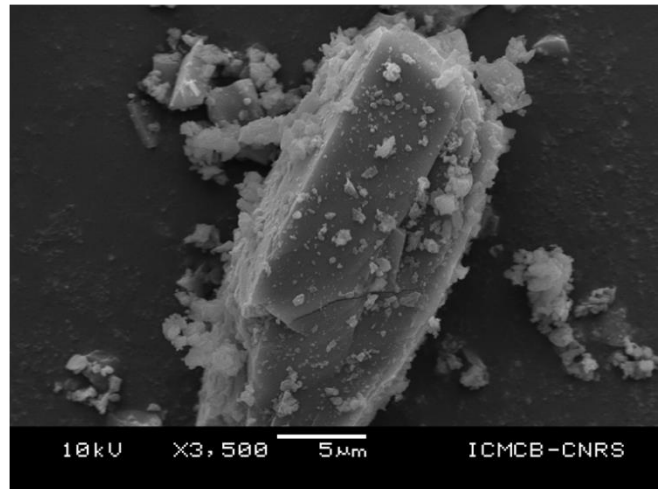
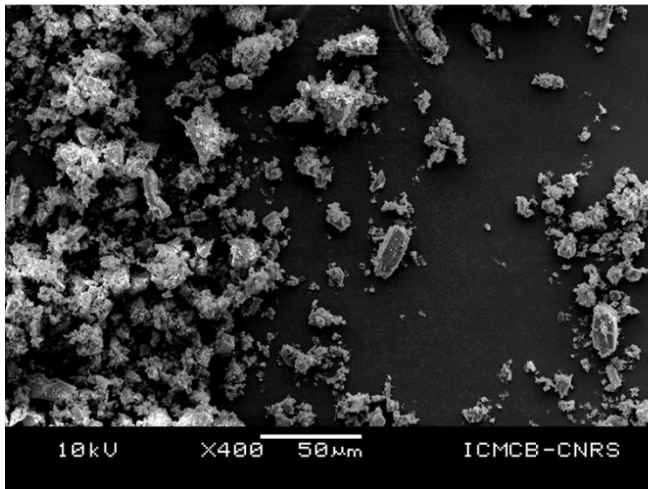
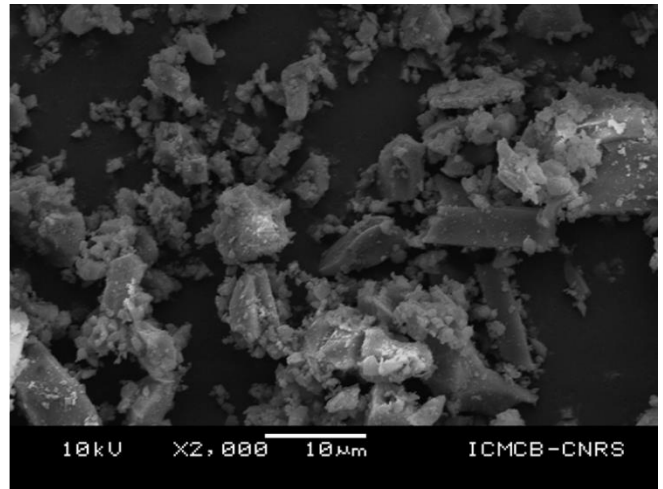
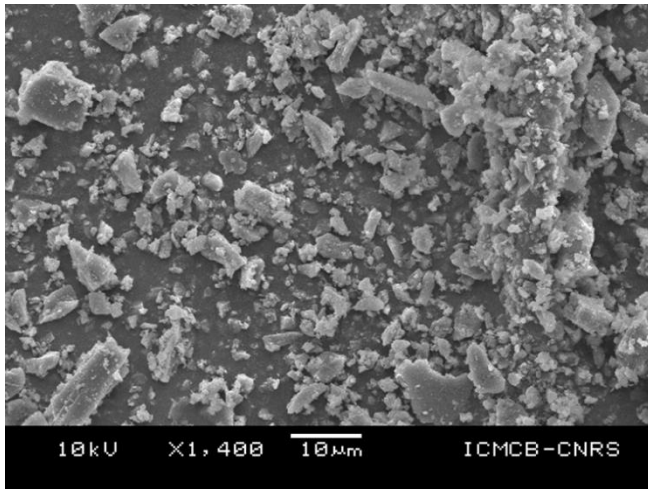
Les valeurs des paramètres microstructuraux obtenus pour les poudres A, B et C semblent raisonnables pour des matériaux moléculaires polycristallins. Les taux de microdéformations obtenus sont de l'ordre de grandeur de ce qui est habituellement déterminé pour des matériaux polycristallins<sup>[89]</sup>. Les tailles des domaines cristallins sont d'un ordre de grandeur d'une centaine de nanomètre. Globalement, **le taux de microdéformations et la tailles des domaines cohérents est comparable entre les trois poudres**. Toutefois, **la poudre A présente le taux de microdéformations le plus élevé et la taille des domaines cohérents la plus petite**. Cette différence semble faible compte-tenu des variations importantes des propriétés de transition de spin. **Il est probable que de si faibles différences de microstructure jouent un rôle limité sur les propriétés de transition de spin**. Ces variations de tailles de domaine et de microdéformations doivent donc être accompagnées **d'autres différences peut-être à d'autres échelles, supérieures**, sur ces trois échantillons.

### III-B-3-2 Taille des particules

L'examen des tailles de domaines cristallins et des microdéformations des poudres A, B et C n'a pas révélé des différences importantes concernant les propriétés microstructurales de ces trois poudres. **La dernière étape de l'analyse microstructurale nous a donc amené naturellement vers l'analyse structurale à l'échelle supérieure : la détermination de la taille et de la morphologie des particules ainsi que leur dispersion**.

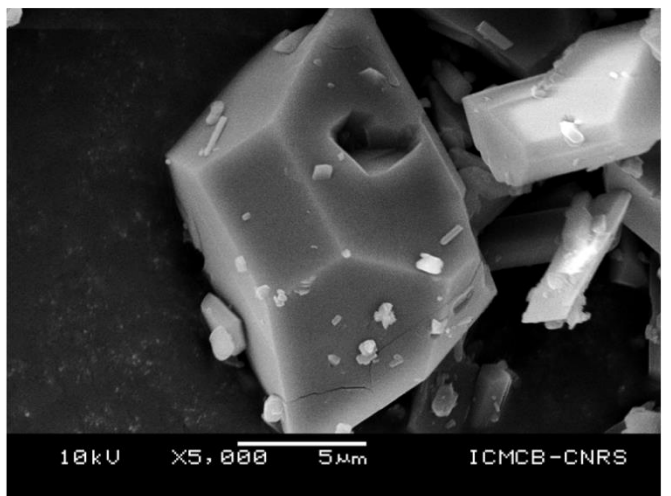
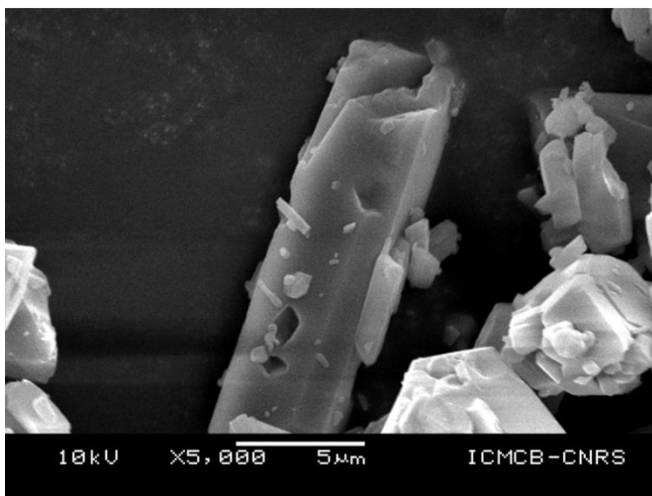
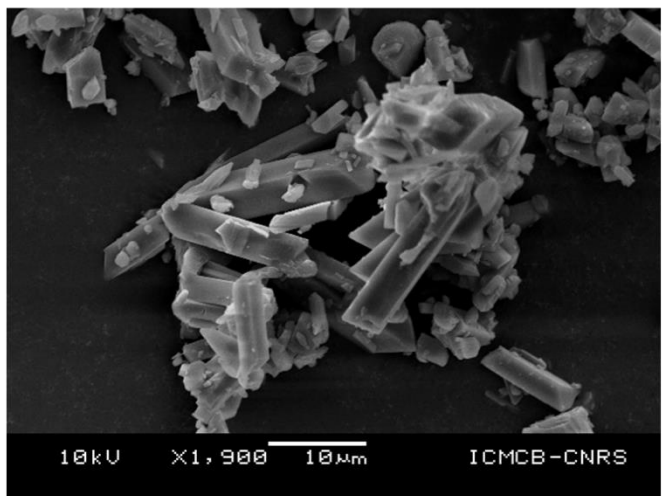
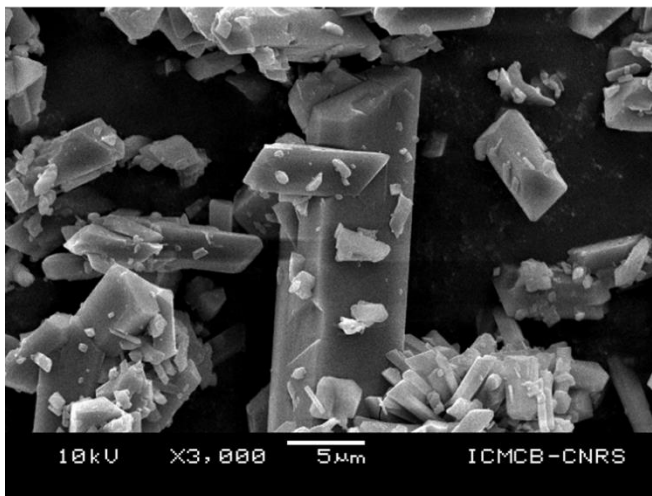
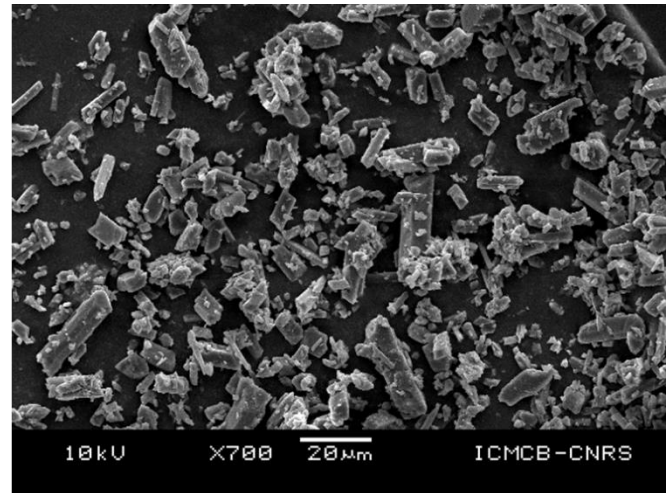
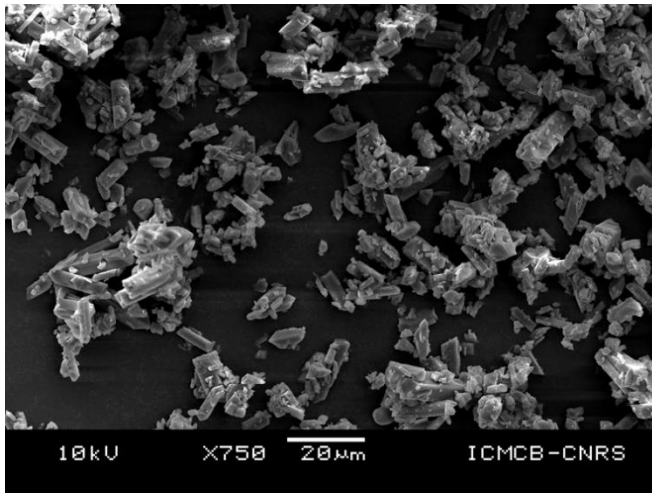
Les poudres A, B et C ont donc été analysées en microscopie électronique à balayage. Trois échantillons d'images enregistrées pour les trois poudres sont présentés dans la **figure III.27.a, b et c.**

**Poudre A**



(a)

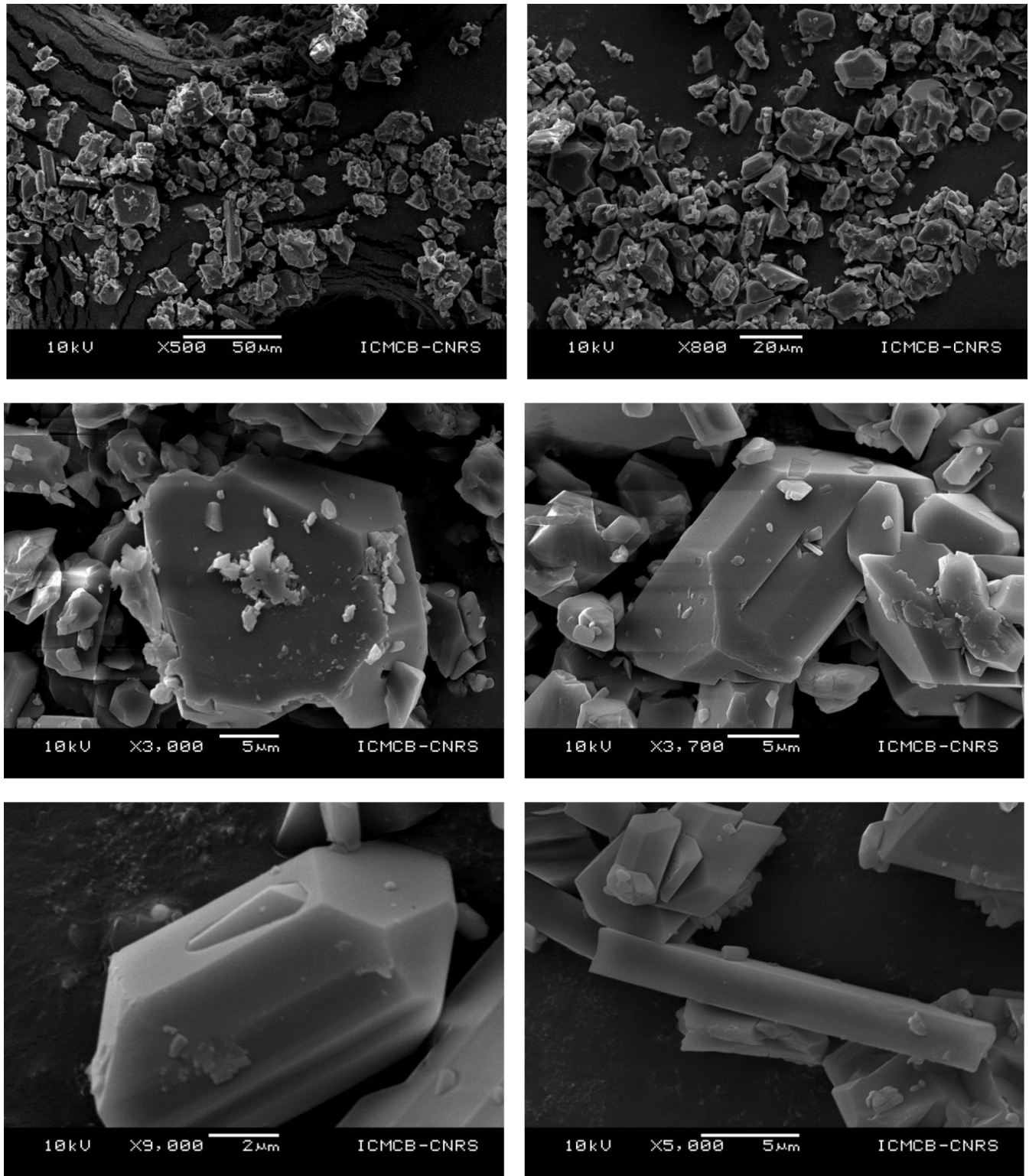
**Poudre B**



(b)



Poudre C



(c)

Figure III.27: Images de Microscopie Electronique à Balayage (a) de la poudre A, (b) de la poudre B et (c) de la poudre C, montrant une grande hétérogénéité dans les tailles de particules entre les poudres, et au sein de la poudre A.

Les images de microscopie électronique à balayage montrent **d'importantes différences entre les poudres A, B et C**. En effet, **la poudre A présente des particules beaucoup plus petites que les deux autres avec une distribution de taille bien plus grande**. Elle est constituée de très petites particules et de particules plus grosses. Les très petites particules ont une taille bien inférieure au micromètre et des formes mal définies. Les grosses particules, pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres, ont, quant à elles, des formes géométriques mieux définies. Notons cependant quelques objets assez gros aux formes mal définies qui peuvent faire penser à des agrégats. **A l'inverse, les poudres B et C semblent beaucoup mieux cristallisées avec un nombre très important de grosses particules ayant des formes très géométriques, des arêtes saillantes et des tailles allant jusqu'à une vingtaine de micromètres**. Ceci est d'ailleurs en accord avec la taille des domaines cohérents obtenue lors de l'investigation microstructurale de chacune des poudres. Les poudres B et C présentent également une large distribution de taille significative, mais les plus petites particules restent pour la plupart supérieures à 1  $\mu\text{m}$  et présentent des morphologies bien définies semblables aux plus grosses particules.

**L'explication sur le comportement singulier de transition de spin de la poudre A réside donc peut être à l'échelle des particules**. En effet, il est clair que la poudre A se distingue significativement des deux autres à cette échelle. Le régime graduel très important est probablement dû aux particules de très petites tailles. **Les effets de surfaces sont exacerbés par les petites particules entraînant ainsi un décalage des températures de transition vers les basses températures**. Néanmoins, **ceci est en contradiction avec l'observation d'un élargissement de l'hystérèse**. En effet, la réduction de taille est associée à une réduction de l'hystérèse. Une explication pourrait être apportée par **le modèle d'Everett**<sup>[90,91]</sup> pour lequel l'hystérèse globale de l'échantillon est le résultat du comportement d'un ensemble de domaines, chacun présentant sa propre hystérèse. L'hystérèse mesurée est donc la somme des hystérèses de chacun des domaines, en les considérant indépendants<sup>[92]</sup>. L'analyse microstructurale à l'échelle des domaines cohérents a montré que la poudre A possède des domaines cohérents plus petits et un taux de microdéformations un peu plus élevé. **Une hypothèse serait donc que la poudre A présente un nombre de parois de domaines plus important et que l'hystérèse globale observée en mesure magnétique est la somme des hystérèses de chaque domaine cohérent**.

#### III-B-4- Conclusion Partielle

Depuis le premier chapitre de ce manuscrit de thèse, nous avons observé une différence de températures de transition et de largeurs d'hystérèse pour un même composé,  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  entre la poudre et les monocristaux. Par ailleurs, dans la partie A de ce chapitre nous avons montré que

**différentes techniques (les mesures magnétiques, la diffraction des rayons X et la calorimétrie) donnent les mêmes caractéristiques de transition ( $T_{1/2}$  et  $\Delta T$ ).** Au cours de cette deuxième partie, nous avons donc fait **varier les lots de synthèse de poudres de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .** L'analyse de ces poudres par les trois techniques évoquées ci-dessus a révélé, d'une poudre à l'autre, **des différences de températures de transition, de largeur d'hystérèse et d'enthalpie de transition.**

La combinaison de ces trois techniques d'analyse a montré **une grande cohérence dans les températures de transition et largeur d'hystérèse obtenues, pour une même poudre.** D'autre part, les analyses de diffractions des rayons X sur poudre, à température variable, ont démontré que la variation anisotrope de la phase HS, de même que la variation, isotrope, de la phase BS semblent identiques entre les trois poudres. Par ailleurs, **ces poudres sont identiques chimiquement et structuralement, tout du moins, jusqu'à l'échelle de la maille cristalline.** L'explication à ces différences de propriétés de transition de spin réside donc aux échelles physiques supérieures.

La comparaison des données issues de ces différentes techniques nous a amené à nous questionner sur la présence **d'une phase « non cristalline » influant sur les caractères de transition de spin, et nous a conduit à l'échelle microstructurale dont l'impact sur les propriétés de transition de spin reste mal compris** faute de données expérimentales. L'analyse microstructurale effectuée à température ambiante a montré qu'une des poudres était constituée de domaines cohérents un peu plus petits et présentait un taux de microdéformations légèrement plus important par rapport aux deux autres poudres. Toutefois, il est probable que l'impact de si faibles différences de microstructure ne jouent qu'un rôle limité sur les propriétés de transition de spin. En revanche, cette poudre présente des particules plus petites et moins bien définies comparées aux particules des autres poudres. **L'étude de ces trois échantillons a donc permis d'ouvrir la voie vers une connaissance plus précise de l'effet de la microstructure sur les propriétés de transition de spin. La taille des domaines cohérents ne semble pas être majoritairement responsable des différences de comportements observés mais il semble que l'échelle de la particule joue un rôle important** probablement dû aux effets de surfaces et/ou à la transmission de l'état de spin à travers les barrières que constituent les parois de domaines ou les joints de grains. Ce travail constitue donc **une nouvelle avancée dans l'étude multi-échelle du phénomène de transition de spin.**

La perspective serait donc l'obtention de plus de données microstructurales dans le but de **rationaliser** l'étude faite ici. Une **analyse systématique** de composés ayant des microstructures différentes mais **contrôlées** est donc nécessaire. Maintenant que la méthode d'analyse et l'expertise sont

établies, **le broyage** associé à une caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre peut constituer une première étape. D'autres techniques, comme **le frittage**, sont connues pour influencer les propriétés microstructurales non seulement à l'échelle des domaines cohérents mais aussi aux échelles supérieures. Elles sont donc à envisager afin d'explorer en profondeur, **les effets des propriétés structurales à ces échelles-là sur la transition de spin.**

Enfin, s'il est avéré que les modifications microstructurales ont un impact sur les propriétés de transition de spin, **il est aussi clair que ce phénomène de commutation peut modifier les propriétés microstructurales.** Se pose donc la question de la fatigabilité structurale associée, ou pas, à une fatigabilité magnétique. Ce sera l'objet d'étude du paragraphe suivant.

### III-C Fatigabilité

La **fatigabilité** des matériaux à transition de spin, qu'elle soit **magnétique** ou **structurale** est assez peu étudiée. Il est pourtant **essentiel de la quantifier** et de la comprendre en vue d'applications, de quelque nature que ce soit. **La fatigabilité structurale n'est pas forcément accompagnée d'une modification des propriétés magnétiques.** A notre connaissance, il n'existe que deux études de fatigabilité structurale sur des matériaux à transition de spin. La première a été réalisée sur un monocristal d'un composé moléculaire,  $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ . Dans ce cas, la fatigabilité structurale a été mise en évidence par le suivi de la mosaïcité augmentant avec le nombre de cycles<sup>[93]</sup>. La deuxième étude portait sur des composés polymériques 1D, de la famille des Fe(II)-Triazole. La fatigabilité a été suivie sur un échantillon de poudre par le suivi de l'évolution de la taille des domaines cohérents. Les auteurs ont montré une diminution importante de la taille des domaines cohérents au bout de cinquante cycles<sup>[94]</sup>.

Dans cette dernière partie, il s'agit de **déterminer la tenue de l'échantillon**, à l'échelle microstructurale, aussi bien **sur un monocristal** que **sur un échantillon polycristallin** de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , à la suite d'une première boucle d'hystérèse puis au bout de nombreux cycles thermiques.

#### III-C-1- Fatigabilité sur monocristal

Au début de ce chapitre, nous avons pu observer la dégradation du monocristal au cours de la transition de spin. Les différents suivis de paramètres de maille ont montré une augmentation des barres d'erreur à chaque fois que le monocristal subissait la transition de spin (**figure III.5**). De plus, les figures de précessions réalisées à différentes températures sur la branche descente de l'hystérèse montrent **un**

**élargissement important des pics de Bragg révélant ainsi la détérioration du caractère cristallin.** Ceci est probablement dû à la transition structurale associée à la transition de spin.

Afin d'étudier plus en détail la perte du caractère cristallin, les dépendances en température de la mosaïcité pour le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et le  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ont été examinées.

**Les cristaux réels sont composés de plusieurs domaines ordonnés mais légèrement désorientés les uns par rapport aux autres<sup>[95]</sup>.** L'amplitude de ce désalignement, caractérisé par la mosaïcité, est mesuré lors d'une expérience de diffraction des rayons X. Cependant, la valeur numérique dépend fortement de facteurs instrumentaux et du protocole de mesure utilisé. Ci-après, sont listés les paramètres pouvant avoir un impact important sur la valeur de la mosaïcité, ainsi que leur valeur optimale<sup>[96]</sup>.

- La distance cristal-détecteur,  $D_x = 30 - 50\text{mm}$
- La longueur angulaire des scans. Plus la plage angulaire est grande, mieux c'est. En moyenne, entre 60 et 90°.
- Le pas angulaire, 1°/ image
- La résolution, standard, autour de 0,8 Å.
- Le temps d'exposition, supérieur à 40 s
- La taille du faisceau
- La température.

Afin de limiter l'impact des facteurs instrumentaux et techniques, le même diffractomètre, le même protocole de mesure et le même monocristal dans un même mode de variation de température ont été utilisés. Pour comparer différentes dépendances en température de la mosaïcité, il faut garder à l'esprit les limitations évoquées ci-dessus. Cependant, si la valeur de la mosaïcité ne peut être directement comparée d'un cristal à l'autre, son évolution, en revanche, permet de mettre en évidence les différences de comportements de différents composés.

Les mesures de mosaïcité en fonction de la température ont été effectuées en même temps que les suivis des paramètres de maille. Les conditions décrites plus haut ont été respectées pour une même expérience. En revanche, le protocole expérimental diffère légèrement d'un suivi de mosaïcité à l'autre. C'est pourquoi, par la suite, nous ne discuterons pas des valeurs absolues de la mosaïcité mais nous ferons uniquement des comparaisons.

Ici, trois évolutions de mosaïcité en fonction de la température sont présentées dans la **figure III.28**. Les deux premières évolutions viennent de mesures sur le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . La dernière

évolution de mosaïcité présentée est issue du suivi des paramètres de maille sur le  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  au refroidissement.

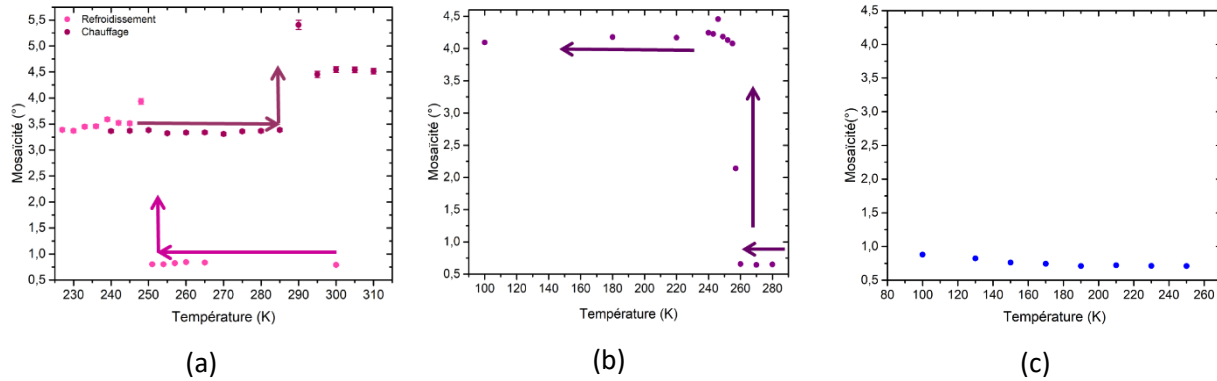


Figure III.28: Evolution de la mosaïcité en fonction de la température sur le (a) et (b)  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et (c) sur le  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Au refroidissement, nous observons une augmentation très importante et abrupte de la mosaïcité à la température de la transition de spin (entre 251 K et 248 K, *figure III.28.a* et entre 257 K et 257 K, *figure III.28.b*). Dans les deux premières expériences, la mosaïcité initiale est autour de  $0,7^\circ$  témoignant d'une bonne qualité de l'échantillon avant d'atteindre une valeur autour de  $3,5 - 4^\circ$  après la transition HS vers BS. Ceci est révélateur d'une augmentation de l'inclinaison des domaines cohérents les uns par rapport aux autres, ou bien de l'augmentation de leur nombre (fragmentation) au sein du monocristal. Après la transition, à  $T < T_{1/2\downarrow}$ , il n'y a plus d'évolution de la mosaïcité, ce qui prouve que l'importante dégradation de la qualité cristalline de l'échantillon est due uniquement à la transition de spin et à la transition structurale associée. Par ailleurs, la *figure III.28.a* montre que ce phénomène n'est pas réversible lors du chauffage, bien au contraire. En effet, la mosaïcité augmente à nouveau, de manière abrupte lors de la transition BS vers HS passant d'une valeur de  $3,4^\circ$  avant 290 K à  $4,6^\circ$  après 295 K. Il semble donc que chaque fois que le monocristal subit une transition de spin et donc une transition structurale, il se dégrade et sa mosaïcité augmente de façon importante. L'effet de la seconde transition (BS vers HS) est cependant moins marqué ce qui peut être révélateur d'un certain amortissement du phénomène.

Ces expériences ont nécessité une vitesse de refroidissement très lente,  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $0,2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  entre chaque température pour les expériences montrées en *figure III.28.a* et *b*, respectivement, plus le temps des mini-collectes. La vitesse de balayage en température est donc faible ce qui a sûrement contribué à une dégradation accrue. En effet, il avait déjà été évoqué dans le chapitre précédent au cours de mesures magnétiques sur monocristal que le changement de vitesse de balayage en température de  $5$  à  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  avait entraîné la dégradation du cristal (*figure II.3.a*).

Par ailleurs, il semble que la fatigabilité structurale du  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  disparaît à haute vitesse de balayage. En effet, les mesures magnétiques effectuées sur monocristal avec une vitesse de balayage en température constante, de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , montrent une parfaite reproductibilité de l'hystérèse magnétique sur quatre cycles thermiques (**figure II.3.b**). En revanche celle effectuée avec un premier cycle à  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  puis un deuxième à  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  montre une fatigabilité magnétique liée à la brisure du monocristal. Deux conclusions se dégagent donc de ces expériences. La première est que **sur monocristal, les fatigabilités magnétique et structurale semblent étroitement liées**. La deuxième est que cette fatigabilité semble s'effacer à une plus haute vitesse de balayage.

La **figure III.28.c** montre l'évolution de la mosaïcité du  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  en fonction de la température. La valeur de la mosaïcité est comparable à celle du  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  avant la transition de spin, autour de  $0,7 - 0,9^\circ$ . La mosaïcité évolue très peu avec la température. La légère augmentation à basse température est un artéfact technique du fait qu'un nombre plus important de pic de Bragg est collecté à basse température. **Le  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ne présente donc pas de fatigabilité structurale et démontre définitivement le rôle de la transition de spin dans le phénomène de fatigabilité.**

Cette investigation a montré que dans le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , **la transition de spin peut clairement être suivie par la dépendance de la mosaïcité avec la température. La transition de spin associée à la transition structurale, dégrade sans aucun doute l'échantillon. Cette dégradation peut être assimilée à une fatigabilité mécanique.** Cette fatigabilité mécanique serait à prendre en considération dans le cas d'applications impliquant des propriétés mécaniques, comme des actuateurs moléculaires par exemple.

La dépendance de la mosaïcité avec la température met en évidence l'importante altération des monocristaux par la transition de spin. Précédemment, nous avons vu que les monocristaux et les échantillons polycristallins réagissent différemment à la transition de spin. Qu'en est-il de la fatigabilité microstructurale des poudres de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ? Y-a-t-il une évolution de la taille des domaines cristallins et du taux de microdéformations ? Si c'est le cas, cette évolution est-elle accompagnée d'un changement des propriétés magnétiques ?

### III-C-2- Fatigabilité sur poudre

La fatigabilité des échantillons polycristallins a été examinée sur les poudres A et B. La fatigabilité sur la poudre A a été mesurée, *operando* au cours d'une expérience en calorimétrie différentielle à balayage, en collaboration avec Dominique Denux. La mesure a été faite dans une capsule en aluminium

avec 31,53 mg de poudre. Treize cycles successifs ont été effectués avec une vitesse de balayage en température de 10 K.min<sup>-1</sup>. Les enthalpies de transition des différents cycles mesurés et les températures de transition associées sont données dans le **tableau III.23** et la **figure III.29**.

Tableau III.23: Variation d'enthalpie associée aux transitions HS vers BS et BS vers HS au cours de cycles thermiques successifs pour la poudre A.

	$\Delta H$ descente (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ montée (kJ.mol <sup>-1</sup> )
<b>Cycle 1</b>	6,69	6,67
<b>Cycle 2</b>	6,42	6,26
<b>Cycle 3</b>	5,96	6,08
<b>Cycle 5</b>	6,13	6,08
<b>Cycle 11</b>	6,07	6,02
<b>Cycle 13</b>	5,89	5,94

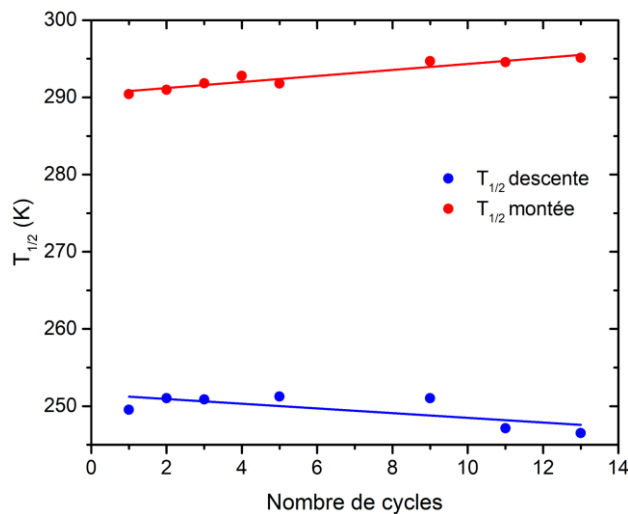


Figure III.29: Evolution des températures de transition  $T_{1/2} \downarrow$  et  $T_{1/2} \uparrow$ , au cours de cycles thermiques successifs.

Ces mesures de calorimétrie montrent **une très légère diminution des enthalpies de transition avec l'augmentation du nombre de cycles thermiques**. Ces variations sont accompagnées d'une faible diminution, respectivement augmentation, du  $T_{1/2} \downarrow$  et du  $T_{1/2} \uparrow$ . Ceci conduit à **un léger élargissement de l'hystérèse de 0,7 K par cycle**. Si nous nous rapportons aux comparaisons poudres A, B et C, ceci est peut-être une indication de la réduction des tailles de particules avec le nombre de cycles.

La deuxième étude de fatigabilité a été effectuée sur la poudre B. Dans ce cas-là, il s'agit de mesures ex-situ où les paramètres microstructuraux puis les propriétés magnétiques ont été analysés. La poudre B a été cyclée à l'aide d'un four Linkam (Temperature Controlled Stage LTS420) entre 153 K et 373 K à



40-K.min<sup>-1</sup>. Deux échantillons de poudre B ont été considérés, l'un a été soumis à 58 cycles successifs et l'autre à 85 cycles successifs. Dans les deux cas, le dernier cycle a été arrêté à 373 K. Après sortie du four et retour à la température ambiante, l'échantillon a été analysé par diffraction des rayons X sur poudre. Le protocole utilisé pour la mesure de diffraction et les affinements Rietveld sont les mêmes que ceux décrits dans ce chapitre, dans la partie III-B-3-1. Les tailles de domaines cohérents et le taux de microdéformations déterminés pour les deux poudres cyclées sont donnés dans le **tableau III.24** et le résultat de l'affinement Rietveld, pour les deux échantillons cyclés est montré en **figure III.30**.

Tableau III.24: Paramètres microstructuraux, tailles des domaines cristallins et taux de microdéformations, des phases HS et BS obtenus après l'affinement Rietveld de diffractogrammes de poudres cyclées 58 et 85 fois, pour la poudre B.

	Taux HS ou BS (%)	Taille des domaines cohérents (nm)	Taux de microdéformations
Phase HS	Avant cyclage	170 ± 8	24.10 <sup>-4</sup> ± 1.10 <sup>-4</sup>
	Après 58 cycles	226 ± 19	25.10 <sup>-4</sup> ± 1.10 <sup>-4</sup>
	Après 85 cycles	205 ± 13	24.10 <sup>-4</sup> ± 1.10 <sup>-4</sup>
Phase BS	Après 58 cycles	236 ± 40	20.10 <sup>-4</sup> ± 1.10 <sup>-4</sup>
	Après 85 cycles	222 ± 33	18.10 <sup>-4</sup> ± 1.10 <sup>-4</sup>

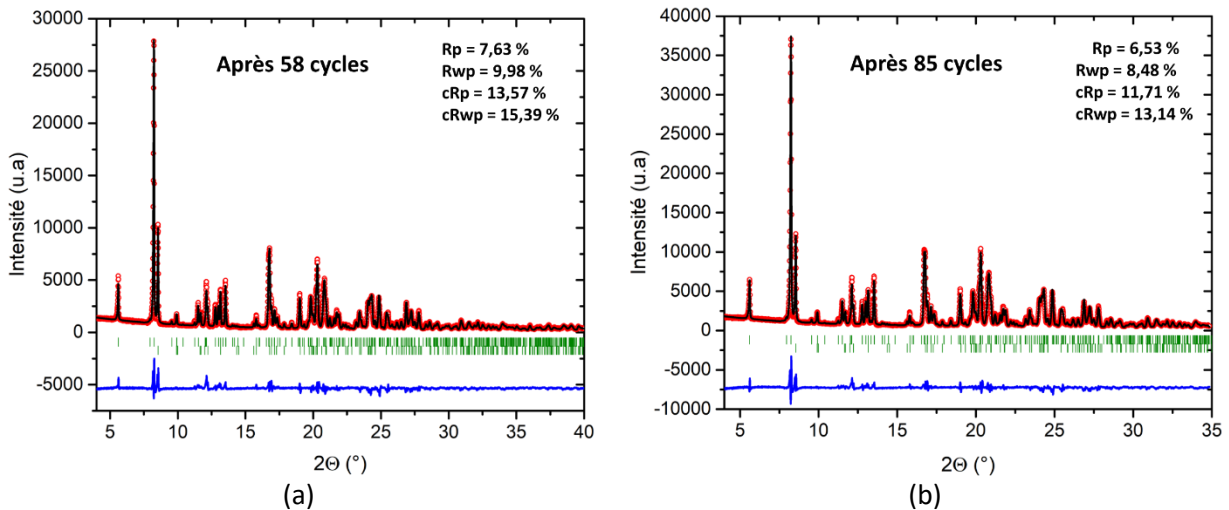


Figure III.30: Diffractogrammes expérimentaux enregistrés à température ambiante (cercles rouges), calculés (ligne noire) et différence (ligne bleue) pour (a) une poudre cyclée 58 fois et (b) une poudre cyclée 85 fois de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , avec en trait verts les positions des pics de Bragg (Poudre B)

La première information donnée par ces analyses structurales est qu'un résidu BS est présent à haute température. Ce résidu est du même ordre de grandeur pour la poudre cyclée 58 fois et la poudre cyclée 85 fois. Ceci indique qu'il ne s'agit pas forcément d'une dégradation des propriétés magnétiques avec un résidu BS bloqué à haute température mais plutôt d'un effet cinétique dû à une vitesse de cyclage assez importante, 40 K.min<sup>-1</sup>.

Les autres informations concernent la microstructure des poudres cyclées. **Les paramètres microstructuraux n'évoluent que très peu entre la poudre « fraîche » et les deux poudres cyclées.** Les tailles des domaines cohérents dans les poudres cyclées, aussi bien dans la phase HS que dans la phase BS, sont similaires à celle déterminée sur la poudre non cyclée. Toutefois, nous pouvons remarquer une légère augmentation de la taille des domaines cristallins. En ce qui concerne le taux de microdéformations, il n'y a pas d'évolution significative pour les deux phases

**Il semble donc que le cyclage n'altère pas les propriétés microstructurales des poudres, du moins sur une centaine de cycles successifs.**

Les propriétés magnétiques des poudres cyclées ont également été étudiées à l'aide d'un magnétomètre SQUID. Une quantité de poudre cyclée, 16,5 mg pour la poudre cyclée 58 fois et 5,942 mg pour la poudre cyclée 85 fois, a été placée dans un sachet en polypropylène. Les mesures ont été faites en mode balayage en température avec une vitesse de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , conservée constante. Après la soustraction des contributions diamagnétiques, les courbes  $\chi_M T$  vs  $T$  ont été tracées pour les deux poudres cyclées (**figure III.31**).

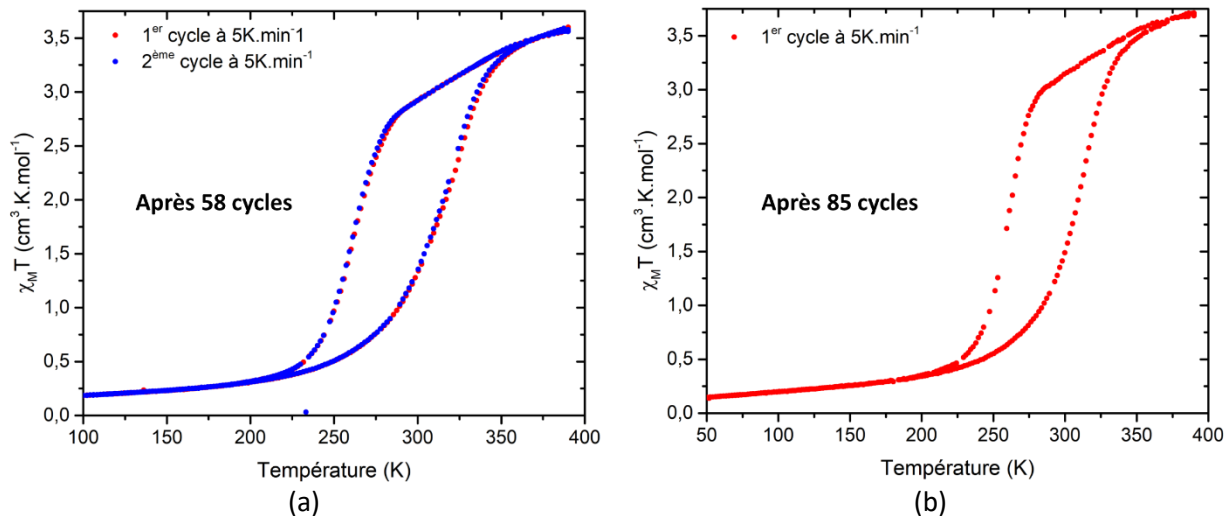


Figure III.31: Dépendance en température de  $\chi_M T$  déterminée à partir de mesures magnétiques sur SQUID sur de la poudre polycristalline de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  (a) cyclée 58 fois et (b) cyclée 85 fois.

Les mesures magnétiques effectuées sur la poudre B de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  cyclée 58 fois ne montrent pas de dégradation des propriétés magnétiques. La boucle d'hystérèse est conservée et le résidu HS à basse température est le même que celui sur la poudre non cyclée. L'allure de la courbe d'hystérèse est la même que pour une poudre « fraîche ». Néanmoins, il y a une légère évolution des températures de transition et de la largeur d'hystérèse avec  $T_{1/2\downarrow} = 263 \text{ K}$ ,  $T_{1/2\uparrow} = 311 \text{ K}$  et  $\Delta T = 48 \text{ K}$  après 58 cycles et  $T_{1/2\downarrow} = 260 \text{ K}$ ,  $T_{1/2\uparrow} = 307 \text{ K}$  et  $\Delta T = 47 \text{ K}$  après 85 cycles. Il y a donc une diminution du  $T_{1/2\downarrow}$  et une

augmentation du  $T_{1/2}$  ↑, conduisant à une augmentation de 6 à 7 K de l'hystérèse, comme observé lors des mesures de cyclage *operando* en calorimétrie montrant ainsi la cohérence des mesures.

**Le cyclage semble donc avoir un effet sur les échantillons polycristallins avec une faible augmentation de largeur d'hystérèse. Cette augmentation de la largeur d'hystérèse est peut-être à corrélérer avec la faible augmentation de la taille des domaines cristallins. L'effet structural est cependant bien plus faible que celui observé sur les monocristaux, il semble donc que la taille des objets étudiés joue un rôle important sur la fatigabilité structurale.**

### III-C-3- Conclusion Partielle

Dans cette dernière partie de chapitre, nous avons amorcé une étude de la fatigabilité aussi bien magnétique que structurale sur  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  sur un échantillon monocristallin et sur un échantillon polycristallin.

L'étude de la fatigabilité structurale sur un monocristal se fait par le suivi de la mosaïcité. **L'évolution de la mosaïcité en fonction de la température a montré une forte altération du monocristal à la transition de spin. Cette dégradation est sûrement liée à la transition structurale associée.** Ceci montre l'impact de la transition de spin à l'échelle microscopique. Par ailleurs, **les fatigabilité magnétique et structurale semblent étroitement liées et semblent s'effacer plus haute vitesse de balayage en température.**

Sur poudre, l'étude de la fatigabilité structurale se fait par le suivi des paramètres microstructuraux, tailles des domaines cohérents et taux de microdéformations. **Les expériences conduites au cours de ce travail n'ont pas montré de dégradation microstructurale sur une centaine de cycles successifs.** A l'inverse, il semble qu'il y ait une légère augmentation de la taille des domaines cristallins. Ces faibles effets microstructuraux sont accompagnés d'un élargissement de l'hystérèse magnétique de 10 K. La différence de comportement entre les poudres et les monocristaux, pour lesquels l'effet est bien plus important, semble indiquer que la taille des objets étudiés joue un rôle important sur la fatigabilité structurale. Par ailleurs, les poudres semblent subir des effets de recuits avec une potentielle recristallisation ouvrant tout un champ concernant la mise en forme de ces matériaux avec une modulation des propriétés.

### III-D- Conclusions

Ce chapitre a été le lieu d'**une investigation détaillée de l'hystérèse thermique** présentée par  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . Elle a été caractérisée sur monocristal et sur poudre par différentes techniques comme le magnétisme, la diffraction et la calorimétrie.

**Sur monocristal**, le suivi des paramètres de maille en variation de température reproduit la boucle d'hystérèse observée en magnétisme et montre **une forte anisotropie de la contraction (ou dilatation) de la maille au moment de la transition de spin qui reflète directement les propriétés de l'empilement cristallin**. Cette étude donne une description détaillée **des effets de la transition de spin à l'échelle de la maille**. Le **mécanisme de transition en domaine** est révélé grâce aux images de précession montrant la coexistence des phases HS et BS. Enfin, la **séparation des contributions thermique et de transition de spin** à la variation de volume s'est faite avec le  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , analogue isostructural ne présentant pas de transition de spin.

Une nouvelle méthode d'analyse de poudre polycristalline à transition de spin a aussi été développée dans ce chapitre. Cette méthode passant par la diffraction des rayons X sur poudre à température variable, consiste à effectuer des affinements Rietveld indépendants des phases HS et BS à température variable. Elle permet de **suivre la transition de spin par une sonde cristallographique** et offre une description unique des phases HS et BS sur tout leur intervalle d'existence. Par ailleurs, **le mécanisme en domaine a pu être confirmé sur poudre et les évolutions indépendantes des volumes des mailles HS et BS** ont été déterminées. Ainsi, nous avons pu démontrer que **les variations indépendantes de chacune des phases sont différentes de l'évolution des paramètres de maille sur monocristal**. Enfin cette approche a permis d'isoler **les vraies contributions thermiques et de transition de spin à la variation de volume**.

Cette nouvelle méthode d'analyse a pu être appliquée pour l'étude de trois poudres de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . En effet, **ces trois poudres sont identiques d'un point de vue chimique et sont isostructurales dans les deux états de spin**. Cependant, elles possèdent **des propriétés magnétiques différentes**. Toutes présentent une transition de spin abrupte accompagnée de la transition structurale mais à des températures et régimes de transition différents. **La cohérence des études combinées par magnétisme, calorimétrie et diffraction** a permis de quantifier **ces différences et d'affirmer que leurs origines se rapportent à l'échelle microstructurale et des particules**. La poudre présentant les différences de propriétés de transition de spin les plus importantes est celle ayant d'une part des **domaines cohérents un peu plus petits** et un **taux de microdéformations légèrement plus élevé** et d'autre part celle ayant des

**particules plus petites et de formes moins bien définies.** Les effets de surface, de parois de domaines ou de joints de grains pourraient donc jouer un rôle important dans le phénomène de transition de spin.

Pour la première fois, **la microstructure a été évaluée, quantifiée pour un complexe moléculaire** à transition de spin. Cette approche présente un intérêt certain au-delà des composés à transition de spin et concerne potentiellement l'ensemble des matériaux moléculaires à transition de phase présentant de fortes variations structurales ou microstructurales.

Ce travail est **une nouvelle avancée dans l'étude multi-échelle du phénomène de transition de spin** et un premier pas vers **la rationalisation des relations microstructures-propriétés.** Enfin, ce travail a aussi montré l'importance d'**être attentif** lorsque des **comparaisons avec des données** de la littérature sont effectuées. Ces comparaisons doivent être faites avec une grande prudence étant donné **la dépendance des caractéristiques de transition avec la nature des échantillons.**

Pour finir, nous avons montré, **une différence de fatigabilité entre le monocristal et la poudre.** Le monocristal présente une forte fatigabilité structurale au contraire de la poudre. Cette dernière **semble subir des effets de recuits avec une recristallisation entraînant un élargissement de l'hystérèse.** Beaucoup de questions et perspectives ont été soulevées avec notamment la mise en forme des matériaux à transition de spin et l'impact sur leurs propriétés. **Toute modification contrôlée de la microstructure, par broyage et frittage par exemple, pourrait alors moduler les propriétés de transition de spin.**

## Bibliographie du chapitre III

- [1] S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2880–2892.
- [2] A. Goujon, B. Gillon, A. Debede, A. Cousson, A. Gukasov, J. Jeftic, G. J. McIntyre, F. Varret, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 1–5.
- [3] S. Lakhroufi, M. H. Lemée-Cailleau, G. Chastanet, P. Rosa, N. Daro, P. Guionneau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 28307–28315.
- [4] M. Buron-Le Cointe, J. Hébert, C. Baldé, N. Moisan, L. Toupet, P. Guionneau, J. F. Létard, E. Freysz, H. Cailleau, E. Collet, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85*, 39–41.
- [5] P. Guionneau, F. Le Gac, S. Lakhroufi, A. Kaiba, D. Chasseau, J.-F. Létard, P. Négrier, D. Mondieig, J. a K. Howard, J.-M. Léger, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 326211.
- [6] V. Legrand, C. Carbonera, S. Pillet, M. Souhassou, F. Létard, P. Guionneau, C. Lecomte, *J. Phys. Conf. Ser.* **2005**, *21*, 73–80.
- [7] S. Pillet, J. Hubsch, C. Lecomte, *Eur. Phys. J. B* **2004**, *38*, 541–552.
- [8] N. Huby, L. Guérin, E. Collet, L. Toupet, J.-C. Ameline, H. Cailleau, T. Roisnel, T. Tayagaki, K. Tanaka, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 020101.
- [9] K. Ichiyanagi, J. Hebert, L. Toupet, H. Cailleau, P. Guionneau, J.-F. Létard, E. Collet, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 060408.
- [10] D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, H. B. Bürgi, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42*, 3825–3830.
- [11] H. Watanabe, K. Tanaka, N. Bréfuel, H. Cailleau, J. F. Létard, S. Ravy, P. Fertey, M. Nishino, S. Miyashita, E. Collet, *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 1–12.
- [12] E. Trzop, D. Zhang, L. Piñeiro-Lopez, F. J. Valverde-Muñoz, M. Carmen Muñoz, L. Palatinus, L. Guerin, H. Cailleau, J. A. Real, E. Collet, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 8675–8679.
- [13] S. Pillet, E. E. Bendeif, S. Bonnet, H. J. Shepherd, P. Guionneau, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 1–11.
- [14] J.-F. Létard, S. Montant, P. Guionneau, P. Martin, A. Le Calvez, E. Freysz, D. Chasseau, R. Lapouyade, O. Kahn, *Chem. Commun.* **1997**, *2*, 745–746.
- [15] V. A. Money, J. Elhaïk, I. Radosavljevic Evans, M. A. Halcrow, J. A. K. Howard, *Dalt. Trans.* **2004**, *13*, 65–69.
- [16] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [FeIIIn(NCS)2] Complexes*, **2004**.
- [17] A. Grosjean, P. Négrier, P. Bordet, C. Etrillard, D. Mondieig, S. Pechev, E. Lebraud, J. F. Létard, P. Guionneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2*, 796–802.
- [18] P. Guionneau, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 382–93.
- [19] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, in *Top. Curr. Chem.*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2004**, pp. 221–249.

- [20] H. J. Shepherd, I. A. Gural'Skiy, C. M. Quintero, S. Tricard, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–9.
- [21] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326.
- [22] Z. OTWINOWSKI, W. MINOR, *Int. Tables Crystallogr.* **2006**, *F*, 226–235.
- [23] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2546–2551.
- [24] F. Le Gac, P. Guionneau, J. F. Létard, P. Rosa, *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361*, 3519–3524.
- [25] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [26] G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 748–750.
- [27] I. Krivokapic, M. Zerara, M. L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 364–378.
- [28] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, *25*, 925–946.
- [29] H. A. Goodwin, in *Top. Curr. Chem.*, **2004**, pp. 23–47.
- [30] P. Guionneau, J.-F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. E. Goeta, J. a. K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 985–994.
- [31] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5305–5312.
- [32] J. Gaultier, T. Granier, B. Gallois, J. A. Real, J. Zarembowitch, *High Press. Res.* **1991**, *7*, 336–338.
- [33] B. Gallois, J. A. A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1152–1158.
- [34] J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, S. P. Franz, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4972–4979.
- [35] J. Kusz, H. Spiering, P. Gütlich, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 229–238.
- [36] J. Kusz, H. Spiering, P. Gütlich, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 201–205.
- [37] L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütlich, K. Knorr, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, *23*, 151–160.
- [38] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.
- [39] M. I. McMahon, in *Top. Curr. Chem.*, **2012**, pp. 69–110.
- [40] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 555–570.
- [41] S. Zheng, M. A. Siegler, O. Roubeau, S. Bonnet, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 13162–13173.
- [42] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. a. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4432–4441.
- [43] J. A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdaguer, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 455–464.
- [44] Z. Arcis-Castillo, S. Zheng, M. A. Siegler, O. Roubeau, S. Bedoui, S. Bonnet, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 14826–14836.

- [45] L. Capes, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. - A Eur. J.* **2000**, *6*, 2246–55.
- [46] N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J. A. Real, *Inorganica Chim. Acta* **1999**, *291*, 279–288.
- [47] R. Claude, J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4442–4448.
- [48] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10861–10862.
- [49] H. Daubric, C. Cantin, C. Thomas, J. Kliava, J. F. Létard, O. Kahn, *Chem. Phys.* **1999**, *244*, 75–88.
- [50] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gutlich, J. F. Letard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 545–553.
- [51] B. Gilbert, H. Zhang, B. Chen, M. Kunz, F. Huang, J. F. Banfield, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74*, 1–7.
- [52] V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky, R. A. Caruso, D. G. Shchukin, B. C. Muddle, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 15–17.
- [53] R. Lopez, T. E. Haynes, L. A. Boatner, L. C. Feldman, R. F. Haglund, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 224113.
- [54] A. N. Goldstein, C. M. Echer, A. P. Alivisatos, **1992**, *256*, 1425–1428.
- [55] P. R. Couchman, W. A. Jesser, *Nature* **1977**, *269*, 481–483.
- [56] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313.
- [57] H. J. Shepherd, G. Molnár, W. Nicolazzi, L. Salmon, A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 653–661.
- [58] A. Atitoaie, R. Tanasa, C. Enachescu, *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**, *324*, 1596–1600.
- [59] A. Muraoka, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84*, 1–7.
- [60] G. Félix, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, M. Perrier, G. Maurin, J. Larionova, J. Long, Y. Guari, A. Bousseksou, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 1–5.
- [61] T. Kawamoto, S. Abe, *Chem. Commun.* **2005**, *1*, 3933–3935.
- [62] J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár, A. Bousseksou, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 8236–8240.
- [63] J. R. Galán-Mascarós, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos, M. Ceolin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5706–5714.
- [64] A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, G. Molnár, A. Bousseksou, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2081–2088.
- [65] Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stéphan, A. Bousseksou, et al., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11501–11503.
- [66] I. A. Gural'Skiy, C. M. Quintero, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 9946–9954.



- [67] P. Durand, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouzaoui, H. El Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hebert, J. Ghanbaja, et al., *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1933–1942.
- [68] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibañez, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359–1361.
- [69] T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J. F. Létard, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 6122–6130.
- [70] S. M. Neville, C. Etrillard, S. Asthana, J. F. Létard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 282–288.
- [71] L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J. C. Micheau, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5499–5503.
- [72] A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, W. Nicolazzi, G. Molnár, A. Bousseksou, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8011–8013.
- [73] S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, X. W. Chen, J. J. Delgado, E. Colacio, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 3290–3293.
- [74] I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gülich, J. A. Real, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 6433–6437.
- [75] F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6584–6586.
- [76] L. Zhang, J.-J. Wang, G.-C. Xu, J. Li, D.-Z. Jia, S. Gao, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8205–8.
- [77] F. J. Valverde-Muñoz, A. B. Gaspar, S. I. Shylin, V. Ksenofontov, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7906–7914.
- [78] G. A. Craig, J. S. Costa, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 745–752.
- [79] M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 131–139.
- [80] E. W. Muller, H. Spiering, P. Gutlich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 567–571.
- [81] Y. Miyazaki, T. Nakamoto, S. Ikeuchi, K. Saito, A. Inaba, M. Sorai, T. Tojo, T. Atake, G. S. Matouzenko, S. Zein, et al., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12508–12517.
- [82] M. Sorai, R. Burriel, E. F. Westrum, D. N. Hendrickson, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4344–4350.
- [83] M. Sorai, Y. Nakazawa, M. Nakano, Y. Miyazaki, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, PR41-PR122.
- [84] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142–2160.
- [85] K. F. Purcell, M. P. Edwards, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2620–2625.
- [86] R. W. Cheary, A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 109–121.
- [87] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79–83.
- [88] W. A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *19*, 267–272.
- [89] P. Gravereau, *Icmcb - Cnrs* **2012**.
- [90] D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc* **1955**, *27*, 1551–1557.

- [91] D. H. Everett, W. I. Whitton, *Trans. Faraday Soc.* **1952**, *48*, 749–757.
- [92] E. Donovan-Kicken, A. C. Tollison, E. S. Goins, *Health Commun.* **2012**, *27*, 641–652.
- [93] P. Guionneau, S. Lakhroufi, M. H. Lemée-Cailleau, G. Chastanet, P. Rosa, C. Mauriac, J. F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *542*, 52–55.
- [94] A. Grosjean, N. Daro, S. Pechev, L. Moulet, C. Etrillard, G. Chastanet, P. Guionneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1961–1966.
- [95] W. L. Bragg, C. G. Darwin, R. W. James, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1926**, *1*, 897–922.
- [96] S. Lakhroufi, Investigation Du Mécanisme de La Conversion de Spin Par Diffraction Des Rayonnements ( X et Neutrons ) : Nouvelles Approches., Université de Grenoble, **2013**.





Chapitre IV : Digression exploratoire autour de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  :  
comment moduler les caractéristiques de transition de spin

## Table des matières

Chapitre IV : Digression exploratoire autour de $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ : comment moduler les caractéristiques de transition de spin .....	158
IV-A- Polymorphisme : $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ forme II.....	160
IV-A-1 Caractérisation d'un nouveau polymorphe de $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .....	161
IV-A-1-1 Cristallographique .....	161
IV-A-1-2 Magnétique .....	166
IV-A-1-3 Thermique .....	167
IV-A-2 Relation structure-propriétés et comparaison avec la forme I .....	169
IV-A-2-1 Sphère de coordination.....	169
IV-A-2-2 Molécule.....	170
IV-A-2-3 Empilement cristallin.....	172
IV-A-2-4 Maille.....	175
IV-A-3 Conclusion partielle .....	178
IV-B- Solution Solide moléculaire .....	178
IV-B-1 Dilution des branches sulfurides : $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_x(\text{NCSe})_{2-x}]$ .....	179
IV-B-1-1 Synthèse .....	179
IV-B-1-2 Caractérisation structurale.....	180
IV-B-1-3 Magnétisme.....	182
IV-B-1-4 Analyse structurale multi-échelle.....	183
IV-B-1-4-1 Description générale des structures HS et BS.....	183
IV-B-1-4-2 Description aux trois échelles physiques .....	186
IV-B-1-5 Suivi de paramètres de maille .....	188
IV-B-2 Dilution métallique : $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .....	192
IV-B-2-1 Synthèse .....	192
IV-B-2-2 Caractérisation structurale.....	193
IV-B-2-3 Microsonde X.....	195
IV-B-2-3 Magnétisme.....	198
IV-B-3 Conclusion partielle .....	199
IV-C- Conclusions.....	200
Bibliographie du chapitre IV .....	201

Dans les deux premiers chapitres de ce manuscrit, nous avons détaillé la synthèse et la caractérisation d'un nouveau composé à transition de spin,  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . Ce nouveau complexe mononucléaire est d'un grand intérêt, et ce à bien des égards. Son trait le plus remarquable est évidemment sa transition de spin à caractère abrupt avec une large hystérèse centrée autour de la température ambiante. Dans ce chapitre, nous allons développer d'autres aspects autour de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . En premier lieu, nous parlerons du **polymorphisme** présent chez  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et de **l'intérêt fondamental de l'étude d'un polymorphe pour la compréhension des relations structure-propriétés**. Puis nous montrerons comment il est possible de **moduler les propriétés de transition de spin par l'approche des solutions solides moléculaires**.

#### IV-A- Polymorphisme : $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ forme II

**Le polymorphisme est la capacité d'une molécule d'exister sous plusieurs formes cristallines.** Ces formes diffèrent par l'arrangement et/ou la conformation des molécules dans le réseau cristallin tout en ayant une formule chimique strictement identique. Le polymorphisme est largement rencontré dans les études de cristallisations, de transition de phase, dans la synthèse de matériaux ou encore dans la fabrication de médicaments<sup>[1-5]</sup>. Il est particulièrement important dans ces deux derniers domaines car **les polymorphes d'une même molécule peuvent avoir des propriétés très différentes et se comporter comme des matériaux bien distincts**. L'exemple le plus parlant est peut-être celui de l'eau qui possède quinze polymorphes dont un, la glace (Ih) que nous connaissons tous, à une densité plus faible que celle de l'eau à l'état liquide<sup>[6]</sup>. La formation de polymorphes est largement guidée par le processus de croissance où il y a compétition entre les processus cinétiques et les processus thermodynamiques. Les phases cinétiques sont des formes métastables qui peuvent exister ou coexister avec des formes plus stables, les phases thermodynamiques.

Les matériaux à transition de spin étant des matériaux moléculaires, le polymorphisme est aussi largement présent<sup>[7-11]</sup>. **Les polymorphes d'un même composé peuvent avoir des caractères de transition de spin très différents**. Ceux-ci peuvent être analysés en termes d'empilement moléculaire et d'interactions intermoléculaires. **L'étude de ces polymorphes est donc importante, notamment d'un point de vue fondamental, car elle permet de comparer directement les effets d'empilement moléculaire sur les caractéristiques de transition de spin**.

Le polymorphisme suscite un grand intérêt dans la communauté des matériaux à transition de spin. Jun Tao et col offrent une illustration du polymorphisme des matériaux à transition de spin ainsi qu'une analyse détaillée des interactions intermoléculaires en lien avec les caractères de transition<sup>[11]</sup>.

Dans les paragraphes suivants, **la synthèse et la caractérisation magnétique, structurale et thermodynamique d'un polymorphe de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  sont présentées.**

#### IV-A-1 Caractérisation d'un nouveau polymorphe de $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$

Comme nous l'avons présenté dans les chapitres précédents, plusieurs synthèses de poudres et monocristaux de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ont été réalisées au cours de ce travail de thèse. Lors de l'étude structurale de plusieurs monocristaux, un lot particulier (MMET40B) a retenu notre attention. La synthèse des monocristaux de ce lot est identique à celle présentée dans le chapitre II. Le monocristal dont est issue la caractérisation présentée ci-après était aussi de couleur noire, avec une forme d'aiguille. **L'analyse a débuté par une résolution structurale puis a été suivie par la caractérisation des propriétés magnétiques et thermodynamiques ainsi qu'une étude structurale multi-échelle.**

##### IV-A-1-1 Cristallographique

Deux collectes complètes d'intensité (293 K et 100 K) ont été effectuées sur un même monocristal ayant une taille d'environ  $10 \times 10 \times 50 \mu\text{m}^3$ . Compte-tenu de la taille de l'échantillon nécessitant une source intense, ces mesures ont été effectuées à l'IECB en collaboration avec Stéphane Massip. Le monocristal a été monté sur une plume en polymère et positionné dans le diffractomètre, un microfocus Rigaku FRX avec une anode tournante au cuivre ( $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) associé à un détecteur hybride Dectris Pilatus 200 K. Les stratégies de collecte ont été calculées pour un système monoclinique P2/m et sont données dans les **tableau IV.1** et **tableau IV.2**, respectivement.

Tableau IV.1: Stratégie de collectes pour réaliser la structure à température ambiante.

	Dx (mm)	$2\theta$ (°)	$\omega$ (°)	$\varphi$ (°)	$\chi$ (°)	$t_{\text{exp}}$ (s)	°/image (°)	Longueur du $\omega$ scan (°)
<b>1<sup>er</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-195	144	24	25	1	180
<b>2<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	5	-38	144	24	5	1	48
<b>3<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-164	-180	60	25	1	149
<b>4<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-41	-131	-144	60	5	1	180
<b>5<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-178	108	60	25	1	126
<b>6<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-195	-36	48	25	1	149
<b>7<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-41	-131	0	36	5	1	180
<b>8<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-164	-144	60	25	1	131
<b>9<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-182	144	60	25	1	94
<b>10<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-194	-108	60	25	1	132
<b>11<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-41	-124	0	60	5	1	54
<b>12<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-195	-36	60	25	1	80



Tableau IV.2: Stratégie de collectes pour réaliser la structure à 100 K.

	Dx (mm)	2 $\theta$ (°)	$\omega$ (°)	$\varphi$ (°)	$\chi$ (°)	$t_{\text{exp}}$ (s)	°/image (°)	Longueur du $\omega$ scan (°)
<b>1<sup>er</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-195	-36	60	20	1	180
<b>2<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	5	-85	-108	48	5	1	48
<b>3<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-195	144	36	20	1	180
<b>4<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-41	-131	-108	60	10	1	180
<b>5<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-195	-108	60	20	1	180
<b>6<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-194	72	48	20	1	179
<b>7<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-41	-105	-72	48	10	1	153
<b>8<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-184	-72	12	20	1	57
<b>9<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-41	-128	72	36	10	1	61
<b>10<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-179	-144	60	20	1	45
<b>11<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-60	-108	12	20	1	45
<b>12<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-190	0	60	20	1	45
<b>13<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-158	-72	60	20	1	84
<b>14<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	45	-105	-195	72	60	20	1	80

La réduction des données a été faite avec le logiciel CrysAlisPro<sup>[12]</sup>. Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes et les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide de la suite SHELX<sup>[13,14]</sup> dans l'environnement Olex2<sup>[15]</sup>. Les paramètres expérimentaux des résolutions structurales ainsi que les structures à haute et basse température sont résumés dans le **tableau IV.3**.

Tableau IV.3: Données cristallographiques et indices de résolution structurale des structures cristallines à haute et basse température de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

	Haute température	Basse température
<b>Température (K)</b>	293	100
<b>Formule chimique</b>	$\text{FeN}_6\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Se}_2$	
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	830,47	
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique	Monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<b>Z groupe d'espace</b>	4	4
<b>Z formule</b>	4	4
<b>Paramètres de maille</b>	a = 16,9943 (7) Å b = 14,9296 (5) Å c = 17,2155 (6) Å $\beta = 117,370 (5)^\circ$	a = 16,8161 (4) Å b = 14,6779 (2) Å c = 17,1039 (3) Å $\beta = 117,901 (3)^\circ$
<b>Volume de maille (Å<sup>3</sup>)</b>	3878,9 (3)	3730,93 (14)
<b>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1,422	1,478
<b><math>\mu</math>(mm<sup>-1</sup>)</b>	5,551	5,771
<b>Résolution (Å)</b>	0,81	0,81
<b>Réflexions collectées</b>	28 515	27 081
<b>Complétude</b>	0,972	0,972
<b>Réflexions uniques</b>	7 579	7 269
<b>Nombre de paramètres affinés</b>	460	460
<b>R<sub>obs</sub></b>	0,0561	0,0491
<b>R<sub>int</sub></b>	0,041	0,025
<b>wR<sub>2obs</sub></b>	0,165	0,142
<b>S</b>	1,056	1,019
<b><math>\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}</math> (e<sup>-</sup> · Å<sup>-3</sup>)</b>	0,43/-0,53	0,97/-0,96

D'une manière générale, les structures cristallines sont d'assez bonne qualité. Ici, le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$  à température ambiante. Cependant, la maille cristalline est différente de celle présentée dans le chapitre II. Le paramètre a et l'angle  $\beta$  sont plus grands pour un volume de maille semblable. A basse température, l'arrangement cristallin est conservé. Le composé garde sa symétrie monoclinique  $P2_1/c$ , mais une diminution des

paramètres de maille menant à une contraction volumique de la maille cristalline est observée. Dans les deux cas, l'unité asymétrique correspond à une molécule (*figure IV.1*). **Nous sommes donc ici en présence d'un polymorphe de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  qui ne présente pas de transition structurale dans l'intervalle de température étudié.** Le polymorphe étudié jusqu'à présent dans les chapitres II et III sera donc appelé ici **phase I** et ce polymorphe présenté ici sera nommé **phase II**. Le polymorphe présenté ici correspond à la phase II de  $[\text{Zn}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ , analogue de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  ne présentant pas de transition de spin, reportée dans la littérature. En effet, le groupe d'espace est identique et les paramètres de maille sont très proches<sup>[16]</sup>.

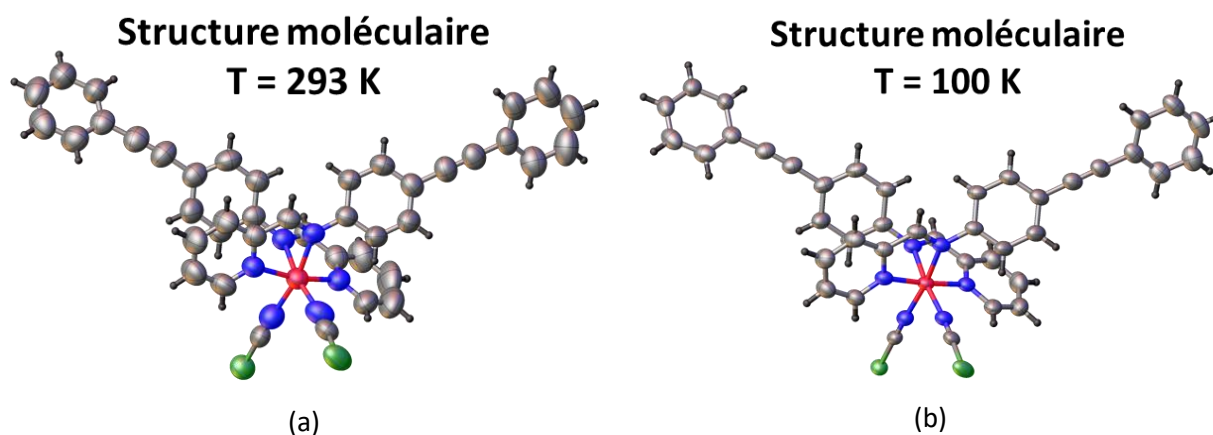


Figure IV.1 : Structure moléculaire de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , provenant de mesures de DRX sur monocristal, (a) à 293 K dans l'état HS et (b) à 100 K dans l'état BS.

La synthèse de la poudre de ce polymorphe est très similaire à celle de la forme I. **La différence de protocole de synthèse réside dans l'ajout de la solution de «  $\text{Fe}(\text{NCSe})_2$  », goutte à goutte, à la solution de ligand, au lieu de l'opération inverse** (ajout de la solution de ligand à la solution de «  $\text{Fe}(\text{NCSe})_2$  ») pour la forme I. Le rendement est de 83 %. La poudre synthétisée ici sera appelée poudre D et correspond au lot MMET12. Les analyses élémentaires CHNS et ICP sont données dans le **tableau IV.4**.

Tableau IV.4: Analyses élémentaires CHNS et ICP sur la poudre D de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

% atomique	C	H	N	Fe	Se
Calculées	60,74	3,40	10,12	6,73	19,02
Poudre D	57,85	3,24	9,86	6,37	15,38

Un échantillon de la poudre D a été placé sur un porte-échantillon avec un wafer de silicium (ne donnant aucun signal sous le faisceau de rayons X), dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro, à géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  (Source de rayons X :  $\text{Cu-K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ , monochromateur avant au

Ge (111), détecteur multicanaux : X'Ceatorator). Le protocole expérimental complet est donné en **annexe 4**. L'affinement Rietveld du diffractogramme obtenu a été fait à l'aide du logiciel Jana 2006<sup>[17]</sup> en utilisant la méthode des paramètres fondamentaux<sup>[18]</sup>. Les positions des atomes n'ont pas été affinées et le bruit de fond a été modélisé à l'aide d'un polynôme de Chebyshev à huit coefficients. Les paramètres de maille ainsi que le facteur d'échelle ont été affinés. Le paramètre permettant d'ajuster la position de l'échantillon a été affiné. Enfin, l'affinement du profil des raies a été fait en utilisant une équation de type Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt<sup>[19]</sup>. Les paramètres lorentzien et gaussien correspondant à l'élargissement des pics de Bragg dû à la taille des domaines cohérents et au taux de microdéformations, respectivement, ont été affinés de manière isotrope. L'orientation préférentielle (110) a été affinée avec la fonction de March-Dollase<sup>[20]</sup>. Le résultat de l'affinement est présenté dans la **figure IV.1**.

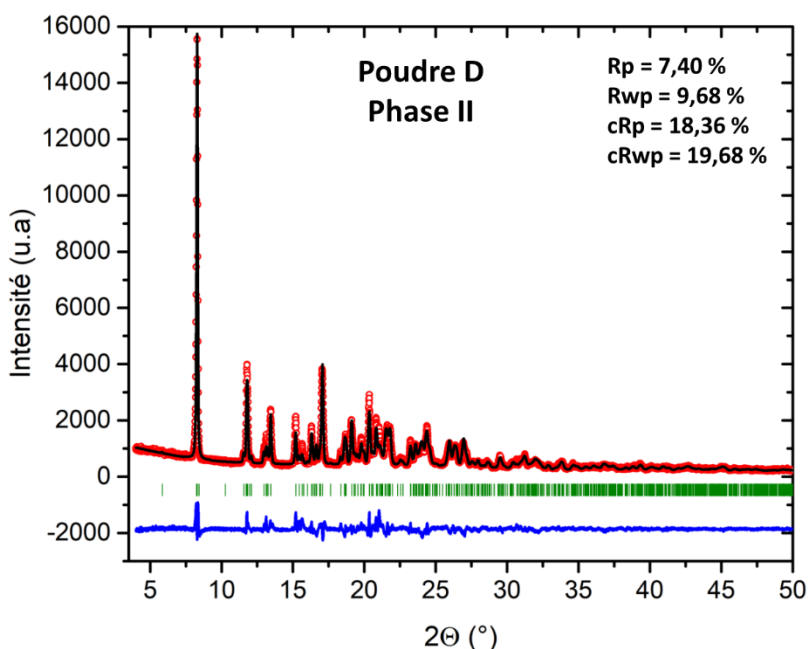


Figure IV.1: Diffractogramme expérimental enregistré à température ambiante (cercles rouges), calculé (ligne noire) et différence (ligne bleue) pour la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS avec en traits verts les positions des pics de Bragg.

**L'analyse des diffractogrammes par un affinement Rietveld montre l'isostructuralité entre la poudre D et les monocristaux.** Dans ce cas-là, nous avons synthétisé la **phase II sous forme pure**. Cependant, notons que cette synthèse a été reproduite et des mélanges de forme I et forme II ont alors été obtenus.

Les diffractogrammes de poudre des phases I et II sont très similaires et lors d'un mélange de phases, beaucoup de pics de Bragg se superposent. Ceci n'est pas étonnant étant donné que la symétrie dans l'état HS est la même, monoclinique  $P2_1/c$  et que les paramètres de maille ne sont pas très différents.

Néanmoins, il est possible d'identifier des pics de Bragg caractéristiques pour chacune des phases comme montré dans la **figure IV.2**. En présence de mélange, il est donc possible d'identifier clairement et de quantifier les deux polymorphes.

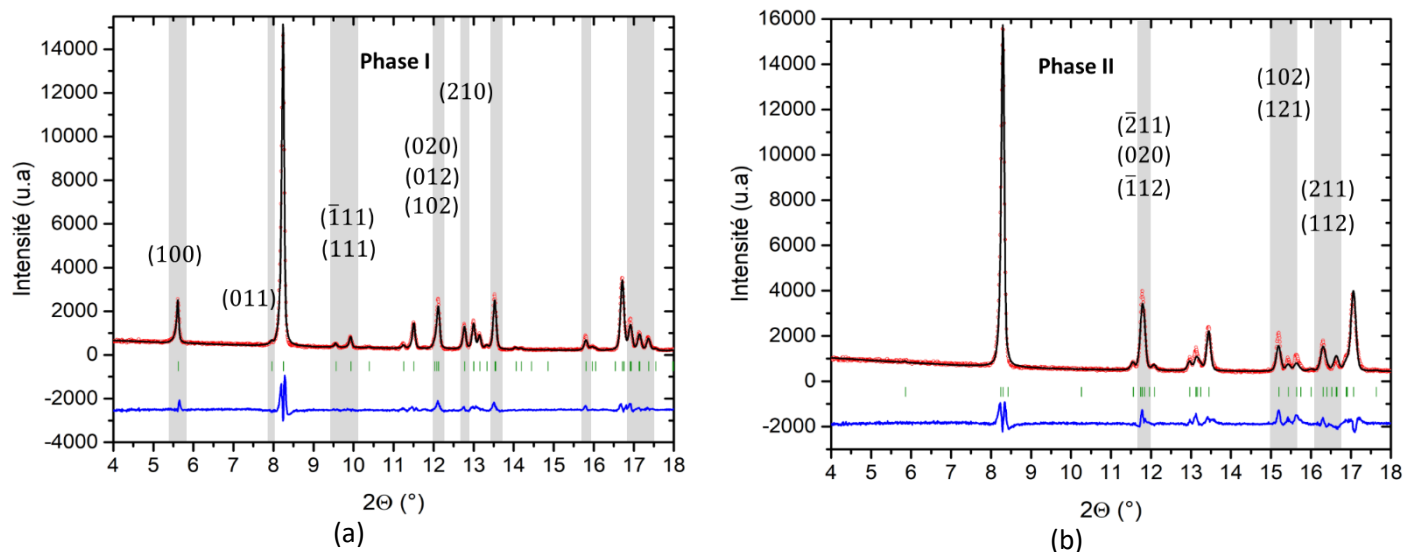


Figure IV.2 : Pics de Bragg caractéristiques de (a) la phase I et (b) de la phase II dans leur état HS, mis en évidence par les zones grisées des différences, à température ambiante.

Enfin, l'affinement Rietveld du diffractogramme de la poudre D nous a aussi permis de déterminer les paramètres microstructuraux, tailles des domaines cristallins et taux de microdéformations. **La taille des domaines cristallins est de  $165 \pm 15$  nm, soit du même ordre de grandeur que la taille des domaines cristallins pour les poudres A, B et C de la phase I, étudiées dans le chapitre III.** En revanche, **le taux de microdéformations est de  $37.10^{-4} \pm 1.10^{-4}$  ce qui est plus élevé** que les taux de microdéformations de trois autres poudres, autour de  $25.10^{-4}$ .

#### IV-A-1-2 Magnétique

Après avoir vérifié ainsi l'isostructuralité entre la poudre et le monocristal de la phase II, les propriétés magnétiques ont pu être étudiées à l'aide d'un magnétomètre SQUID. La mesure sur poudre a été effectuée entre 50 K et 390 K, sous un champ magnétique de 5 000 Oe, sur un échantillon de poudre de 43,1 mg placé dans un sachet en polypropylène. La mesure a été faite en mode balayage en température avec une vitesse conservée constante au refroidissement et chauffage. Un seul cycle a été mesuré à  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Après la soustraction des contributions diamagnétiques provenant du sachet en polypropylène et du composé, le produit de la susceptibilité magnétique avec la température,  $\chi_M T$ , a été tracé en fonction de la température (**figure IV.3**).

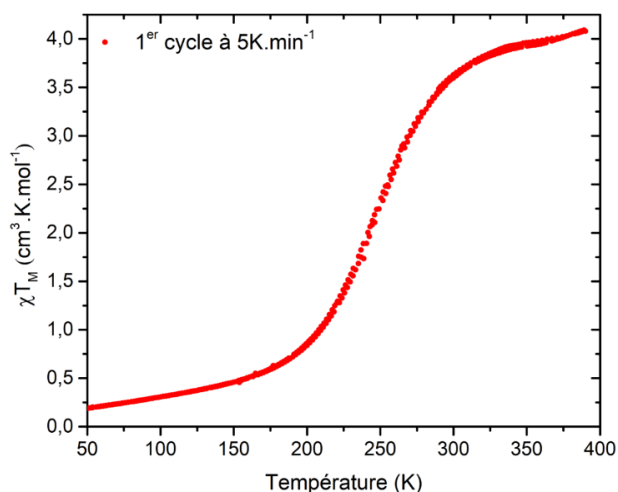


Figure IV.3: Dépendance en température de  $\chi_M T$  de la forme II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  déterminée à partir de mesures magnétiques sur SQUID.

**La forme II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  montre une transition de spin graduelle sans hystérèse avec un  $T_{1/2}$  à 245 K.** Par ailleurs, cette transition est parfaitement réversible. Ceci contraste avec la transition de spin observée pour la forme I, présentée dans les chapitres II et III.

La famille  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$  est connue pour présenter du polymorphisme. Le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ , par exemple, existe sous deux formes cristallines. La première, nommée phase I avec un groupe d'espace orthorhombique Pccn, présente une transition de spin exceptionnellement abrupte avec une faible hystérèse de 5 K. La deuxième, nommée phase II de symétrie monoclinique  $P2_1/c$ , possède une transition de spin graduelle avec une température de transition autour de 190 K. Les deux comportements proviennent de différences aussi bien intra- que intermoléculaires. Une comparaison des propriétés structurales des deux polymorphes de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  sera donnée par la suite.

#### IV-4-1-3 Thermique

Afin de caractériser les propriétés thermodynamiques de cette nouvelle phase, des mesures de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées, en collaboration avec Dominique Denux. La mesure a été faite avec 34,853 mg de poudre. Dix cycles successifs ont été effectués avec une vitesse de balayage en température de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température ainsi que les températures de transition, pour le premier cycle et le dixième cycle sont présentés dans la **figure IV.4** et le **tableau IV.5**.

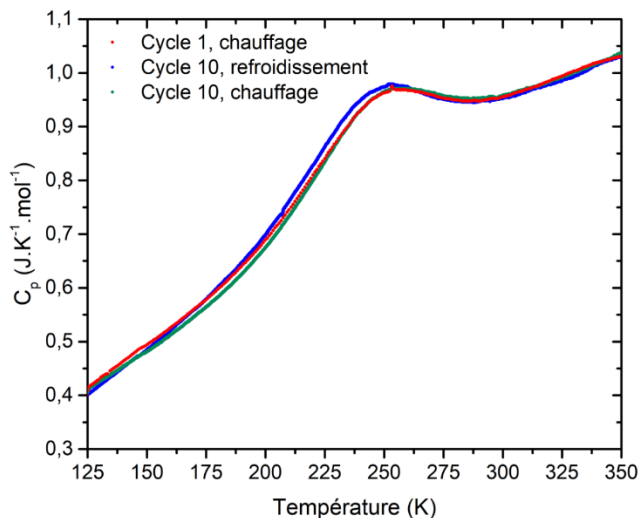


Figure IV.4 : Mesure de calorimétrie différentielle à balayage montrant l'évolution de la capacité calorifique avec la température pour la poudre D lors du premier cycle et lors du dixième cycle.

Tableau IV.5: Températures de transitions associées aux transitions HS vers BS et BS vers HS pour le premier et le dixième cycle sur la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

	$T_{1/2} \downarrow$ (K)	$T_{1/2} \uparrow$ (K)
Cycle 1	/	247
Cycle 10	244	245

L'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température est caractéristique d'une transition dite continue ou du deuxième ordre avec un signal très large et étendu correspondant à la variation de la capacité calorifique<sup>[21-24]</sup>. Ces transitions du deuxième ordre sont associées à des transitions de spin présentant un mécanisme aléatoire où il y a une répartition homogène des entités HS et BS dans l'échantillon<sup>[25-27]</sup>. Ce mécanisme de transition est généralement associé à une transition de spin graduelle, révélant ainsi toute la cohérence des mesures magnétiques et thermodynamiques.

Par ailleurs, les températures de transitions, estimées en prenant le sommet du signal, sont très proches de la température de transition déterminée par les mesures magnétiques ( $T_{1/2} = 245$  K).

Enfin, nous remarquons que la température de transition n'a pas évolué au dixième cycle. Ceci témoigne d'une absence de fatigabilité des propriétés thermodynamiques sur la poudre D.

#### IV-A-2 Relation structure-propriétés et comparaison avec la forme I

Dans ce paragraphe, nous allons donner une description des deux états de spin aux différentes échelles physiques – l'échelle de la sphère de coordination, l'échelle de la molécule et l'échelle de l'empilement cristallin. **Cette analyse est l'occasion d'effectuer une comparaison des propriétés structurales de la forme I et de la forme II afin de déterminer les relations structure-propriétés.**

##### IV-A-2-1 Sphère de coordination

Afin de caractériser les deux états de spin à l'échelle de la sphère de coordination, nous allons utiliser les mêmes paramètres présentés dans les chapitres précédents caractérisant la variation des distances Fe-N et la distorsion de l'octaèdre. Une comparaison de ces paramètres entre la phase I et la phase II est donnée dans le **tableau IV.6**.

Tableau IV.6: Valeurs caractéristiques de la géométrie de l'octaèdre de coordination  $\text{FeN}_6$  dans les deux états de spin de la phase I et de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

	Phase I		Phase II	
	HS	BS	HS	BS
	T = 300 K	T = 230 K	T = 293 K	T = 100 K
$\langle d_{\text{Fe-N}(\text{NCSe})} \rangle$ (Å)	2,063(5)	1,947(7)	2,042(1)	1,942(1)
$\langle d_{\text{Fe-N}(\text{PM})} \rangle$ (Å)	2,164 (4)	1,976(6)	2,085(1)	1,968(1)
$\langle d_{\text{Fe-N}(\text{PeA})} \rangle$ (Å)	2,231(4)	1,977(5)	2,137(1)	1,980(1)
$V_p$ (Å <sup>3</sup> )	12,88(2)	9,99(2)	11,86(1)	9,96 (1)
$\Sigma$ (°)	80(2)	60(4)	68(4)	53(2)
$\Theta$ (°)	213(4)	168(8)	187(8)	151(4)

Les longueurs des liaisons Fe-N de la forme II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , à haute et basse température sont caractéristiques des états HS et BS et du même ordre de grandeur que les longueurs de liaisons reportées dans la littérature<sup>[28]</sup>. De plus, comme pour la phase I, les longueurs de liaison des branches NCSe sont légèrement plus faibles. Ceci est aussi en accord avec les longueurs de liaison des composés de la famille des  $[\text{FeL}_n(\text{NCX})_2]$ <sup>[28]</sup>. Toutefois, nous remarquons que les liaisons Fe-N dans l'état HS de la phase II sont légèrement plus courtes comparées aux liaisons Fe-N dans l'état HS de la phase I. Ceci est peut-être dû au fait qu'à température ambiante la forme II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  n'est peut-être pas entièrement dans l'état HS, ce qui est en accord avec les mesures magnétiques (**figure IV.3**).

Les variations du volume de l'octaèdre de coordination et des paramètres  $\Sigma$  et  $\Theta$  sont aussi caractéristiques de la transition de spin<sup>[29,30]</sup>. Notons aussi que les paramètres  $\Sigma$  et  $\Theta$  sont plus faibles que



pour la phase I ce qui montre que **l'octaèdre de coordination est moins distordu dans la phase II que dans la phase I**, comme pour les deux phases de  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ <sup>[29]</sup>.

#### IV-A-2-2 Molécule

La superposition des structures moléculaires dans les deux états de spin et le calcul du paramètre RMSD entre ces deux structures caractérisent les états HS et BS à l'échelle moléculaire (**figure IV.5**). Le paramètre RMSD est de 0,136 Å entre les états HS et BS pour la phase II. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle de la phase I car **il n'y a pas de forte évolution de la structure moléculaire entre les deux états de spin, contrairement à la phase I**. Néanmoins, cette valeur ainsi que l'écart maximal de 0,300 Å sont du même ordre de grandeur que ceux de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  et de  $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$  qui présentent tous deux des conversions de spin graduelles (**tableau IV.7**).

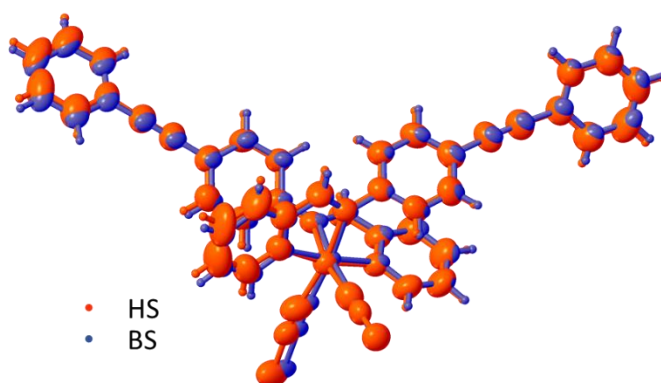


Figure IV.5: Superposition des structures moléculaires comparant les positions atomiques entre les états HS (rouge) et BS (bleu) dans la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$

Tableau IV.7: Paramètre RMSD et écart maximal entre les états HS et BS pour des composés de la famille des  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ .

	Type de transition	RMSD (Å)	Ecart maximal (Å)
$[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ Phase I	Abrupte Large hystérèse	0,462	2,109
$[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ <sup>[31]</sup> Phase I	Abrupte Large hystérèse	0,462	2,232
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I	Abrupte Faible hystérèse	0,434	1,175
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase II	Graduelle	0,206	0,544
$[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ <sup>[26]</sup>	Graduelle	0,202	0,441
$[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ Phase II	Graduelle	0,136	0,300

Dans le but de caractériser les différences, à l'échelle moléculaire, entre les deux polymorphes, la même analyse a été effectuée avec les structures moléculaires des phases I et II dans l'état HS (**figure IV.6**). La valeur du paramètre RMSD est de 0,4013 Å, comparable à la valeur du RMSD entre les deux phases de  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  qui est de 0,4876 Å. **Par ailleurs, la différence la plus importante entre les deux structures moléculaires des deux polymorphes de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  se situent au niveau des branches NCSe.**

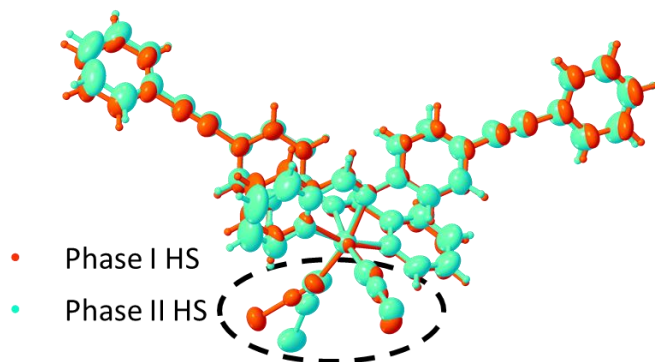


Figure IV.6: Superposition des structures moléculaires comparant les positions atomiques entre la phase I (rouge) et la phase II (turquoise) dans l'état HS de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . Le cercle noir en pointillé met en évidence les différences au niveau des branches NCSe.

Afin de quantifier ces différences, nous avons regardé les distances entre les deux atomes de sélénium dans les deux polymorphes dans les états HS et BS ainsi que les angles Fe-NCSe (**tableau IV.8**).

Tableau IV.8: Distances Se1...Se2 et angles Fe-NCSe dans les états HS et BS des deux formes de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

	Phase I		Phase II	
	HS T = 300 K	BS T = 230 K	HS T = 293 K	BS T = 100 K
<b>Distance Se1...Se2</b>	7,587(1)	6,989(2)	7,443(4)	7,221(2)
<b>Angles Fe-NCSe1</b>	161,7(4)	161,7(6)	166,539(6)	173,346(2)
<b>Angles Fe-NCSe2</b>	167,6(4)	161,7(6)	170,452(8)	172,869(3)

Nous remarquons que la distance Se1...Se2 diminue de manière importante entre les états HS et BS de la forme I de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  alors que cette évolution est beaucoup plus faible dans le cas de la forme II. Par ailleurs, les angles Fe-NCSe ont tendance à diminuer lors du passage HS vers BS dans la phase I alors qu'ils augmentent dans la phase II.

Des différences au niveau des branches NCS ont aussi été observées entre les deux polymorphes de  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ . Dans ce cas-là, les différences ont été quantifiées avec le paramètre  $\theta_{\text{NCS}}$  qui quantifie la distorsion de l'octaèdre de coordination liée aux branches NCS<sup>[29,32]</sup>.

Ainsi, pour  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  comme pour  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  **c'est donc essentiellement une différence angulaire des branches Fe-NCX qui est associée aux très fortes différences de caractéristiques de transition de spin et joue probablement un rôle dans la transition structurale  $P2_1/c$  vers Pccn pour  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et Pccn vers Pccn pour  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCSe})_2]$ . Le contraste entre la relative subtilité de cette différence structurale à l'échelle moléculaire et ses fortes conséquences sur la transition de spin illustre, une fois de plus, la sensibilité de ce phénomène.**

#### IV-A-2-3 Empilement cristallin

Il a été détaillé dans le chapitre I comment l'empilement cristallin et les interactions intermoléculaires jouent un rôle important dans le caractère de transition de spin. La **figure IV.7** montre qu'il n'y a pas de modification de l'empilement cristallin après la transition de spin dans la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , contrairement à ce qui se passe dans la phase I, avec un alignement des atomes de Fe(II).

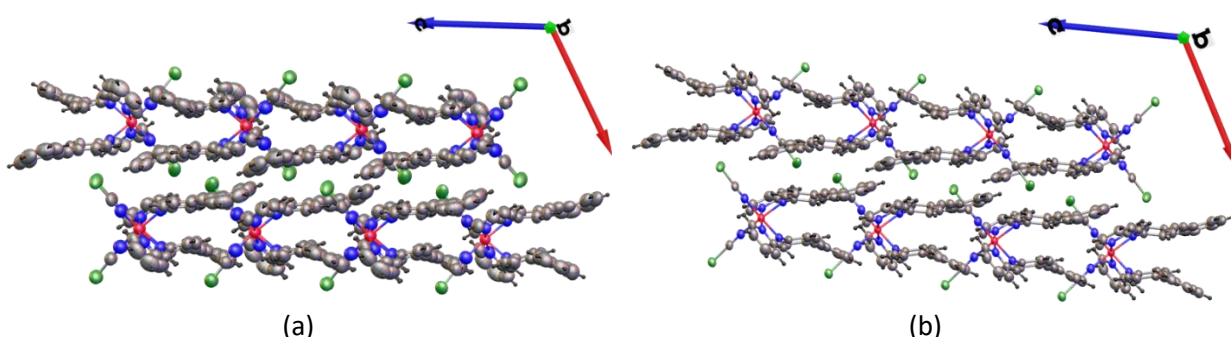


Figure IV.7: Empilement cristallin vu selon la direction (010) de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  (a) dans la phase HS et (b) dans la phase BS.

La projection de  $d_{\text{norm}}$  sur la surface d'Hirshfeld et les « fingerprints » associés pour les états HS et BS de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  sont montrés dans les **figures IV. 8, 9 et 10**.

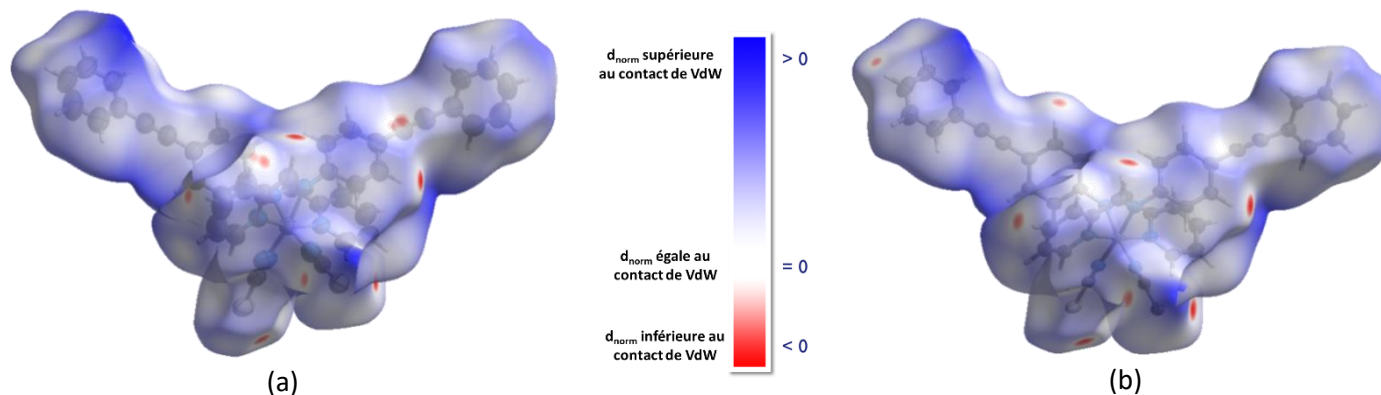


Figure IV.8: Représentation de  $d_{\text{norm}}$  projeté sur la surface d'Hirshfeld (a) dans l'état HS et (b) dans l'état BS des structures moléculaires de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . Les points rouges correspondent aux interactions intermoléculaires.

Bien que globalement similaires, les surfaces d'Hirshfeld sont différentes dans l'état HS et dans l'état BS (*figure IV.8*). Les interactions intermoléculaires présentes dans l'état HS, le sont toujours dans l'état BS. Toutefois l'état BS semble avoir un nombre plus élevé d'interactions intermoléculaires. Ceci est cohérent avec une préservation de l'empilement cristallin où il y a conservation des interactions intermoléculaires initiales couplée à l'apparition de nouvelles interactions due à la contraction de la maille cristalline, à basse température. Notons aussi que les interactions intermoléculaires impliquant les atomes de sélénium sont relativement fortes et semblent se renforcer à basse température.

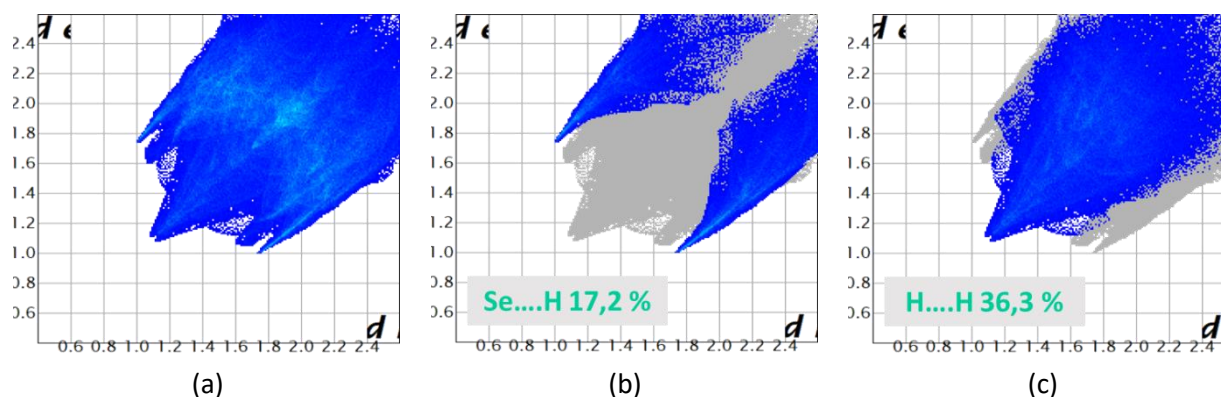


Figure IV.9: « Fingerprints » de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal, de (a) l'ensemble des interactions intermoléculaires, (b) des interactions Se...H et (c) des interactions H...H, dans l'empilement cristallin.

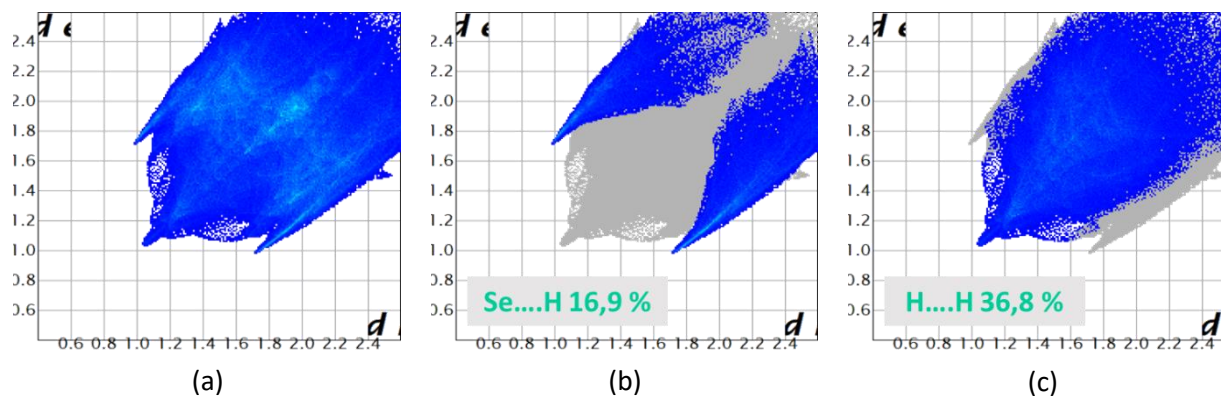


Figure IV.10: « Fingerprints » de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état BS, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal, de (a) l'ensemble des interactions intermoléculaires, (b) des interactions Se...H et (c) des interactions H...H, dans l'empilement cristallin.

Les « fingerprints » de la forme II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans les états HS et BS (*figures IV.9 et 10*) confirment que, pour cette phase aussi, les interactions intermoléculaires sont principalement formées à travers des atomes d'hydrogène. La topologie des interactions intermoléculaires apparaît semblable dans les états HS et BS et la proportion des interactions Se...H et H...H ne varie que très peu. Avec l'abaissement de la température, les distances intermoléculaires ont diminué et d'autres interactions se sont formées (*tableau IV.9*). Nous remarquons aussi l'apparition

d'une interaction intermoléculaire H...H spécifique, H1...H8, dans l'état BS. Comme il a été évoqué dans le chapitre II, dans certains cas, ces interactions H...H peuvent aider à stabiliser la structure moléculaire<sup>[33-37]</sup>. Cependant, si la distance H...H est inférieure à 2,5 Å, la principale composante de l'interaction H...H est une composante répulsive. Dans le cas où la distance de l'interaction H...H est réduite au-delà de 1,7 Å, il y a une forte probabilité pour qu'une transition de phase se produise<sup>[38]</sup>. Ici, l'interaction H...H est de 2,3 Å (**tableau IV.9**) et donc semble être légèrement répulsive.

Tableau IV.9: Distances interatomiques ayant un  $d_{\text{norm}}$  inférieure au contact de VdW, correspondant aux interactions intermoléculaires présentes dans les états HS et BS des phase I et II.

Phase I HS (300 K)		Phase I BS (100 K)		Phase II HS (293 K)		Phase II BS (100 K)	
Se2...H25-C25	3,017	Se1...H9-C9	2,918	Se2...H25-C25	2,993	Se2...H25-C25	2,960
Se2...H5-C5	3,064	Se1...H7-C7	3,038	Se2...H28-C28	2,917	Se2...H28-C28	2,924
Se1...H9-C9	3,198	C1...H18-C18	2,884	Se2...H30-C30	2,871	Se2...H30-C30	2,825
C1...H33-C33	2,782	H11...H2	2,483	Se1...H7-C7	2,938	Se1...H7-C7	2,879
C36...C5	3,379(8)			C35...H26-C26	2,791	C2...H11-C11	2,789
H11...H23	2,354					H18...H8	2,311

La comparaison des « fingerprints » dans les deux états de spin de la phase I et de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , nous indique que le réseau d'interactions intermoléculaires n'est pas le même dans les deux polymorphes. **Les atomes impliqués dans les différentes interactions intermoléculaires ne sont pas les mêmes.** Toutefois, les proportions des interactions Se...H et H...H sont très similaires entre les deux phases (**figures IV.9, 10** et **figures IV.11, 12**). Notons aussi que l'interaction H11...H23 caractéristique de l'état HS de la forme I n'est pas présente dans la forme II. Ceci appuie un peu plus notre intuition sur le lien entre cette interaction et la transition structurale inhabituelle présente dans la forme I de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

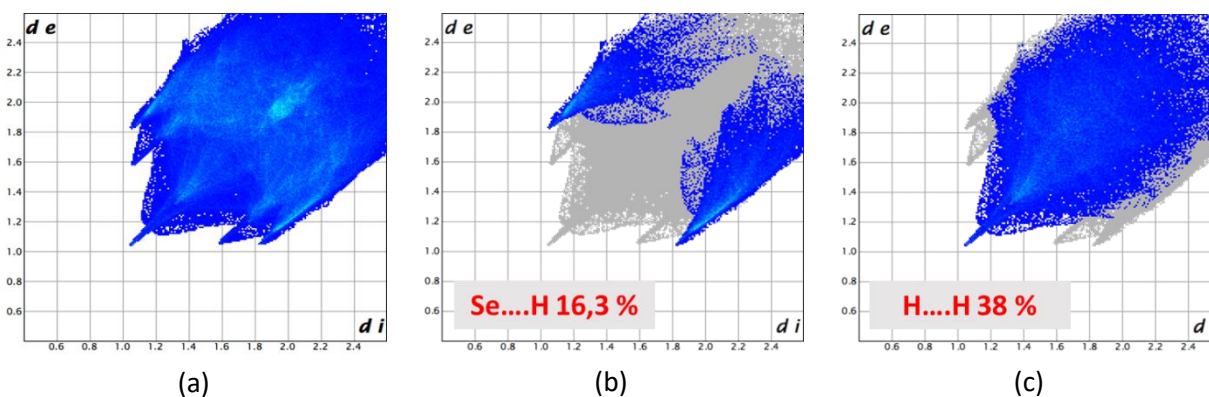


Figure IV.11: « Fingerprints » de la phase I de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal, de (a) l'ensemble des interactions intermoléculaires, (b) des interactions Se...H et (c) des interactions H...H, dans l'empilement cristallin.

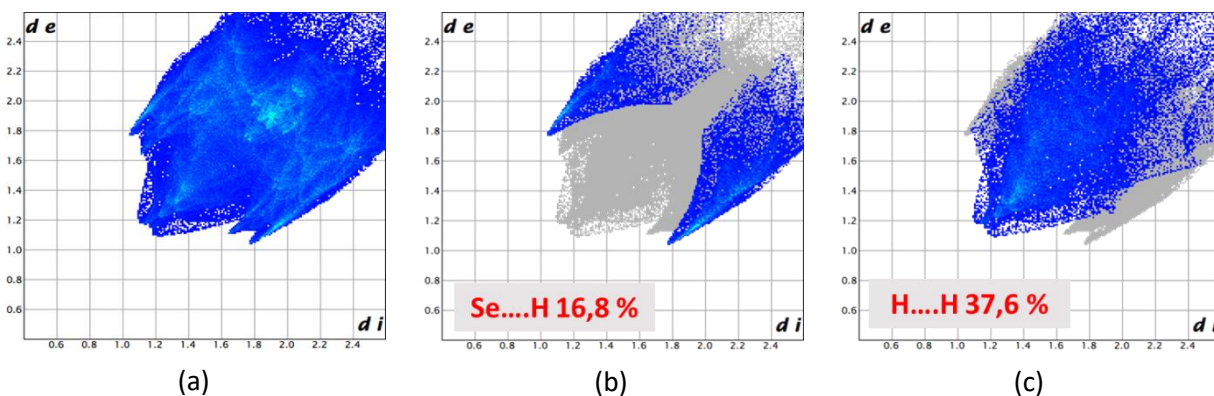


Figure IV.12: « Fingerprints » de la phase I de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état BS, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal, de (a) l'ensemble des interactions intermoléculaires, (b) des interactions Se...H et (c) des interactions H...H, dans l'empilement cristallin.

Une étude approfondie des distances intermoléculaires impliquées dans les quatre phases (phase I HS, Phase I BS, phase II HS et phase II BS) met en évidence les différences dans les réseaux d'interactions intermoléculaires (**tableau IV.9**). La première différence est le nombre d'interactions. Dans la phase I, l'état HS possède plus d'interactions intermoléculaires que l'état BS alors qu'il s'agit de l'inverse dans la phase II. Toutefois, les comparaisons s'avèrent difficiles car les interactions intermoléculaires impliquées ne sont pas les mêmes dans les deux phases. C'est pourquoi, il est nécessaire d'effectuer des calculs sur les énergies des interactions intermoléculaires présentes dans les quatre phases présentées ci-dessus. Ces études sont en cours (collaboration avec l'équipe du professeur Simon Parsons de l'Université d'Edimbourg).

#### IV-A-2-4 Maille

**L'effet d'une transition de spin graduelle sur la maille cristalline a été analysé.** Pour cela, nous allons regarder l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température, au cours de la transition de spin.

Le suivi des paramètres de maille a été réalisé sur le même monocristal et le même appareil que sur lesquels les structures cristallines à 293 K et 100 K ont été déterminées. Seules des collectes réduites permettant la détermination de la maille ont été effectuées au refroidissement. Dix-neuf températures ont été considérées entre 295 K et 115 K. La collecte des intensités de Bragg à chaque température consiste en un  $\omega$  scan de  $180^\circ$ . La stratégie est détaillée dans le **tableau IV.10**.

Tableau IV.10: Stratégie de collectes au refroidissement pour mesurer une maille à chaque température.

	Dx (mm)	$\theta$ ( $^\circ$ )	$t_{\text{exp}}$ (s)	$^\circ/\text{image}$ ( $^\circ$ )	Longueur du $\omega$ scan ( $^\circ$ )
Refroidissement	35	-60	1	1	180

A chaque température, la maille a été déterminée de la même manière en utilisant le programme CrystalsPro<sup>[12]</sup>. La maille cristalline et les paramètres instrumentaux ont été affinés puis les données ont été réduites et intégrées. Les paramètres de maille et le volume ont été extraits à chaque température (**figure IV.13** et **14**). Les variations des paramètres de maille et du volume, au refroidissement, entre 295 K et 115 K sont données dans le **tableau IV.11**.

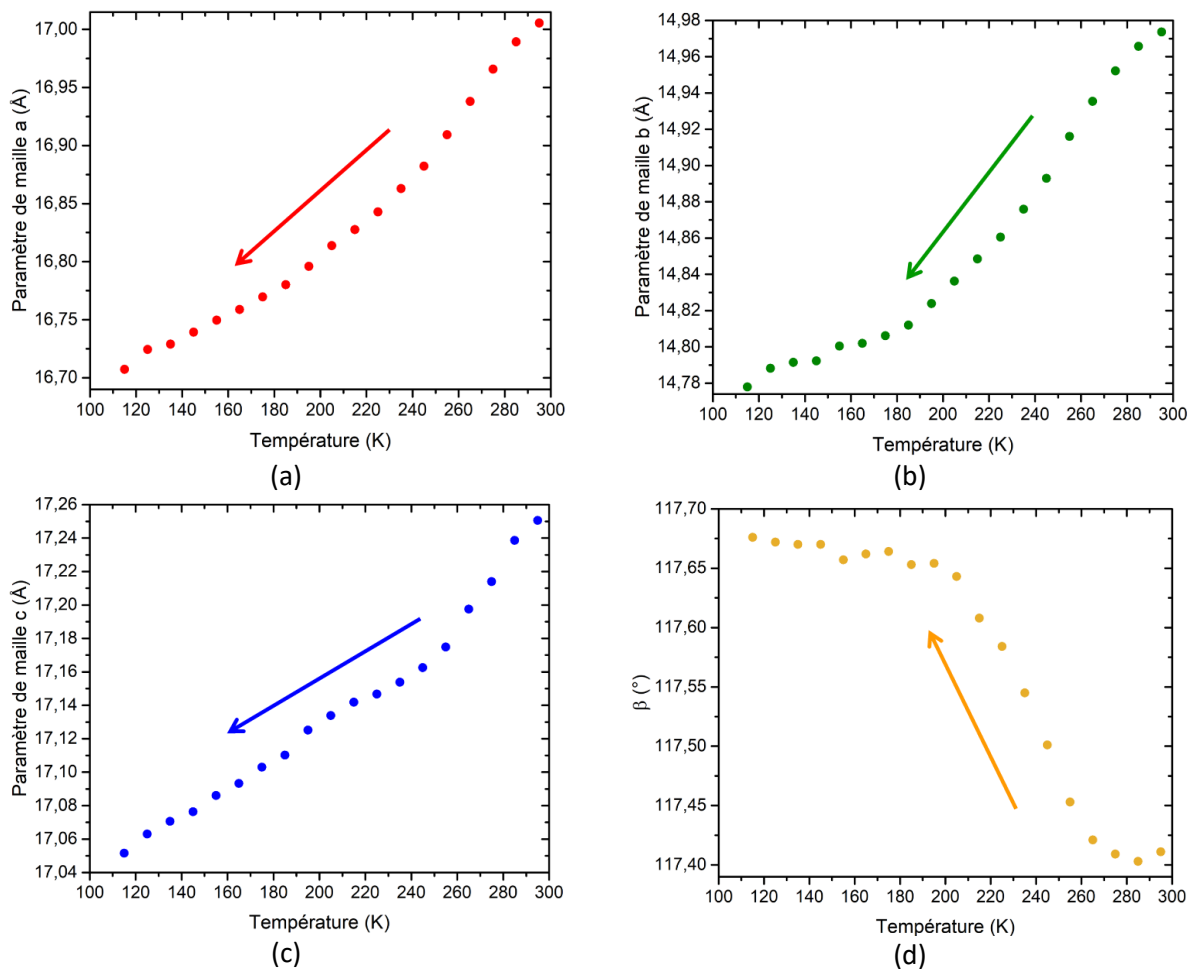


Figure IV.13: Evolution en refroidissement, des paramètres de maille de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  en fonction de la température, (a) paramètre a, (b) paramètre b, (c) paramètre c et (d) angle  $\beta$ .

Tableau IV.11: Variation des paramètres de maille calculée sur toute la plage de température étudiée, d'après l'étude de la maille cristalline par DRX.

	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta V$
Variation (%)	-1,75	-1,31	-1,15	-4,39

L'évolution des paramètres de maille avec la température ne présentent pas de discontinuité et confirme la transition de spin graduelle de type second ordre, en accord avec les mesures magnétiques et thermiques. Les paramètres a, b et c diminuent avec la température, en revanche, l'évolution de chacun des paramètres présente des ruptures de pente. Ceci est d'autant plus marqué sur l'évolution de l'angle

**$\beta$** . En effet, **il augmente de manière très abrupte entre 280 K et 190 K, l'intervalle de température où se produit la transition de spin, sur poudre**. Notons qu'il est assez difficile de déterminer une température de transition d'après ces données structurales, contrairement au suivi de paramètre de maille de la phase I. Nous pourrions utiliser l'évolution de l'angle  $\beta$  pour estimer une température de transition, ici 235 K, mais ceci reste à confirmer avec une mesure magnétique sur le même monocristal (les températures de transition pouvant être, dans ce cas aussi, dépendantes de l'échantillon).

**La contraction de la maille cristalline n'est que légèrement anisotrope**. En effet, le paramètre **a** diminue de 0,3 Å et les paramètres **b** et **c** de 0,2 Å entre 295 K et 115 K (**tableau IV. 11**). Ceci est quelque peu surprenant étant donné que la contraction de la maille cristalline est généralement très anisotrope même pour des composés présentant une transition de spin graduelle<sup>[26,39]</sup>. Néanmoins, les variations présentées dans les **figures IV.13 et 14** sont la somme de la contraction thermique due à l'abaissement de la température et des effets de la transition de spin. Une déconvolution de ces effets avec par exemple le même suivi de paramètres de maille sur un analogue ne présentant pas de transition de spin, nous montrerait peut-être une variation beaucoup plus anisotrope des différentes contributions, l'une pouvant compenser l'autre. Cette variation des paramètres de maille en fonction de la température entraîne inévitablement une variation du volume de maille en fonction de la température (**figure IV.14 et tableau IV.11**).

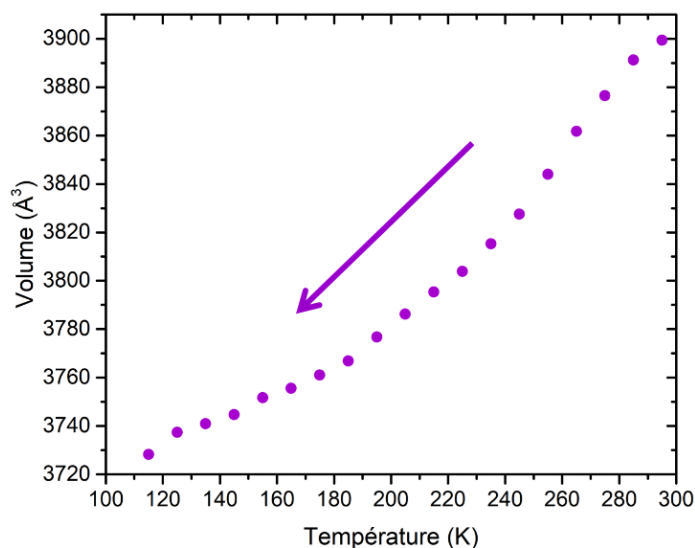


Figure IV.14: Evolution du volume de maille en fonction de la température pour la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

La variation continue des paramètres de maille donne une évolution continue du volume de la maille avec la température avec ici aussi des ruptures de pente. Cette variation est assez importante, de l'ordre de 4,4 %. Elle est du même ordre de grandeur que le  $\Delta V$  observé sur  $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ <sup>[26]</sup>.



Cependant, il faut prendre en compte que ce  $\Delta V$  est la somme de la contribution thermique  $\Delta V_T$ , et de la contribution venant de la transition de spin,  $\Delta V_{\text{SCO}}$ . La variation de volume uniquement due à la transition de spin est sûrement beaucoup plus faible mais ceci est à confirmer avec l'étude structurale en variation de température d'un analogue isostructural qui ne transite pas.

#### IV-A-3 Conclusion partielle

Dans cette première partie de chapitre, nous avons montré **l'existence de polymorphisme pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$** . Les caractérisations magnétiques, structurales et thermodynamiques de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ont été détaillées. **La forme II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  présente une transition de spin graduelle, réversible et sans hystérèse.** Elle cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$  et **ne présente pas de transition structurale à la transition de spin.** Enfin, les propriétés thermodynamiques révèlent une évolution de la capacité calorifique sans pic d'enthalpie, en accord avec une transition graduelle. Ces caractéristiques sont **la signature d'une transition du deuxième ordre avec un mécanisme de transition aléatoire.**

L'étude de ce polymorphe a été une occasion unique d'analyser en profondeur les relations structure-propriétés dans  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et de déterminer **les paramètres intramoléculaires et les interactions intermoléculaires qui contrôlent le caractère de transition de spin.** Il semble que **la géométrie des branches NCSe jouent un rôle prépondérant dans le caractère de la transition de spin allant jusqu'à, dans ce cas, piloter la transition structurale présente dans la forme I de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .** Nous avons aussi pu mettre en évidence **un réseau d'interactions intermoléculaires différent dans les deux polymorphes.**

#### IV-B- Solution Solide moléculaire

Afin d'être capable d'**offrir une gamme de température de transition, la réalisation de solutions solides à base de composés à transition de spin est un sujet d'étude à part entière.** Une solution solide de matériaux moléculaires peut être vue comme une matrice d'un composé à transition de spin, à base de Fe(II) par exemple, dans laquelle des ions dopants, comme le Ni(II), Zn(II), Co(II) Mn(II) et Cd(II), formant des complexes isostructuraux ne présentant pas de transition de spin, sont insérés. **Ces ions dopants vont agir comme des facteurs de pression ou dépression interne.** Des solutions solides, appelées aussi dilutions ou dopages, ont été étudiées dès les années 1970. Pour ne citer qu'eux, de nombreux travaux portent sur la réalisation de solutions solides du complexe modèle,  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et l'étude de leurs

propriétés<sup>[41-44]</sup>. Il en ressort des tendances générales sur les effets du dopage. Avec l'augmentation du taux de dopage, sont observés :

- Une transition de spin devenant de plus en plus graduelle,
- Un déplacement des températures de transition vers les basses températures,
- Une apparition éventuelle d'une fraction BS à haute température ou d'une fraction HS à basse température.

**Afin de moduler les propriétés de transition de spin**, nous allons étudier, dans cette deuxième partie de chapitre, **les effets de deux types de dilution**. Tout d'abord, nous allons étudier **les effets de la substitution des sulfurides**, qui à ce jour, n'est pas reportée dans la littérature. Ce type de dilution a été choisi dans le but de **conserver le caractère abrupt et hystérétique de la transition de spin tout en modulant les températures de transition**. La synthèse et les caractérisation magnétiques et structurales d'un composé de type  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_x(\text{NCSe})_{2-x}]$ , sont présentées ci-après. Dans un deuxième temps nous analyserons **les effets d'une dilution des cations métalliques** avec le complexe isostructural au Co(II) présenté dans le chapitre précédent. Dans ce cas, il s'agit de **moduler les températures et le caractère de transition de spin**. Pour cela, une investigation des propriétés magnétiques et structurales d'un composé de type  $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})]$  a été réalisée.

#### IV-B-1 Dilution des branches sulfurides : $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_x(\text{NCSe})_{2-x}]$

##### *IV-B-1-1 Synthèse*

La synthèse de la solution solide  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_x(\text{NCSe})_{2-x}]$  suit le même principe que les synthèses décrites précédemment. Les synthèses des deux lots de monocristaux décrites ci-après ont été faites à partir des mêmes solutions de «  $\text{Fe}(\text{NCS})(\text{NCSe})$  » et PM-PeA, préparées sous atmosphère inerte, avec des solvants fraîchement distillés ou désoxygénés. Les monocristaux ont été préparés par diffusion lente à l'aide de tubes droits.

Un équivalent de sel de sulfate de fer heptahydraté ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (0,9 mmol, 0,25 g), un équivalent de thiocyanate de potassium (KNCS) (0,9 mmol, 0,09 g) et un équivalent de sélénothiocyanate de potassium (KNCSe) (0,9 mmol, 0,13 g) sont mélangés dans 15 mL de méthanol préalablement distillé avec une pointe de spatule d'acide ascorbique pour prévenir l'oxydation du Fe(II). Un précipité blanc se forme. La réaction est laissée sous agitation durant 1h. Elle est alors filtrée et seul le filtrat est conservé. Dans un même temps, deux équivalents du ligand PM-PeA (1,8 mmol, 0,5 g) sont dissous dans 15 mL de dichlorométhane désoxygéné. La préparation des tubes droits s'est faite sous flux d'azote.

- **Lot MMET48C** : La préparation de ce tube consiste en 3 mL de solution de ligand PM-PeA puis une interface de 20 mL de méthanol distillé et enfin 3 mL de solution de «  $\text{Fe}(\text{NCS})(\text{NCSe})$  ». Ce tube a été placé à l’abri de la lumière, dans un frigo, quelques jours après (environ deux semaines). Des monocristaux noirs avec une forme d’aiguille se sont formés.
- **Lot MMET48D** : La préparation de ce tube consiste en 3,5 mL de solution de ligand PM-PeA puis une interface de 20 mL de méthanol distillé et enfin 6,5 mL de solution de «  $\text{Fe}(\text{NCS})(\text{NCSe})$  ». Ce tube a été placé à l’abri de la lumière, dans une pièce avec une température contrôlée, quelques jours après (environ une semaine) des monocristaux noirs avec une forme d’aiguille se sont formés.

#### IV-B-1-2 Caractérisation structurale

Afin de déterminer la composition et les propriétés structurales du composé formé, une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal a été réalisée. Un monocristal du lot MMET48D d’une taille de  $450 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$  a été isolé, dans une huile de paraffine, monté sur une plume en polymère et positionné dans le diffractomètre Bruker-Nonius  $\kappa$ -CCD (Mo- $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Deux collectes des intensités diffractées, l’une de la moitié de la sphère réciproque, en monoclinique P2/m et l’autre d’un quart de la sphère réciproque, en orthorhombique Pmmm, ont été faites afin de déterminer les structures à 295 K et 220K, respectivement. Dans les deux cas, des « overflow scan » ont été rajoutés en fin de collecte afin de mesurer les intensités diffractées les plus intenses. Les stratégies sont présentées dans le **tableau IV.12**.

Tableau IV.12: Stratégies de collectes pour réaliser la structure à température ambiante et celle à 220 K.

	Dx (mm)	Résolution (Å)	Type de scan	$t_{\text{exp}}$ (s)	% image (°)	Longueur du scan (°)
<b>Collecte à 295 K</b>	35	0,77	$\varphi$	170	1	182
	35	0,77	$\omega$	170	1	36,5
	35	0,77	$\omega$	170	1	45,6
	35	0,77	$\omega$	170	1	65,5
<b>Collecte à 220 K</b>	30	0,77	$\varphi$	170	1	181,6
	30	0,77	$\omega$	170	1	32,5

Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes et les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l’aide de la suite SHELX<sup>[13,14]</sup> dans l’environnement Olex2<sup>[15]</sup>. Les liaisons C-Se et C-S ont été fixées à 1,789 et 1,632 Å, respectivement. Les paramètres expérimentaux des résolutions structurales ainsi que les informations sur la maille cristalline sont résumés dans le **tableau IV.13**.

Tableau IV.13: Données cristallographiques et indices de résolution structurale des structures à haute et basse température de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_x(\text{NCSe})_{2-x}]$ .

	Haute température	Basse température
<b>Température (K)</b>	295	220
<b>Formule chimique</b>	$\text{FeN}_6\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{S}_{1,2}\text{Se}_{0,8}$	
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	774,20	
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique	Orthorhombique
<b>Groupe d'espace</b>	$P2_1/c$	Pccn
<b>Z groupe d'espace</b>	4	8
<b>Z formule</b>	4	4
<b>Paramètres de maille</b>	a = 15,707 (4) Å b = 14,681 (3) Å c = 16,9837 (11) Å $\beta = 93,433 (13)^\circ$	a = 14,3927 (13) Å b = 14,5736 (15) Å c = 17,607 (2) Å $\beta = 90^\circ$
<b>Volume de maille (Å<sup>3</sup>)</b>	3909,3 (14)	3693,0 (7)
<b>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1,315	1,409
<b><math>\mu</math>(mm<sup>-1</sup>)</b>	1,227	1,489
<b>Résolution (Å)</b>	0,77	0,77
<b>Réflexions collectées</b>	46 455	36 979
<b>Complétude</b>	0,997	0,972
<b>Réflexions uniques</b>	8 922	4 225
<b>Nombre de paramètres affinés</b>	480	241
<b>R<sub>obs</sub></b>	0,054	0,039
<b>R<sub>int</sub></b>	0,093	0,102
<b>wR<sub>2obs</sub></b>	0,104	0,076
<b>S</b>	1,030	1,036
<b><math>\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}</math> (e<sup>-</sup> · Å<sup>-3</sup>)</b>	0,48/-0,30	0,52/-0,41

La première information extraite de ces expériences de diffraction des rayons X sur monocristal est le taux de soufre et le taux de sélénium. Le rapport S/Se a été affiné indépendamment sur les deux branches. Il se trouve que ce rapport est de 60/40 sur la branche 1 et de 61/39 sur la branche 2 dans l'état HS. **La composition de la solution solide est donc  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$ .** Bien que la synthèse ait été réalisée avec un rapport 50/50, il semble que cette composition soit la plus favorable puisqu'elle est

retrouvée dans d'autres monocristaux issus du même tube droit et dans des monocristaux issus d'autres tubes droits.

#### IV-B-1-3 Magnétisme

Les propriétés magnétiques de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$  ont ensuite été étudiées à l'aide d'un magnétomètre SQUID. La mesure a été faite sur un monocristal du lot MMET48C de 0,099 mg fixé perpendiculairement au champ magnétique sur un support de montage photomagnétique. La mesure a été faite entre 10 K et 350 K, sous un champ magnétique de 30 000 Oe, en mode balayage en température avec une vitesse de balayage de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Quatre cycles successifs ont pu être mesurés en gardant la vitesse constante entre chaque cycle. Après la soustraction des différentes contributions diamagnétiques, la courbe  $\chi_M T$  vs T a été tracée (**figure IV.15**).

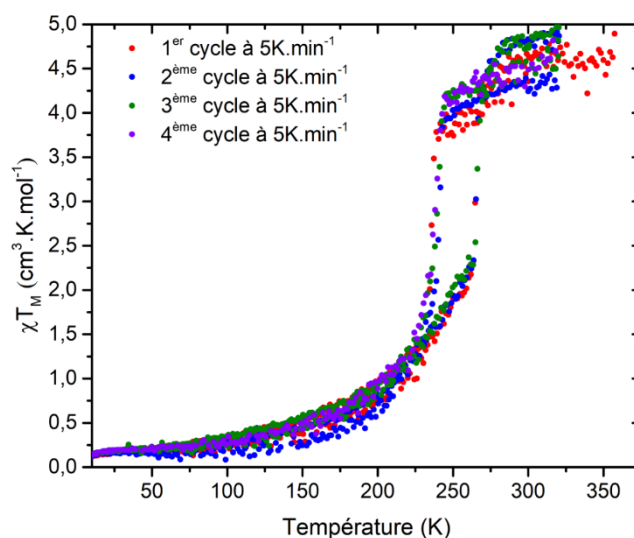


Figure IV.15: Dépendance en température de  $\chi_M T$  d'un monocristal de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$  déterminée à partir de mesures magnétiques sur SQUID.

**Le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$  montre une transition de spin réversible, avec hystérèse. Celle-ci est parfaitement reproductible sur des cycles thermiques successifs.** Du fait de la faible masse du monocristal, le signal est assez bruité, rendant la détermination des températures de transition difficile. Toutefois, nous avons déterminé que la température de transition en descente ( $T_{1/2\downarrow}$ ) varie entre 235 K et 239 K sur les quatre cycles successifs alors que la température de transition en montée ( $T_{1/2\uparrow}$ ) est de 264 K. La largeur d'hystérèse de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$  est donc en moyenne de 27 K.

Pour rappel, les températures de transition de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ , sont  $T_{1/2\downarrow} = 194 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 231 \text{ K}$  donnant une hystérèse de 37 K et les températures de transition de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$

sont  $T_{1/2\downarrow} = 266 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 307 \text{ K}$  avec une hystérèse de 41 K. **La solution solide  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$  présente donc des températures de transition intermédiaires et dont la largeur d'hystérèse est diminuée par rapport à celles des composés initiaux. Toutefois, la coopérativité ne semble pas affectée par la dilution car la transition de spin est très abrupte et l'hystérèse reste relativement large.**

#### IV-B-1-4 Analyse structurale multi-échelle

##### IV-B-1-4-1 Description générale des structures HS et BS

La solution solide  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$  cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$  à température ambiante. Lors de la transition de spin, **la solution solide adopte un comportement similaire aux composés initiaux.** Il y a une brisure de symétrie à la transition de spin et le composé adopte une symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pccn$  à basse température. Cette transition structurale est complètement réversible puisqu'elle se produit aussi bien lors du passage HS vers BS que lors du passage BS vers HS. L'unité asymétrique correspond à une molécule dans l'état HS alors que dans l'état BS, l'unité asymétrique est constituée d'une demi molécule. En effet, l'atome de Fe(II) est dans une position particulière, il se situe sur un axe de symétrie  $C_2$  (**figure IV.16**).

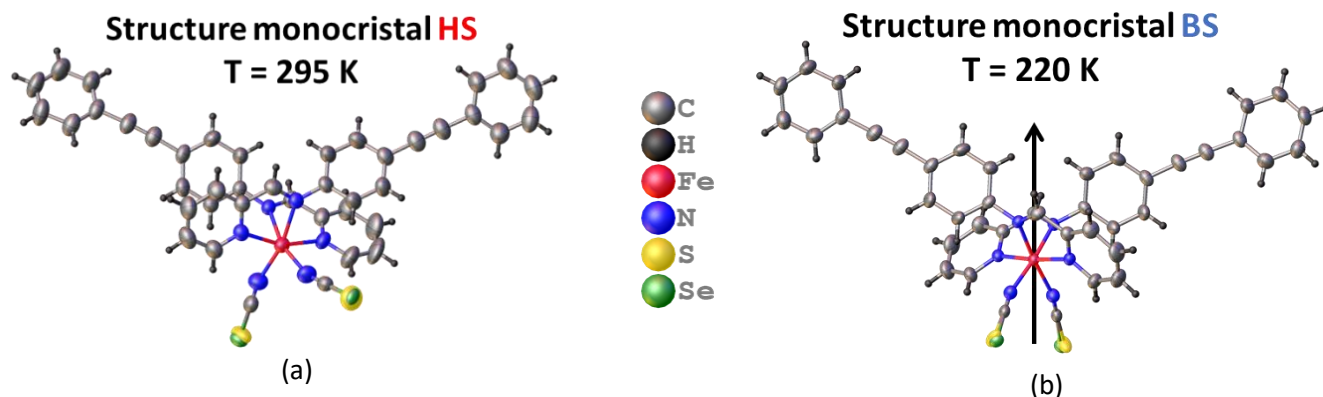


Figure IV.16: Structure moléculaire de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$ , provenant de mesures de DRX sur monocristal, (a) à 295 K dans l'état HS et (b) à 220 K dans l'état BS.

La diffraction des rayons X sur monocristal donnant une vision globale de l'échantillon et les composés initiaux  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  étant isostructuraux, nous pouvons nous poser la question de l'organisation des atomes de soufre et de sélénium dans l'échantillon. Y-a-t-il une organisation en domaines avec des domaines constitués uniquement de molécules de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  d'autres domaines constitués uniquement de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  (**figure IV.17.a**) ? Ou s'agit-il d'une réelle solution solide avec une répartition aléatoire des deux molécules (**figure IV.17.b**) ?

Ou encore existe-t-il un nouveau composé où une molécule est constituée d'une branche NCS et d'une branche NCSe (**figure IV.17.c**) ?

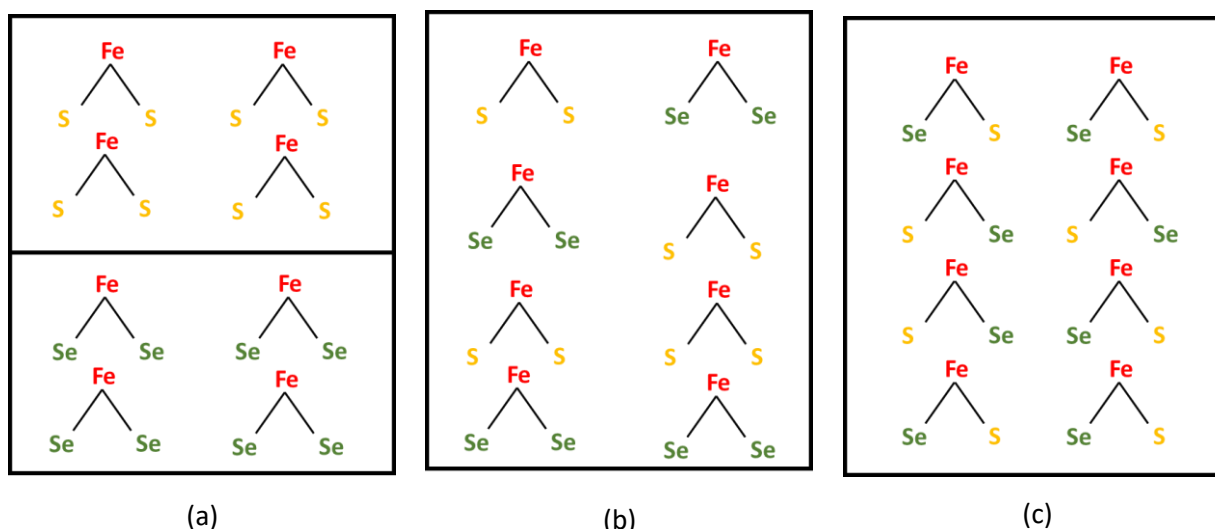


Figure IV.17: Représentation schématique de la répartition des atomes de soufre et de sélénium dans la solution solide : (a) une répartition avec des domaines constitués uniquement de molécules  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  et d'autres contenant uniquement des molécules  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , (b) une répartition homogène des molécules  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  et (c) l'existence de molécule  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})(\text{NCSe})]$

Pour des questions d'affinité chimique, la dernière solution avec une molécule contenant une branche NCS et une branche NCSe est peu probable. Même si les composés initiaux sont isostructuraux le volume de la maille cristalline de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  est légèrement plus important que celui de l'analogue au soufre,  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  (**tableau IV.14**).

Tableau IV.14: Rappel des paramètres et volume de la maille cristalline de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  à température ambiante.

$[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ Tamb	$[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ Tamb
a = 15,7175 (13) Å	a = 15,637 (1) Å
b = 14,6860 (13) Å	b = 14,566 (8) Å
c = 16,9957 (13) Å	c = 16,821 (13) Å
$\beta = 93,399 (3)^\circ$	$\beta = 92,95(4)^\circ$
V = 3916,2 (6) Å <sup>3</sup>	V = 3826 (4) Å <sup>3</sup>

S'il existe des domaines constitués uniquement de molécules contenant des atomes de soufre et d'autres constitués uniquement de molécules contenant des atomes de sélénium, nous pourrions nous attendre à un dédoublement des pics de Bragg sur les images de précession. C'est pourquoi nous avons réalisé des figures de précession dans les plans 0kl, h0l et hk0 avec la maille monoclinique  $P2_1/c$  pour la

collecte effectuée à température ambiante et avec la maille orthorhombique Pccn pour la collecte effectuée à 220 K (**figure IV.18**).

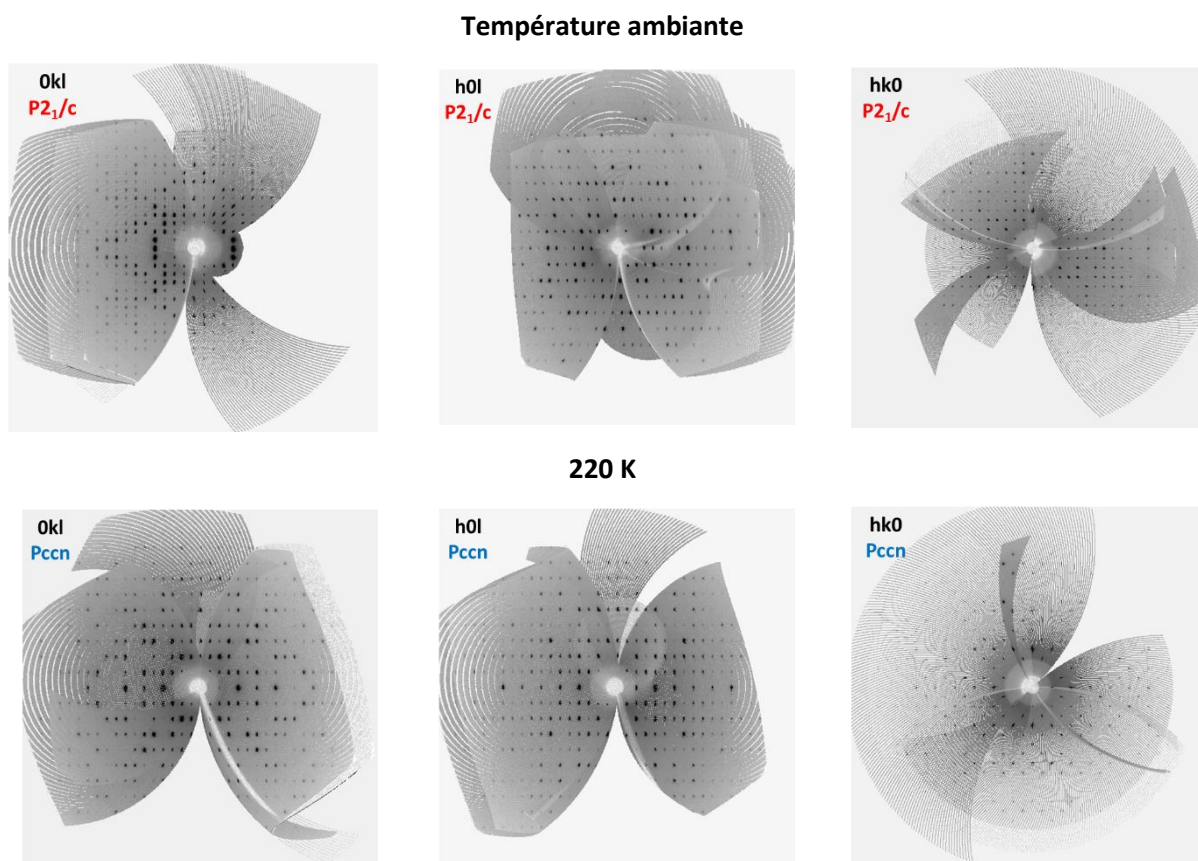


Figure IV.18: Images de précession dans les plans  $OkI$ ,  $h0l$  et  $hk0$  dans la maille monoclinique  $P2_1/c$  pour la collecte effectuée à température ambiante et dans la maille orthorhombique  $Pccn$  pour la collecte effectuée à 220 K.

Sur les figures de précession aussi bien à température ambiante qu'à 220K, aucun dédoublement des pics de Bragg n'est visible. **Nous pouvons en déduire que les molécules ne se sont probablement pas organisées en domaine mais qu'il s'agit plutôt d'une réelle solution solide.** Par ailleurs, les composés initiaux ayant des températures de transition différentes, si les molécules s'étaient arrangées en domaine, nous aurions probablement observé une transition de spin en étape, l'une correspondant à la transition des domaines de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et l'autre à la transition des domaines  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ .

**Le composé synthétisé,  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$ , est donc une solution solide des deux composés initiaux.**



## IV-B-1-4-2 Description aux trois échelles physiques

Les structures cristallines déterminées à 295 K et 220 K sont de qualité suffisante pour caractériser les deux états de spin aux différentes échelles physiques afin de vérifier que la solution solide possède les mêmes caractéristiques structurales que les composés initiaux.

La diffraction des rayons X sur monocristal étant une technique de caractérisation donnant une vision globale de l'échantillon, les valeurs présentées ci-après représentent une moyenne entre les molécules  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et les molécules  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ . Nous commençons par l'échelle de la sphère de coordination avec la variation des distances Fe-N et des paramètres  $V_p$ ,  $\Sigma$  et  $\Theta$  caractérisant la distorsion de l'octaèdre (**tableau IV.15**).

Tableau IV.15: Valeurs caractéristiques de la géométrie de l'octaèdre de coordination  $\text{FeN}_6$  dans les deux états de spin de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$ .

	HS	BS
	T = 295 K	T = 220 K
$\langle d_{\text{Fe-N}}(\text{NCS/Se}) \rangle$ (Å)	2,069(3)	1,955(2)
$\langle d_{\text{Fe-N}}(\text{PM}) \rangle$ (Å)	2,177(5)	1,976(2)
$\langle d_{\text{Fe-N}}(\text{PeA}) \rangle$ (Å)	2,254(3)	1,981(2)
$V_p$ (Å <sup>3</sup> )	13,097(11)	10,051(6)
$\Sigma$ (°)	83(2)	58(1)
$\Theta$ (°)	222(5)	165(2)

**Les longueurs des liaisons Fe-N, à haute et basse température sont caractéristiques des états HS et BS** et du même ordre de grandeur que les longueurs de liaisons des composés initiaux. Les variations du volume de l'octaèdre de coordination et des paramètres  $\Sigma$  et  $\Theta$  sont aussi caractéristiques de la transition de spin. Notons que **les valeurs de ces différents paramètres sont intermédiaires à celles caractérisant les composés initiaux,  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$ .**

La superposition des structures moléculaires dans les états HS et BS de même que le paramètre RMSD d'une valeur de 0,4710 Å avec un écart maximal est de 2, 2391 Å révèlent **les différences entre les états HS et BS, qui se situent au niveau des branches NCS et NCSe (figure IV.19), comme observées dans les composés initiaux.** A nouveau, **les valeurs obtenues sont très similaires (RMSD) ou intermédiaires (écart maximal) à celles obtenues pour les composés initiaux.**

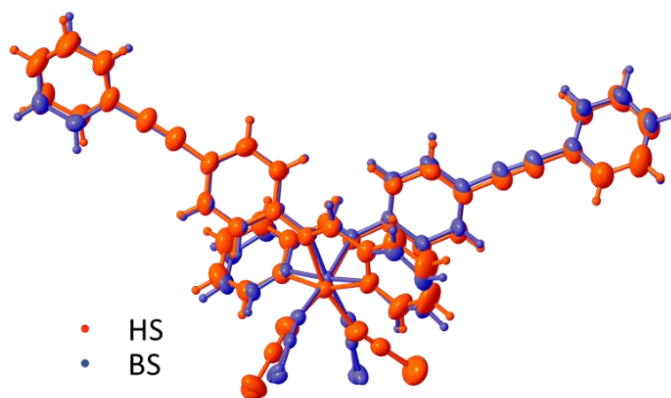


Figure IV.19: Superposition des structures moléculaires comparant les positions atomiques entre les états HS (rouge) et BS (bleu) dans  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$ .

La dernière échelle étudiée ici, est celle de l'empilement cristallin. Les « fingerprints » des états HS et BS de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$  sont présentés dans les **figures IV.20 et 21**.

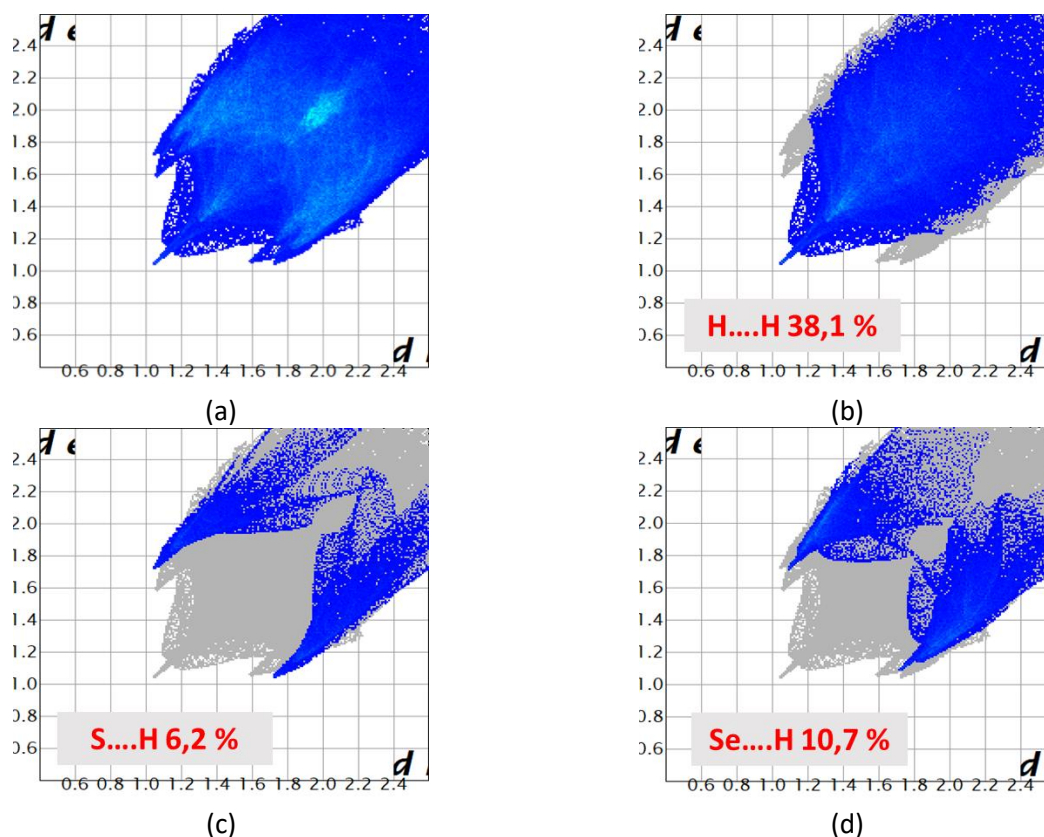


Figure IV.20: « Fingerprints » de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$  dans l'état HS, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal, de (a) l'ensemble des interactions intermoléculaires, (b) des interactions H...H, (c) des interactions S...H et (d) des interactions Se...H, dans l'empilement cristallin.

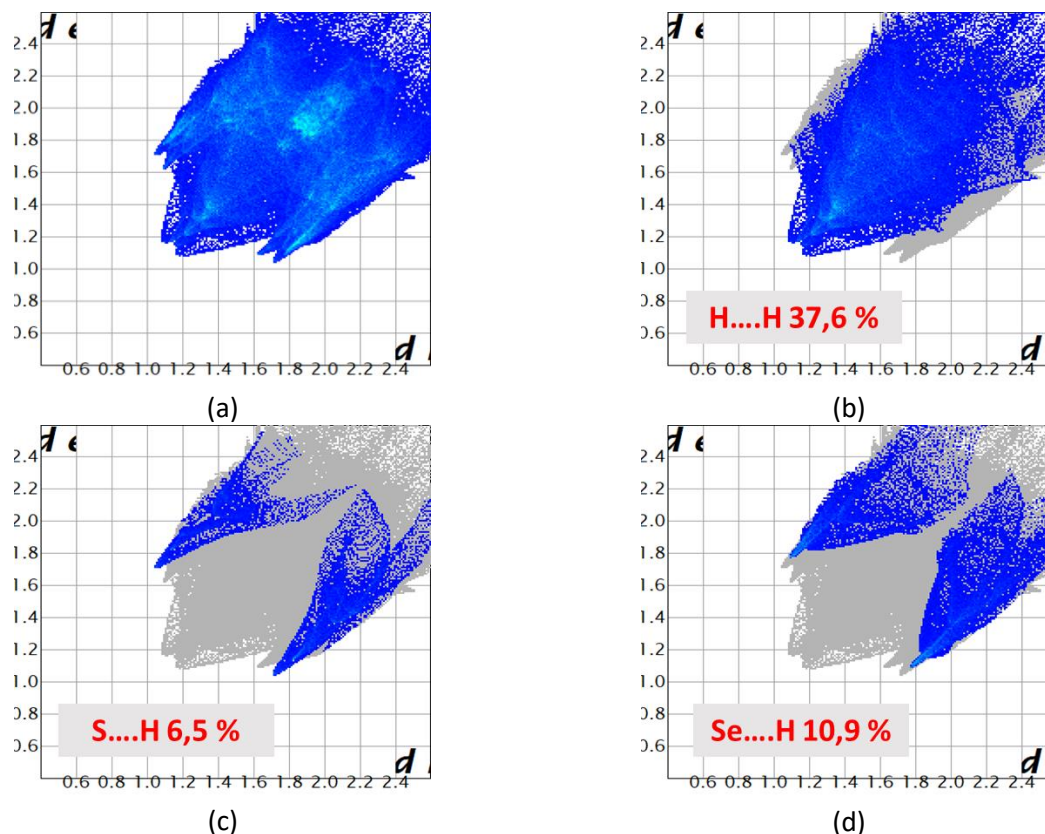


Figure IV.21: « Fingerprints » de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$  dans l'état BS, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal, de (a) l'ensemble des interactions intermoléculaires, (b) des interactions H...H, (c) des interactions S...H et (d) des interactions Se...H, dans l'empilement cristallin.

La topologie des interactions intermoléculaires dans les états HS et BS apparaît semblable à celles des composés initiaux (*figures II.13,14* et *figures II.15,16*). Ceci indique que le réseau d'interactions intermoléculaires de la solution solide est similaire à ceux des composés initiaux. Ceci va dans le sens de la conservation de la coopérativité dans les solutions solides de type dilution de sulfures.

#### IV-B-1-5 Suivi de paramètres de maille

Après avoir caractérisé les deux états de spin de la sphère de coordination à l'empilement cristallin pour la solution solide  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$ , et montré que la substitution des sulfures permet de moduler les températures de transition de spin tout en conservant le caractère abrupt et hystérique, nous allons analyser l'évolution de la maille cristalline de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$  au cours de la transition de spin. Pour cela, nous allons regarder l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température.

Le suivi de paramètre de maille a été effectué à l'aide du diffractomètre Nonius  $\kappa$ -CCD (Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) sur un seul monocristal du lot MET48C de dimension  $50 \times 50 \times 300 \text{ \mu m}^3$ , positionné

sur une plume. Compte-tenu du caractère chronophage de cette expérience, seules des collectes réduites permettant la détermination de la maille cristalline ont été effectuées tout au long de la branche descendante de l'hystérèse (refroidissement) et de la branche montante (chauffage). La collecte des intensités de Bragg à chaque température consiste en trois  $\omega$  scans de  $12^\circ$ , aussi bien en descente qu'en montée de température. Les stratégies sont détaillées dans le **tableau IV.16**. Seize températures entre 290 K et 100 K, en refroidissement, et dix-neuf températures entre 100 K et 295 K, en chauffage, ont été étudiées.

Tableau IV.16: Stratégie de collecte pour mesurer une maille à chaque température sur le  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$ .

	Dx (mm)	$\theta$ ( $^\circ$ )	$\omega$ ( $^\circ$ )	$\varphi$ ( $^\circ$ )	$\kappa$ ( $^\circ$ )	$t_{\text{exp}}$ (s)	$^\circ/\text{image}$ ( $^\circ$ )	Longueur du $\omega$ scan ( $^\circ$ )
<b>1<sup>er</sup> <math>\omega</math> scan</b>	35	27,5	-140	360	50	180	1	12
<b>2<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	35	27,5	-140	120	50	180	1	12
<b>3<sup>ème</sup> <math>\omega</math> scan</b>	35	27,5	-140	240	50	180	1	12

A chaque température, la maille a été déterminée de la même manière puis affinée sur l'ensemble des données, à chaque température. Les paramètres de maille et le volume ont été extraits à chaque température (**figures IV.22** et **23**).

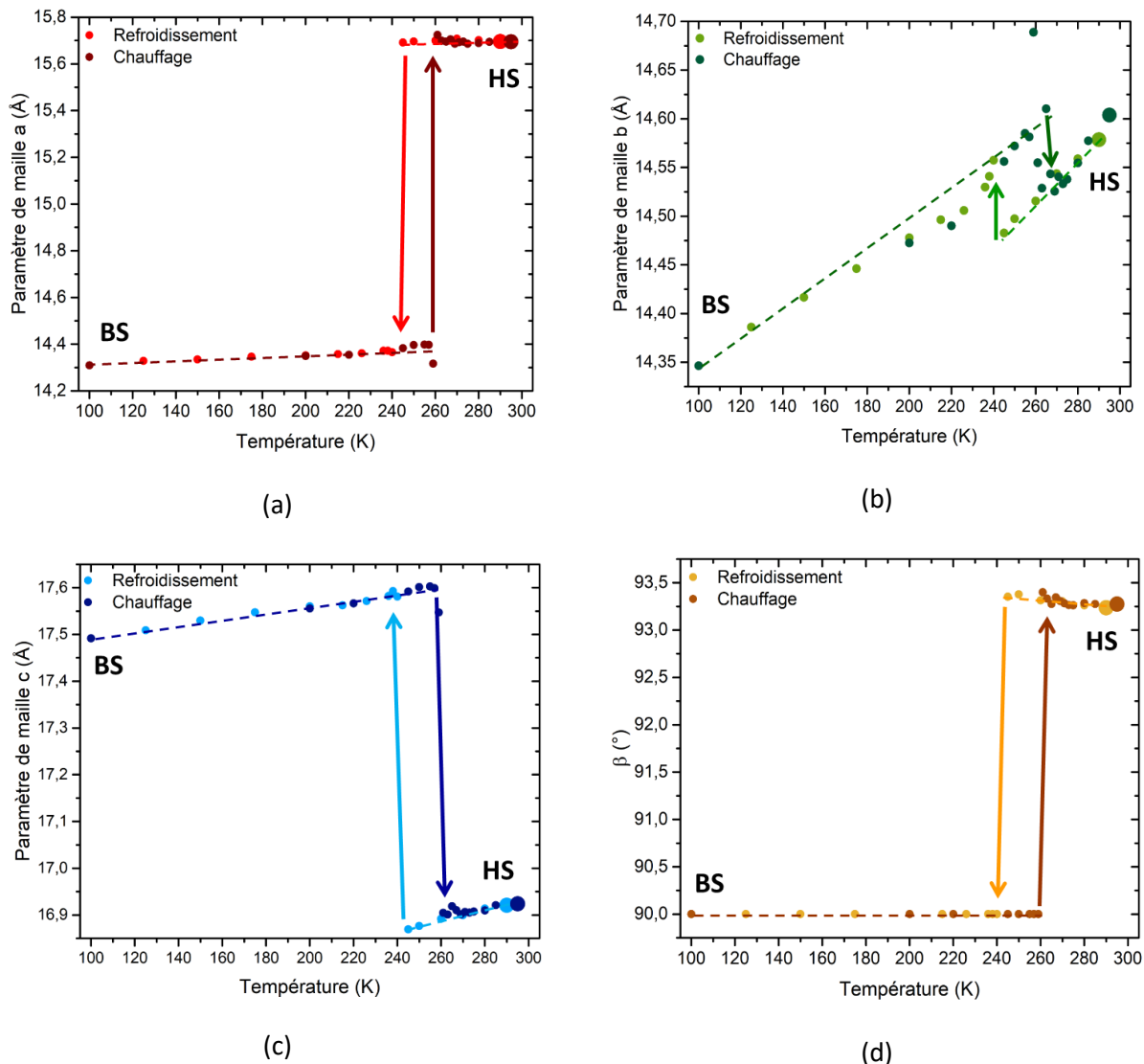


Figure IV.22: Evolution des paramètres de maille de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$  en fonction de la température, (a) paramètre a, (b) paramètre b, (c) paramètre c et (d) angle  $\beta$ .

**L'évolution des paramètres de maille, aussi bien au cours du refroidissement qu'au cours du chauffage, confirme la transition structurale et met en évidence une hystérèse de 18 K ( $T_{1/2\downarrow} \approx 242,5$  K,  $T_{1/2\uparrow} \approx 260$  K).** Pour rappel, les températures de transition et largeur d'hystérèse obtenues par la mesure magnétique sur monocristal étaient de  $T_{1/2\downarrow} = 237$  K,  $T_{1/2\uparrow} = 264$  K et  $\Delta T = 27$  K. Les températures de transition et largeur d'hystérèse obtenues à partir des mesures structurales sont donc proches mais ne correspondent pas exactement à celles obtenues par des mesures magnétiques, comme ce qui a déjà été observé sur chacun des composés initiaux.

La dépendance en température des paramètres de maille montre distinctement l'amplitude du réarrangement structural qui accompagne la transition de spin. L'anisotropie de ce changement est très

importante et complètement réversible. En effet, le paramètre **a** diminue de 8,5 % à la transition HS vers BS alors que le paramètre **b** est affecté de façon moindre avec une augmentation de 0,52 % pendant que le paramètre **c** augmente de 4,2 % (**tableau IV.17**). Cette anisotropie est très semblable à celles observées sur les composés initiaux.

Tableau IV.17: Variation des paramètres de maille calculée sur toute la plage de température étudiée et autour de la transition de spin d'après l'étude de la maille cristalline par DRX.

		Sur toute la plage de température	Autour de la transition
	Intervalle de température	[100 K – 290 K]	[240 K – 245 K]
Refroidissement		$\Delta a = -8,8 \%$	$\Delta a = -8,5 \%$
		$\Delta b = -1,6 \%$	$\Delta b = +0,52 \%$
	Variation	$\Delta c = +3,4 \%$	$\Delta c = +4,2 \%$
		$\Delta V = -7,1 \%$	$\Delta V = -3,9 \%$
	Intervalle de température	[100 K – 295 K]	[259 K – 261 K]
Chauffage		$\Delta a = +9,7 \%$	$\Delta a = +9,8 \%$
		$\Delta b = +1,8 \%$	$\Delta b = -0,91 \%$
	Variation des paramètres de maille	$\Delta c = -3,3 \%$	$\Delta c = -3,7 \%$
		$\Delta V = +7,9 \%$	$\Delta V = +4,7 \%$

Cette forte variation anisotropique des paramètres de maille en fonction de la température entraîne inévitablement une variation du volume de maille en fonction de la température (**figure IV.23** et **tableau IV.17**).

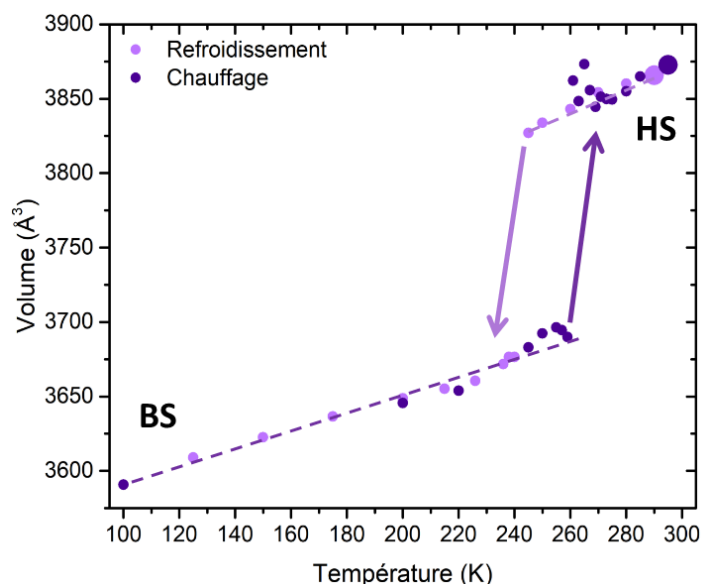


Figure IV.23: Evolution du volume de maille en fonction de la température pour le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$ .

La variation du volume de maille est de 3,9 % lors de la transition HS vers BS, entre 245 K et 240 K et de 4,7 % lors de la transition BS vers HS, entre 259 K et 261 K. Ces variations sont évidemment la somme des contributions thermiques et de transition de spin mais sont assez comparables aux variations observées sur les composés initiaux.

Ainsi, nous avons pu montrer que **les solutions solides de substitution des sulfurides conservent parfaitement le caractère coopératif des composés initiaux tout en permettant de moduler les températures de transition de spin et les largeurs d'hystérèse. Il s'agit d'une piste très intéressante dans la perspective de répondre à des cahiers des charges.**

#### IV-B-2 Dilution métallique : $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$

##### *IV-B-2-1 Synthèse*

La synthèse de la solution solide  $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  suit le même principe que les synthèses décrites précédemment. La synthèse du lot de monocristaux décrite ci-après a été faite à partir des mêmes solutions de «  $\text{FeCo}(\text{NCSe})$  » et PM-PeA, préparées sous atmosphère inerte, avec des solvants fraîchement distillés ou désoxygénés. Les monocristaux ont été préparés par diffusion lente à l'aide de tubes droits.

Un demi équivalent de sel de sulfate de fer heptahydraté ( $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ) (0,44 mmol, 0,12 g), un demi équivalent de sel de sulfate de cobalt heptahydraté ( $\text{CoSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ) (0,44 mmol, 0,1 » g) et un équivalent de sélénocyanate de potassium ( $\text{KNCSe}$ ) (0,18 mmol, 0,26 g) sont mélangés dans 15 mL de méthanol préalablement distillé avec une pointe de spatule d'acide ascorbique pour prévenir l'oxydation du Fe(II) et du Co(II). Un précipité blanc se forme. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation durant 1h. Elle est alors filtrée et seul le filtrat est conservé. Dans un même temps, deux équivalents du ligand PM-PeA (1,8 mmol, 0,5 g) sont dissous dans 15 mL de dichlorométhane désoxygéné. La préparation des tubes droits s'est faite sous flux d'azote.

- **Lot MMET47B** : La préparation de ce tube consiste en 3 mL de solution de ligand PM-PeA puis une interface de 20 mL de méthanol distillé et enfin 3 mL de solution de «  $\text{FeCo}(\text{NCSe})$  ». Ce tube a été placé à l'abri de la lumière, dans un frigo, quelques jours après (environ deux semaines). Des monocristaux noirs avec une forme d'aiguille se sont formés.

#### IV-B-2-2 Caractérisation structurale

Deux collectes complètes d'intensité (293 K et 100 K) ont été effectuées sur un même monocristal ayant une taille d'environ  $450 \times 125 \times 150 \mu\text{m}^3$ . Le monocristal a été monté sur une plume en polymère et positionné dans le diffractomètre Bruker-Nonius  $\kappa$ -CCD (Mo- $K_\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Les stratégies de collecte ont été calculées pour un système monoclinique P2/m et sont données dans le **tableau IV.18**.

Tableau IV.18: Stratégies de collectes pour réaliser la structure à 293 K et 100 K.

	Dx (mm)	Résolution (Å)	Type de scan	$t_{\text{exp}}$ (s)	°/ image (°)	Longueur du scan (°)
Collecte à 293 K	30	0,77	$\varphi$	200	1	182
	30	0,77	$\omega$	200	1	39,3
	30	0,77	$\varphi$	120	1	361,6
Collecte à 220 K	30	0,77	$\omega$	120	1	32,7
	30	0,77	$\omega$	120	1	30,5

Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes et les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide de la suite SHELX<sup>[13,14]</sup> dans l'environnement Olex2<sup>[15]</sup>. Le Fer et le Cobalt étant très difficilement différentiable en diffraction des rayons X, leur position ont été contraintes à être identiques et le taux Fe/Co a été fixé à 50 %, selon les conditions de synthèse. La structure cristalline obtenue est donc une structure moyenne. Les paramètres expérimentaux des résolutions structurales ainsi que les structures à haute et basse température sont résumés dans le **tableau IV.19**.



Tableau IV.19: Données cristallographiques et indices de résolution structurale des structures cristallines à haute et basse température de  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

	Haute température	Basse température
<b>Température (K)</b>	293	100
<b>Formule chimique</b>	$\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{N}_6\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Se}_2$	
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	832,01	
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique	Monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<b>Z groupe d'espace</b>	4	4
<b>Z formule</b>	4	4
<b>Paramètres de maille</b>	a = 15,7240 (7) Å b = 14,6909 (7) Å c = 17,0113 (12) Å $\beta = 93,438 (5)^\circ$	a = 15,7263 (18) Å b = 14,3452 (14) Å c = 16,8410 (17) Å $\beta = 93,696 (9)^\circ$
<b>Volume de maille (Å<sup>3</sup>)</b>	3922,5 (4)	3791,4 (7)
<b>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1,409	1,458
<b><math>\mu(\text{mm}^{-1})</math></b>	2,303	2,383
<b>Résolution (Å)</b>	0,77	0,77
<b>Réflexions collectées</b>	49 261	73 324
<b>Complétude</b>	0,993	0,995
<b>Réflexions uniques</b>	8 927	8 673
<b>Nombre de paramètres affinés</b>	460	460
<b><math>R_{\text{obs}}</math></b>	0,052	0,036
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,085	0,050
<b><math>wR_{2\text{obs}}</math></b>	0,107	0,080
<b>S</b>	1,014	1,034
<b><math>\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}</math> (e<sup>-</sup>. Å<sup>-3</sup>)</b>	0,57/-0,58	1,12/-1,05

**Le composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  cristallise dans une maille monoclinique  $P2_1/c$  à 293 K.** L'unité asymétrique correspond à une molécule entière. Les paramètres de maille obtenus sont très proches des composés initiaux au Fe(II) et au Co(II) (cf chapitre II et III). **A 100 K, le composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  adopte toujours une symétrie monoclinique  $P2_1/c$  avec des paramètres de maille plus faibles que ceux à 293 K montrant ainsi la contraction thermique. Le composé**

**$[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ne présente donc pas de transition structurale en variation de température, dans l'intervalle de température exploré.**

#### IV-B-2-3 Microsonde X

Afin de déterminer le taux de Fe(II) et de Co(II) et de vérifier l'homogénéité de la composition dans les monocristaux synthétisés, nous avons effectué des cartographies du fer et du cobalt lors d'analyses par microsonde X, en collaboration avec Michel Lahaye (*figure IV.24 et 25*).

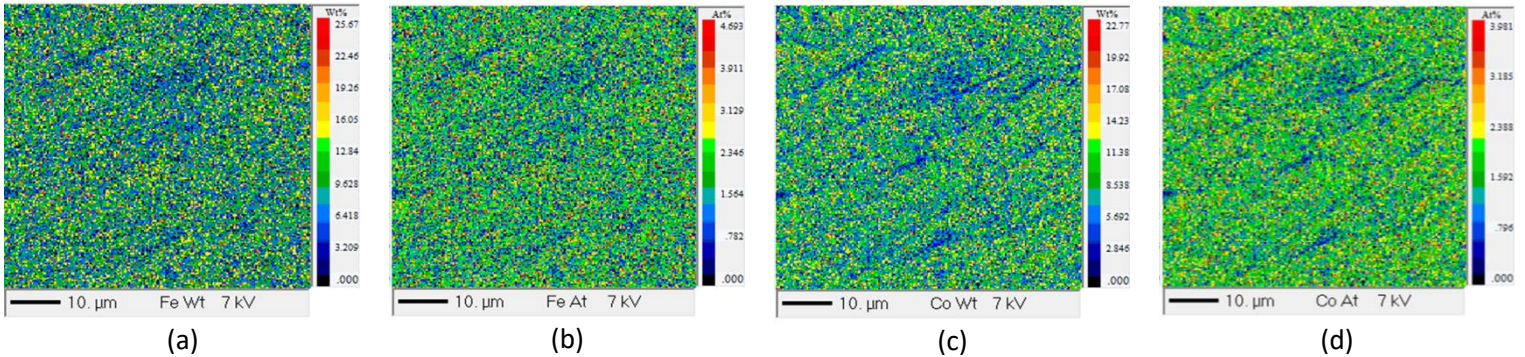


Figure IV.24: Cartographie en pourcentage (a) massique en fer, (b) atomique en fer, (c) massique en cobalt et (d) atomique en cobalt.

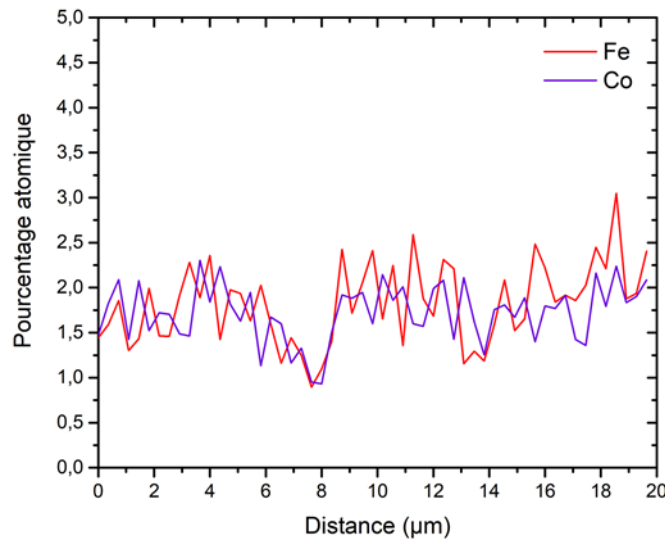


Figure IV.25: Variation du pourcentage atomique de fer et de cobalt selon une direction sur un monocristal

Les cartographies du fer et du cobalt montrent des proportions similaires et une répartition homogène de ces deux éléments avec peut-être des zones où il y a un peu plus de lacunes en Co(II). **Nous pouvons donc conclure que l'échantillon est globalement homogène et que le taux Fe/Co de 50/50 est confirmé.**

Une analyse approfondie à différentes échelles physiques permettra d'établir s'il y a, ou non, une transition de spin possible pour cette solution solide de substitution des cations métalliques.

Les variations des différents paramètres permettant de caractériser l'état de spin à l'échelle de la sphère de coordination, entre 293 K et 100 K sont très intéressantes. Rappelons que le complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ne présente pas de transition de spin, ni de transition structurale dans l'intervalle de température étudié. La variation des distances est très faible et les paramètres  $V_p$ ,  $\Sigma$  et  $\theta$  n'évoluent pas entre 270 K et 125 K (cf chapitre III). A l'inverse, le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  présente une variation importante des paramètres  $\Sigma$  et  $\theta$ , une variation de 10 % des distances Fe-N et de 25 % du volume du polyèdre. Ici, dans le composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , la variation des distances moyennes métal-N est plus faible mais bien nette. De même, nous observons une diminution des paramètres  $\Sigma$ ,  $\theta$  et  $V_p$  (**tableau IV.20**). **Il semble donc que le composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  présente une transition de spin partielle sur l'intervalle de température étudié.** Comme le complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ne présente pas de transition de spin, nous pouvons supposer une conversion complète, ou presque, des sites de Fe alors que les sites de Co restent dans l'état HS.

*Tableau IV.20 : Valeurs caractéristiques de la géométrie de l'octaèdre de coordination  $\text{CoN}_6$  à 270 K et 125 K.*

	T = 293 K	T = 100 K
$\langle d_{\text{Métal-N}(\text{NCSe})} \rangle$ (Å)	2,058(4)	2,032(3)
$\langle d_{\text{Métal-N}(\text{PM})} \rangle$ (Å)	2,152(3)	2,103(2)
$\langle d_{\text{Métal-N}(\text{PeA})} \rangle$ (Å)	2,213(3)	2,147(2)
$V_p$ (Å <sup>3</sup> )	12,725(12)	11,966(9)
$\Sigma$ (°)	75(1)	69(1)
$\theta$ (°)	188(2)	173(2)

A l'échelle moléculaire, la structure moléculaire moyenne du composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  est identique à celle de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS à température ambiante (**figure IV.26 a**) avec un RMSD et un écart maximal entre les deux structures de 0,0269 Å et 0,0709 Å, respectivement. La structure moléculaire moyenne du composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  est aussi identique à celle de  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  à basse température (**figure IV.26 b**) avec un RMSD et un écart maximal entre les deux structures de 0,0432 Å et 0,0710 Å, respectivement. **A l'échelle moléculaire, aucune transition de spin n'est discernable dans le composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .**

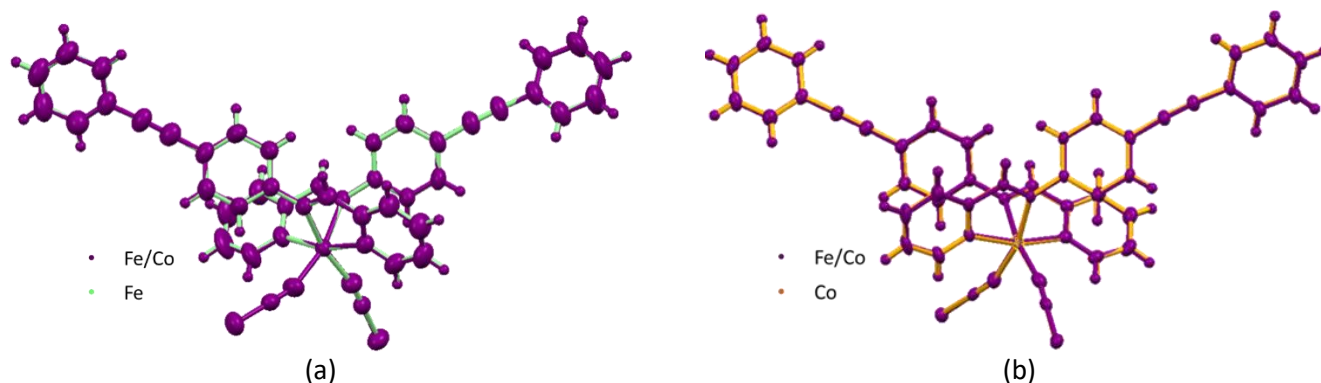


Figure IV.26: Superposition des structures moléculaires comparant les positions atomiques entre le complexe le composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  (violet) et (a) le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  (vert clair) à température ambiante, dans l'état HS (b) le complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  (orange) à basse température..

Enfin, à l'échelle de l'empilement cristallin, les interactions intermoléculaires sont identiques entre le complexe au Fe(II), le complexe au Co(II) et le composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , comme en témoignent les « fingerprints » réalisés à température ambiante (**figure IV.27**). A basse température, les « fingerprints » du complexe au Co(II) et ceux du composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  sont aussi identiques, montrant que le réseau d'interactions intermoléculaires implique les mêmes atomes à température ambiante et à 100 K, contrairement au complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  (**figure IV.28**). **Aucune transition de spin n'est donc discernable à l'échelle de l'empilement cristallin et l'absence de transition structurale est confirmée.**

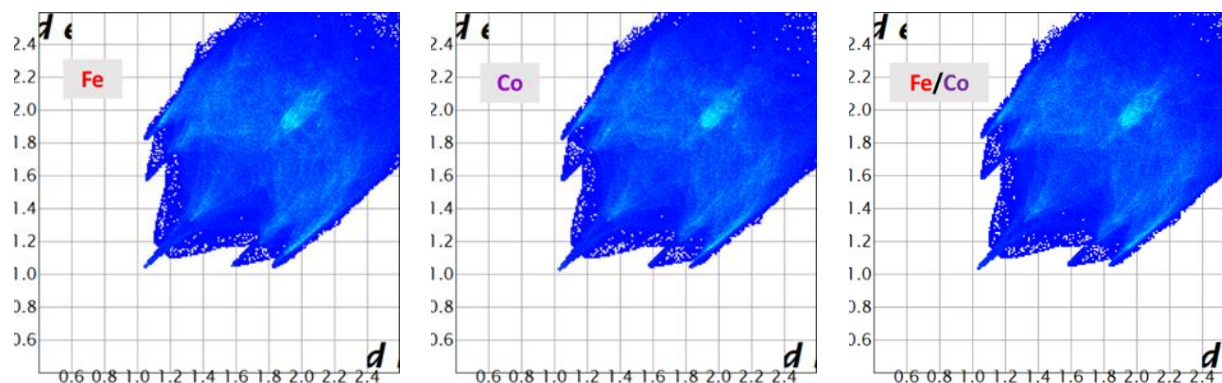


Figure IV.27: « Fingerprints » du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  à 293 K, du complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  à 270 K et du composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  à 293 K, tous dans l'état HS.

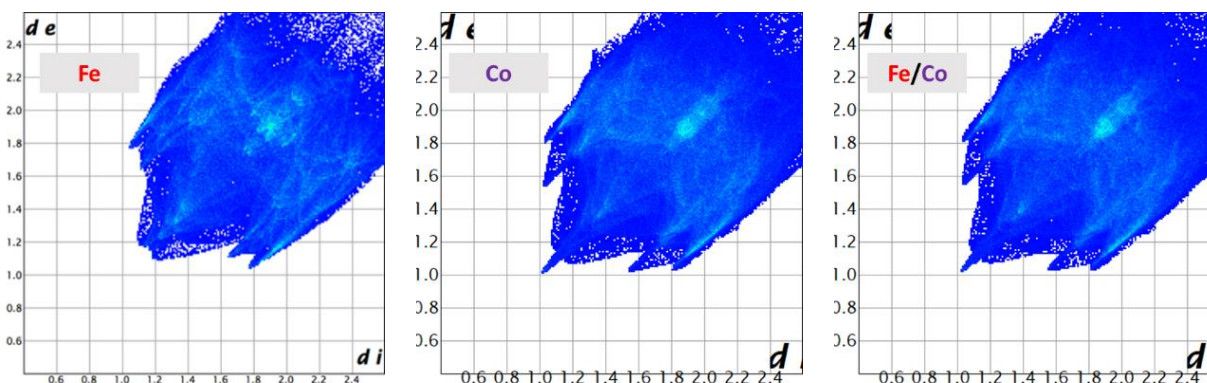


Figure IV.28: « Fingerprints » du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  à 230 K, dans l'état BS, du complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  à 125 K, dans l'état HS et du composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  à 100 K.

**La solution solide  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  présente donc des caractéristiques structurales très semblables voire identiques à celles des composés initiaux** à l'échelle de la sphère de coordination, de la molécule et de l'empilement cristallin. Une transition de spin partielle est identifiable à l'échelle de la sphère de coordination mais pas aux échelles suivantes.

#### IV-B-2-3 Magnétisme

Afin de confirmer l'existence ou non d'une transition de spin dans le composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , les propriétés magnétiques ont été étudiées sur une collection de monocristaux du lot MMET47B. Les mesures ont été faites à l'aide d'un magnétomètre SQUID entre 10 K et 350 K, sous un champ magnétique de 5 000 Oe, avec un échantillon de 14,410 mg placé dans un sachet en polypropylène. La mesure a été faite en mode balayage en température avec une vitesse conservée constante en refroidissement et chauffage. Un seul cycle a été mesuré à  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Après la soustraction des contributions diamagnétiques  $\chi_M T$  vs T, a été tracé (figure IV.29).

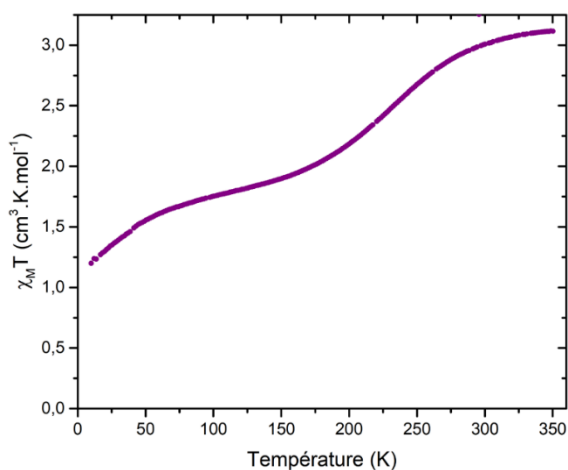


Figure IV.29 : Dépendance en température de  $\chi_M T$  du composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  déterminée à partir de mesures magnétiques sur SQUID.

**Le composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  présente une transition de spin, graduelle et incomplète.** La valeur du  $\chi_{\text{MT}}$  à 300 K autour de  $2,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  est en accord avec un taux de Fe/Co de 50/50. Vers 100 K, il semble y avoir un plateau avec une valeur de  $\chi_{\text{MT}}$  d'environ  $1,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ceci indique que presque **la moitié des cations métalliques de l'échantillon a transité**. Comme le complexe  $[\text{Co}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ne présente pas de transition de spin, nous pouvons confirmer que seuls les sites de Fe transitent dans le composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Le comportement magnétique de  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  suit donc les tendances observées pour une dilution des cations métalliques. Notons tout de même que **la dilution des ions Fe(II) par les ions Co(II) a inhibé la transition structurale ce qui conduit à une transition de spin des complexes  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  bien plus graduelle.**

#### IV-B-3 Conclusion partielle

Le travail reporté dans cette deuxième partie de chapitre, montre la synthèse et la caractérisation de deux types de solution solide. La première, encore jamais reportée à ce jour, consiste en **une dilution des sulfurides pour obtenir un composé de formule  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_x(\text{NCSe})_{2-x}]$** . Cette dilution entraîne **une modification des températures de transition et de la largeur d'hystérèse mais ne semble pas affecter le caractère abrupt de la transition que présentent les composés initiaux**. En effet, la caractérisation structurale approfondie du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_{1,2}(\text{NCSe})_{0,8}]$  a montré que la solution solide conserve toutes les caractéristiques structurales des composés initiaux, soit la transition structurale HS monoclinique  $\text{P2}_1/\text{c} \leftrightarrow \text{BS}$  orthorhombique Pccn ainsi que la forte contraction anisotropique de maille et l'importante variation du volume de la maille à la transition de spin tout en ayant des températures de transitions intermédiaires à celles des composés initiaux et une hystérèse diminuée de moitié. **Cette nouvelle solution solide permet donc une modulation des températures de transition de spin sans affecter les relations structure-propriétés et ouvre donc une nouvelle voie dans le design des matériaux à transition de spin.**

La deuxième substitution consiste en **une dilution des cations métalliques qui permet de moduler non seulement les températures de transition mais aussi le caractère de transition de spin**. Le composé de formule  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  synthétisé et caractérisé au cours de ce travail montre une transition de spin graduelle et incomplète. **La transition structurale conférant à la transition du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , son caractère abrupt et hystérétique est donc supprimée par la dilution des cations métalliques.**

## IV-C- Conclusions

Ce chapitre a fait l'objet d'études parallèles autour du  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . Tout d'abord, la notion de **polymorphisme** a été abordée avec la synthèse et la caractérisation magnétique, structurale et thermodynamique de la forme II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . **Ce polymorphe présente une transition de spin graduelle sans hystérèse et sans transition structurale.** L'étude structurale multi-échelle de la forme II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  a mis en évidence la sensibilité du phénomène de transition de spin puisqu'**une simple distorsion des branches NCSe change radicalement les propriétés de transition.** Incidemment, cela jette une nouvelle lumière sur la transition structurale de la forme I de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Dans un deuxième temps, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation magnétique et structurale de deux solutions solides différentes. Nous avons pu démontrer que **la solution solide de substitution des sulfurides permet de conserver le caractère abrupt et hystérétique des composés initiaux tout en modulant les températures de transition et les largeurs d'hystérèse.** Ce type de dilution est nouveau et offre des pistes de recherche intéressantes dans la perspective de répondre à un cahier des charges. D'un autre côté, **la solution solide de substitution des cations métalliques permet de moduler les températures mais aussi le caractère de transition.** La solution solide  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  a permis de mettre en évidence **le rôle de la transition structurale sur le caractère abrupt et hystérétique** de la transition de spin dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

## Bibliographie du chapitre IV

- [1] D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1375–1406.
- [2] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658.
- [3] L. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1257–1266.
- [4] J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*, Oxford University Press, **2002**.
- [5] J. W. Mullin, *Crystallization*, Elsevier, London, 4th Edn, **2001**.
- [6] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, B. Slater, J. L. Finney, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 18468–18480.
- [7] G. S. Matouzenko, E. Jeanneau, A. Yu. Verat, A. Bousseksou, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 9608.
- [8] W. Phonsri, C. G. Davies, G. N. L. Jameson, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 1322–1333.
- [9] E. Collet, M. L. Boillot, J. Hebert, N. Moisan, M. Servol, M. Lorenc, L. Toupet, M. Buron-Le Cointe, A. Tissot, J. Sainton, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2009**, *65*, 474–480.
- [10] T. M. Ross, B. Moubaraki, S. M. Neville, S. R. Batten, K. S. Murray, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 1512–1523.
- [11] J. Tao, R. J. Wei, R. Bin Huang, L. S. Zheng, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 703–737.
- [12] Oxford Diffraction/ Agilent Technologies UK Ltd, **n.d.**
- [13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [15] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [16] F. Le Gac, P. Guionneau, J. F. Létard, P. Rosa, *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361*, 3519–3524.
- [17] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.
- [18] R. W. Cheary, A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 109–121.
- [19] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79–83.
- [20] W. A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *19*, 267–272.
- [21] M. Sorai, Y. Maeda, H. Oshio, *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, *51*, 941–951.
- [22] M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 2223–2253.
- [23] T. Nakamoto, Z. C. Tan, M. Sorai, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3805–3809.
- [24] A. J. Conti, K. Kaji, Y. Nagano, K. M. Sena, Y. Yumoto, R. K. Chadha, A. L. Rheingold, M. Sorai, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2681–2693.
- [25] A. Goujon, B. Gillon, A. Debede, A. Cousson, A. Gukasov, J. Jętic, G. J. McIntyre, F. Varret, *Phys.*



- Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 1–5.
- [26] S. Lakhroufi, M. H. Lemée-Cailleau, G. Chastanet, P. Rosa, N. Daro, P. Guionneau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 28307–28315.
- [27] M. Buron-Le Cointe, J. Hébert, C. Baldé, N. Moisan, L. Toupet, P. Guionneau, J. F. Létard, E. Freysz, H. Cailleau, E. Collet, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85*, 39–41.
- [28] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the  $[\text{FeII}(\text{NCS})_2]$  Complexes*, **2004**.
- [29] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2005**, *61*, 25–28.
- [30] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2546–2551.
- [31] E. Tailleur, M. Marchivie, N. Daro, G. Chastanet, P. Guionneau, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4763–4766.
- [32] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Letard, D. Chasseau, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2003**, *59*, 479–486.
- [33] J. Hernández-Trujillo, C. F. Matta, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 849–857.
- [34] C. F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T. H. Tang, R. F. W. Bader, *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 1940–1951.
- [35] N. K. V. Monteiro, C. L. Firme, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1730–1740.
- [36] K. Eskandari, C. Van Alsenoy, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1883–1889.
- [37] J. Poater, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 2889–2895.
- [38] P. A. Wood, J. J. McKinnon, S. Parsons, E. Pidcock, M. A. Spackman, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 368–376.
- [39] P. Guionneau, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 382–93.
- [40] A. N. Infrared, S. Study, O. F. The, C. C. Order, O. F. The, S. Transition, V. Varma, E. The, B. Ftir, **2000**, *167*, 367–370.
- [41] P. Ganguli, P. Gütllich, E. W. Müller, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3429–3433.
- [42] C. Baldé, C. Desplanches, A. Wattiaux, P. Guionneau, P. Gütllich, J. F. Létard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2008**, *2*, 2702–2707.
- [43] C. Balde, C. Desplanches, O. Nguyen, J. F. Letard, J. F. Létard, *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *148*, 0–9.
- [44] C. Baldé, Thèse de l'université Bordeaux 1, **2008**.



## Chapitre V : Etude approfondie de la transition de spin induite par la pression

## Table des matières

Chapitre V : Etude approfondie de la transition de spin induite par la pression .....	204
V-1- Contexte et Objectifs .....	208
V-2- Diffraction des rayons X sur monocristal sous pression .....	210
V-2-1 Description du protocole expérimental.....	210
V-2-1-1 Présentation de la cellule haute pression et choix expérimentaux .....	210
V-2-1-2 Stratégie de collecte .....	213
V-2-1-3 Traitement des données.....	215
V-2-2 Vision structurale multi-échelle sous pression .....	221
V-2-3 Conclusion partielle .....	228
V-3- Poudre polycristalline sous pression .....	228
V-3-1 Description du protocole expérimental et de la méthode d’affinement .....	229
V-3-1-1 Présentation de la cellule haute pression .....	229
V-3-1-2 Méthode d’affinement Rietveld .....	231
V-3-2 Exploitation des données.....	233
V-3-2-1 Visualisation de la transition de spin.....	233
V-3-2-2 Module d’élasticité et contraction anisotrope.....	234
V-3-2-3 Piezo-hystérèse .....	240
V-3-2-4 Microstructure sous pression.....	241
V-3-3 Conclusion partielle .....	242
V-4- Couplage pression-température.....	243
V-4-1 Description du protocole expérimental.....	243
V-4-2 Exploitation des données.....	244
V-4-2-1 Influence de la température sur la transition de spin induite par la pression .....	244
V-4-2-2 Module d’élasticité et compression en fonction de la température .....	247
V-4-2-3 Piezo-hystérèse en fonction de la température.....	252
V-4-3 Calorimétrie sous pression .....	253
V-4-4 Conclusion partielle .....	254
V-5- Pression ex-situ et transition de spin thermo-induite.....	255
V-5-1 Caractérisation structurale .....	255
V-5-3 Caractérisation magnétique .....	257
V-5-4 Caractérisation microscopique .....	260
V-5-5 Conclusion partielle .....	261

V-6- Conclusions .....	262
Bibliographie du chapitre V .....	264



## V-1- Contexte et Objectifs

La pression a été identifiée depuis longtemps comme un facteur thermodynamique clé influençant les caractéristiques de conversion de spin. L'utilisation de la pression afin de perturber la structure électronique et cristalline des composés de coordination est d'un intérêt aussi bien fondamental qu'applicatif. En effet, l'application d'une pression peut conduire à des transitions de phase inattendues avec de nouvelles propriétés, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications telles que le piezo-chromisme<sup>[1-4]</sup>. Toutefois, les difficultés techniques ont rendu les investigations sous pression rares, la majorité d'entre-elles utilisant des analyses spectroscopiques ou magnétiques<sup>[5]</sup>. Les études combinant haute pression et température variable sont encore plus inhabituelles. Les expériences de diffraction *in situ* sous pression sont rares malgré leur caractère essentiel. En outre, les expériences *in situ* de diffraction combinant des variations de pression et de température sont actuellement considérées comme l'un des défis majeurs de la communauté de la transition de spin<sup>[6]</sup>. Il en résulte que les effets de la pression sur les systèmes à transition de spin sont encore fortement débattus<sup>[7-10]</sup> et les effets des variations concomitantes de la pression et de la température sont encore moins étudiés et moins bien compris.

Comme évoqué de nombreuses fois au cours de ce manuscrit, en raison de l'occupation des orbitales anti-liantes dans l'état HS, les longueurs des liaisons Fe-N sont plus grandes dans l'état HS que dans l'état BS. Le volume de la phase BS est donc généralement plus petit que celui de la phase HS. En conséquence, l'application d'une pression sur un matériau favorise l'état BS, de plus faible volume. Ainsi, de manière générale, si le composé est initialement dans l'état HS, une conversion de spin peut être observée sous l'application d'une pression<sup>[8]</sup>. Les considérations thermodynamiques et / ou théoriques<sup>[10-17]</sup> associées à une pression croissante, indiquent que :

- L'état BS est stabilisé et le résidu BS augmente,
- La température de transition de spin ( $T_{1/2}$ ) augmente,
- La transition de spin devient plus graduelle,
- La largeur d'hystérèse diminue voire disparaît,
- La variation de  $T_{1/2}$  avec la pression est linéaire
- La largeur de la piezo-hystérèse est liée linéairement avec la largeur de l'hystérèse thermique,
- Les effets de la pression sont réversibles.

Alors que de nombreuses expériences réalisées au cours des quatre dernières décennies soutiennent ces considérations thermodynamiques, des contre-exemples ont aussi été reportés et tous

les critères ci-dessus ne sont pas forcément validés. Par exemple, le complexe  $[\text{Fe}(\text{Phy})_2]\text{BF}_4$  satisfait les trois premiers critères,  $T_{1/2}$  varie linéairement avec la pression et les effets de la pression sont réversibles mais il présente une augmentation de la largeur d'hystérèse avec la pression<sup>[18]</sup>. Des effets de pression irréversibles ont été observés<sup>[19,20]</sup>. Enfin, il a été aussi reporté dans de rares cas, la stabilisation de l'état HS par la pression<sup>[21-23]</sup>.

Au sein même d'une famille de composés, les comportements sous pression peuvent être variés<sup>[24]</sup>. C'est le cas par exemple de la famille  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ . Alors que le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-DMA})_2(\text{NCS})_2]$  reste dans l'état HS jusqu'à 10 kbar, les complexes  $[\text{Fe}(\text{PM-A})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$  adoptent un comportement prévu par la théorie, c'est-à-dire, une stabilisation de l'état BS, une augmentation du  $T_{1/2}$  et une transition plus graduelle<sup>[24]</sup>. En revanche, les complexes  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  se démarquent par une augmentation de la largeur d'hystérèse. Le comportement de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCS})_2]$  est encore plus complexe car les températures de transition diminuent avec l'augmentation de la pression et un effet irréversible a été montré, sûrement dû à l'apparition d'une nouvelle phase<sup>[24]</sup>.

Ces exemples montrent que de nombreux cas s'éloignent des comportements prévus par la théorie thermodynamique pourtant bien établie aujourd'hui. Ainsi les investigations structurales sous pression, ou même sous variation concomitante de pression et température, apparaissent essentielles à la compréhension des phénomènes observés<sup>[25]</sup>.

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  présente une transition de spin avec une large hystérèse centrée autour de la température ambiante. Il y a donc un bon espoir pour que ce composé, intéressant sous bien des aspects, présente une transition de spin induite par la pression, à température ambiante et sous une pression relativement faible. De surcroît, la transition structurale associée à la transition de spin thermique de ce composé promet, *a priori*, un comportement en pression inédit.

Le premier objectif de ce chapitre est donc de caractériser la transition de spin induite par la pression. **Les caractéristiques de transition sont-elles les mêmes que celles observées en variation de température ?** Afin d'effectuer une analyse fine, nous proposerons **une étude multi-échelle des propriétés structurales sous pression.**

Par ailleurs, ce chapitre présente **la première étude de diffraction des rayons X sous pression qui explore un matériau à transition de spin à la fois sous forme de poudre cristalline et sous forme de monocristal.** L'étude *in situ* par diffraction des rayons X sur poudre permet **un suivi, fin et précis, de la transition de spin induite par la pression** et la détermination de paramètres tels que les **modules**



**d'élasticité.** Enfin, il s'agit donc d'**une occasion unique** d'étudier **l'impact de la forme de l'échantillon** (poudre ou monocristal) **sur la transition de spin induite par la pression.**

La troisième partie de ce chapitre montre une investigation fiable, par diffraction *in situ* des rayons X sur poudre **couplant variation de pression et de température**, elle offre l'opportunité d'analyser **les effets de la température sur la transition de spin induite par la pression** et d'établir le **diagramme de phase** du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Finalement, nous terminerons par les effets d'une pression ex-situ qui nous permettra **d'établir les effets de la pression sur les propriétés de transition de spin thermique**, une fois la pression relâchée.

## V-2- Diffraction des rayons X sur monocristal sous pression

Dans cette première partie nous allons tout d'abord exposer les difficultés expérimentales liées à la réalisation d'une expérience *in situ* de diffraction des rayons X sur **monocristal**, sous pression. Dans un deuxième temps, une analyse fine des structures cristallines dans l'état HS et BS, obtenues sous pression, sera présentée afin de donner une **vision multi-échelle des propriétés structurales sous pression.**

### V-2-1 Description du protocole expérimental

La réalisation d'expériences de diffraction sous pression nécessite l'utilisation d'une cellule de pression spécialement adaptée à la diffraction des rayons X. En outre, les matériaux moléculaires ont un faible pouvoir diffractant, un nombre élevé d'atomes dans l'unité asymétrique, des symétries peu élevées et donc une faible redondance des intensités diffractées, des grandes mailles cristallines. De plus, ils peuvent être endommagés rapidement sous l'application d'une pression, même modérée. Pour l'ensemble de ces raisons, les matériaux moléculaires imposent un design de la cellule de pression et une stratégie de collecte permettant de couvrir la plus grande proportion de la sphère d'Ewald possible, à la résolution choisie. Enfin, la cellule de pression ainsi que le témoin de pression doivent être adaptés afin d'obtenir une bonne précision sur la mesure de pression sachant que, **pour les matériaux moléculaires, l'intervalle de pression étudié est souvent très réduit, généralement [0 – 2,0 GPa].**

#### V-2-1-1 Présentation de la cellule haute pression et choix expérimentaux

Les expériences de diffraction *in situ* sur monocristal sous pression ont été effectuées dans le cadre de deux stages doctoraux, à l'université de Newcastle, dans le groupe de Mike Probert, financés par le labex AMADEus.

La cellule de pression utilisée dans cette expérience est une cellule avec un design de type Merrill – Bassett<sup>[26,27]</sup> ayant une ouverture de 80°. Cette géométrie, en transmission, contraint les rayons X

à passer à travers les diamants. Il faudra donc tenir compte de l'absorption des diamants et éventuellement de celle du joint métallique, dans l'intégration des données.

La **figure V.1** représente schématiquement l'ensemble de la cellule de pression. Elle est constituée d'un bâti en acier et de sièges en carbure de tungstène sur lesquels reposent les diamants. La pression est appliquée en serrant progressivement les deux vis. Le composé ainsi que le témoin de pression et le fluide transmetteur de pression sont placés au centre d'une cavité haute pression située entre les deux diamants, ayant chacun une face de 1000  $\mu\text{m}$  de diamètre. Cette cavité est constituée d'un joint en acier d'une épaisseur de 400  $\mu\text{m}$  dans lequel un trou de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 250  $\mu\text{m}$  de hauteur a été percé par électroérosion. Les dimensions de cette cavité sont relativement grandes pour cette étude mais permettent l'utilisation de cristaux de taille importante. Cependant, cela limite l'étude aux pressions relativement faibles, typiquement inférieures à 2,0 GPa. **Dans le cadre de ce travail, ces deux aspects sont des avantages car les cristaux ont un faible pouvoir diffractant et les phénomènes observés se situent à basse pression (< 1,0 GPa).**

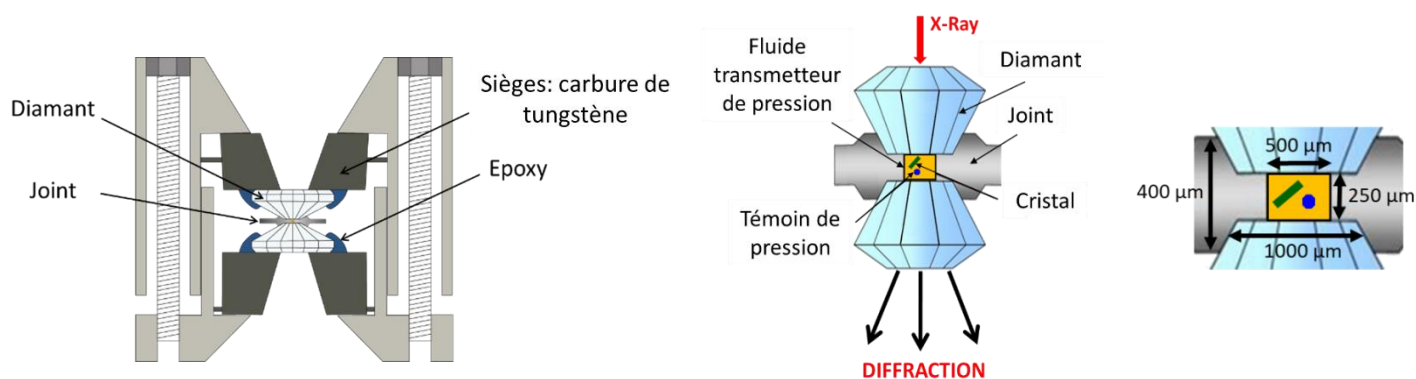


Figure V.1: Représentation schématique d'une cellule de pression de type Merrill – Bassett<sup>[25,26]</sup>

A l'intérieur de la cavité, la pression est transmise à l'aide d'un fluide, dit transmetteur de pression. Ce fluide doit réunir deux critères essentiels. Tout d'abord, il doit rester **hydrostatique dans l'intervalle de pression et température étudié**. Deuxièmement, il doit être **inerte** par rapport au composé étudié c'est-à-dire qu'**il ne doit pas interagir avec l'échantillon**. L'expérience décrite ici a pour but d'étudier le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  sous pression. Or sa structure cristalline présente des espaces intermoléculaires d'environ 70,3  $\text{Å}^3$ , pouvant accueillir une petite molécule de solvant, du méthanol par exemple. Cet aspect sera d'ailleurs évoqué un peu plus loin dans le chapitre. L'existence de tels espaces rend inenvisageable l'utilisation de l'eau ou d'autres mélanges eau/méthanol/éthanol, pourtant connus pour leur bonne hydrostaticité<sup>[28,29]</sup>. En revanche, les huiles minérales ou les huiles fluorocarbonées sont constituées de molécules bien trop volumineuses pour pouvoir s'insérer dans la structure cristalline et la

nature chimique de ces huiles rend peu probable les interactions avec le composé. L'expérience a été réalisée dans une pièce climatisée à 18°C et sur un intervalle de pression [0 – 1,0 GPa]. Le Fluorinert FC-70 a été utilisé comme milieu transmetteur de pression<sup>[30]</sup>.

Habituellement, la mesure de pression est faite en mesurant le spectre de fluorescence du rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenant 0,05% de  $\text{Cr}^{3+}$ )<sup>[31-34]</sup>. En effet, il existe une relation linéaire entre le déplacement des deux maximums d'émission et l'application d'une pression<sup>[35]</sup>. Cette méthode est appropriée pour des mesures de pressions élevées, supérieures à 1,0 GPa. La précision, d'environ 0,1 GPa, dépend fortement de la résolution du spectromètre utilisé et de la stabilité de la température au niveau de l'échantillon. Malgré tout, cette méthode est inadaptée pour les matériaux moléculaires car elle n'est pas assez précise pour des mesures à faible pression, avec de fines variations sur des intervalles de pression étroits. **D'un autre côté, le NaCl est connu pour avoir d'importants changements de volume de maille pour de faibles variations de pression, même à des pressions faibles.** Il est donc un témoin de pression idéal pour cette étude<sup>[32]</sup>. La mesure de la pression est faite grâce à la mesure du volume de maille du NaCl par diffraction des rayons X. L'équation d'état, donnée ci-dessous permet de calculer la pression<sup>[36]</sup>. De surcroît, la diffraction est utilisée aussi bien pour l'étude du composé que pour la mesure de la pression, ce qui ne nécessite donc pas de dispositif particulier.

$$P(V) = 3K_0 * \frac{1 - (V/V_0)^{\frac{1}{3}}}{(V/V_0)^{\frac{2}{3}}} * \exp(1,5 * (K' - 1) * (1 - (V/V_0)^{\frac{1}{3}}))$$

Où  $V_0$  = volume à température et pression ambiantes,  $K_0$  = module d'élasticité à température et pression ambiantes et  $K' = dK/dP$ , correspondant à l'évolution du module d'élasticité avec la pression.

L'immense avantage de cette technique est que **le volume de la maille du NaCl à pression ambiante,  $V_0$ , peut être ajusté pour correspondre à la température de l'échantillon et autorise ainsi l'utilisation du NaCl comme témoin de pression pour les expériences couplant pression et température.**

Il existe, dans le cadre d'expériences sur monocristaux, une subtilité pour utiliser un monocristal de NaCl en tant que témoin de pression. En effet, lors de la cristallisation, le NaCl a tendance à adopter une morphologie cubique. Dans la cellule de pression, le cristal se positionnera donc sur une face du cube et peu de plans cristallographiques seront en position de diffraction lors de la collecte. La mesure de la maille sera donc difficile ou du moins, d'une grande imprécision. La solution « élégante » pour palier à ce problème est d'utiliser des cristaux de NaCl ayant une morphologie octaédrique. Pour les obtenir, il faut préparer une solution aqueuse, saturée en NaCl et y ajouter de l'urée. En effet, l'urée a tendance à stabiliser la face 111, formant ainsi des cristaux octaédriques avec des faces contenant uniquement des

ions  $\text{Cl}^-$  et d'autres contenant uniquement des ions  $\text{Na}^{+[37]}$  (**figure V.2**). Dans la cellule de pression, ces cristaux auront tendance à se poser sur la face 111. De cette manière, un nombre plus important de plans cristallographiques seront en position de diffraction au cours de la collecte, le nombre d'intensités diffractées sera plus grand et la mesure de la maille du NaCl en sera plus précise.

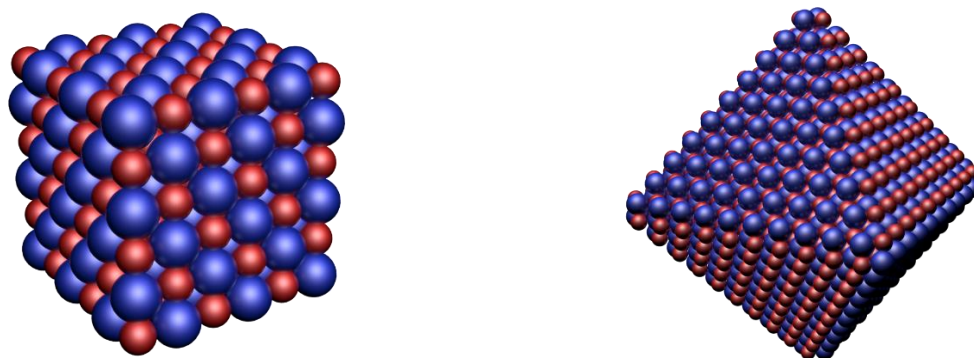


Figure V.2: Morphologie cubique (gauche) et octaédrique (droite) de cristaux de NaCl. Les ions sodium sont en rouge et les ions chlorure en bleu.

Enfin, le choix du monocristal est crucial. Il doit être suffisamment petit pour qu'il ne soit pas abîmé par les bords de la cavité, lors de la diminution du diamètre de la cavité avec l'augmentation de la pression, et pas trop épais, sinon il risquerait d'être écrasé. D'un autre côté, le monocristal doit être de très bonne qualité et avoir un bon pouvoir diffractant étant donné que l'espace réciproque accessible est déjà limité par la géométrie de la cellule. Plusieurs monocristaux ont été testés avant de pouvoir en monter un dans la cellule de pression. Du fait du faible pouvoir diffractant et de la fragilité du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , le cristal choisi a une taille de  $250 \times 100 \times 100 \mu\text{m}$ . Le montage de la cellule de pression est montré en **figure V.3**.

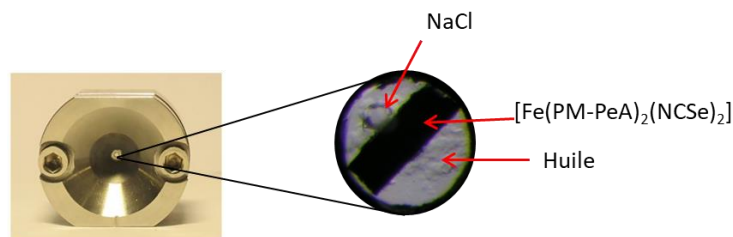


Figure V.3 Vue du dessus de la cellule de pression (environ 5 cm de diamètre) (à gauche) et de la cavité haute pression contenant le monocristal de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  et le monocristal de NaCl (à droite)

#### V-2-1-2 Stratégie de collecte

Une fois la cellule de pression montée, la deuxième étape consiste à établir la stratégie de collecte. Cette dernière est en majeure partie déterminée par la géométrie de la cellule de pression. Avec une cellule de type Merrill – Bassett, la direction du faisceau de rayons X incident est parallèle à l'axe des

enclumes de diamant. L'angle de diffraction a donc la même ouverture que celle de la cellule, soit  $80^\circ$ . Compte-tenu du bâti de la cellule, une grande partie de l'espace réciproque n'est pas accessible car masqué par l'ombre de la cellule<sup>[38]</sup>. Le diffractomètre utilisé, de géométrie eulérienne, est un XIPHOS II spécialement conçu pour les expériences utilisant une cellule de pression, avec une micro-source à l'argent ( $\lambda = 0,56086 \text{ \AA}$ ), associé à un détecteur CCD (**figure V.4**). **L'utilisation de cette longueur d'onde permet de concentrer l'espace réciproque.** Par ailleurs, le faisceau de rayons X produit a une taille de  $85 - 90 \mu\text{m}$  rendant les corrections d'absorption plus facile en supprimant la contribution du joint.

Lorsque la cellule est montée sur le goniomètre, la première étape de l'expérience de diffraction consiste à centrer le cristal à l'intérieur du faisceau de rayons X. Cette étape peut être très difficile mais l'utilisation d'une caméra préalablement calibrée pour que son focus soit sur la face du diamant sur laquelle sont positionnés les cristaux, lorsque la cellule est centrée sur l'axe de rotation  $\varphi$ , a permis un centrage rapide.

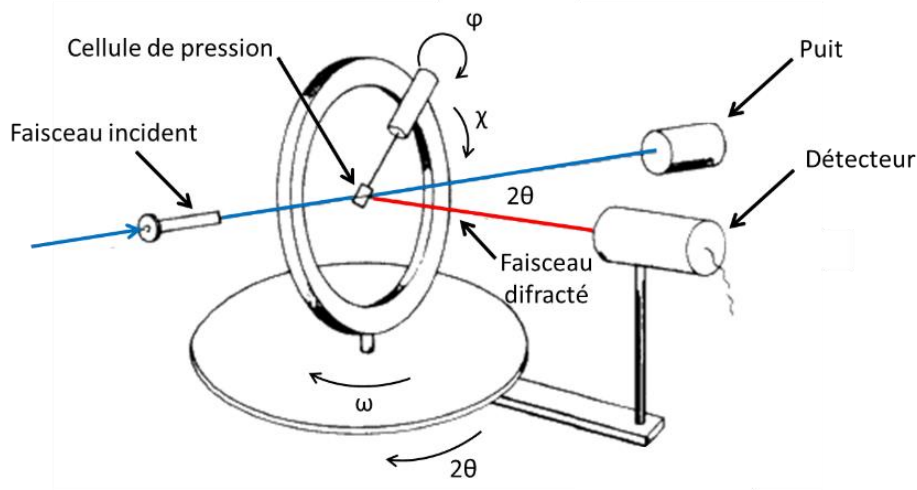


Figure V.4: Représentation schématique d'un diffractomètre à géométrie eulérienne avec les différents axes de rotation.

L'encombrement de la cellule installée sur le goniomètre est à prendre en compte lors de la détermination de la stratégie. Cet encombrement entraîne un éloignement de l'échantillon par rapport au détecteur pour éviter tout risque de collisions. Le détecteur a donc été placé à  $60 \text{ mm}$  de l'échantillon. L'éloignement du détecteur a aussi l'avantage de séparer des intensités rendues trop proches par l'utilisation d'une faible longueur d'onde. Deux collectes des intensités de Bragg ont été faites pour chaque pression. La première est centrée sur le monocristal de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , la deuxième est centrée sur le monocristal de  $\text{NaCl}$  et a pour but de déterminer la pression. Les deux stratégies sont identiques, seul le temps d'exposition change. La stratégie est décrite dans le **tableau V.1**.

Tableau V.1: Stratégie pour une collecte des intensités de Bragg avec un environnement dans une cellule de pression.

Dx (mm)	2 $\theta$ (°)	$\omega$ (°)	$\varphi$ (°)	$\chi$ (°)	$t_{\text{exp}}$ (s)	$^{\circ}/\text{image}$ (°)	Longueur du $\varphi$ scan (°)	Sens
60	-6	0	-10	180	120	0,5	50	Positif
60	-6	0	10	180	120	0,5	50	Négatif
60	-6	0	170	180	120	0,5	50	Positif
60	-6	0	190	180	120	0,5	50	Négatif
60	6	0	-10	180	120	0,5	50	Positif
60	6	0	10	180	120	0,5	50	Négatif
60	6	0	170	180	120	0,5	50	Positif
60	6	0	190	180	120	0,5	50	Négatif

## V-2-1-3 Traitement des données

L'utilisation de la cellule de pression entraîne des artefacts inhabituels qui compliquent le traitement des images. Les images de diffraction peuvent présenter des tâches très intenses provenant de **la diffraction du diamant**. Dans certains cas, notamment lorsque le faisceau de rayons X n'est pas aussi fin, des anneaux provenant de **la diffraction du joint** peuvent être visibles. En début et fin de scans, une partie de l'image est inexploitable du fait de **l'ombre de la cellule** (*figure V.5*). De plus, le traitement des données peut être compliqué par **la présence de plusieurs cristaux** dans la cellule (NaCl et composé).

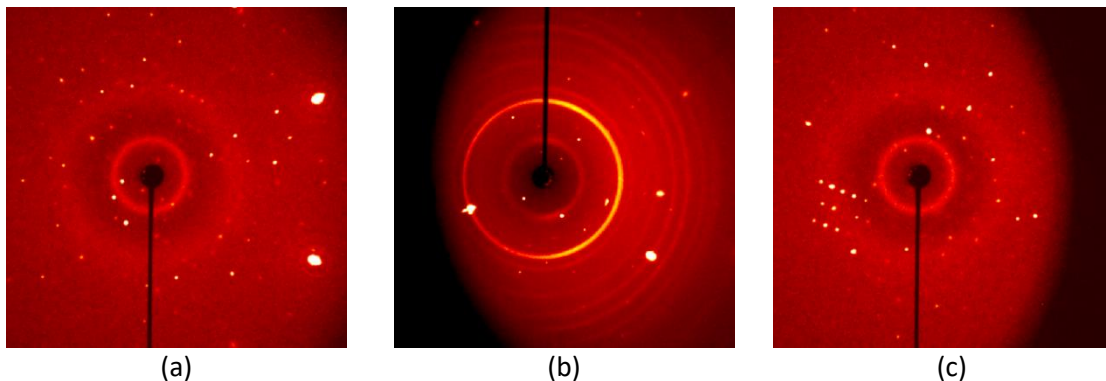


Figure V.5 : Image de diffraction en cellule de pression avec la présence : (a) de tâches intenses provenant du diamant, (b) d'anneaux de diffraction provenant du joint, (c) de l'ombre provenant de la cellule.

Le problème des pics additionnels dus à la diffraction des diamants peut facilement être résolu. En effet, il est possible d'exclure les pics du diamant du traitement (de la réduction des données). Leur faible nombre, leur position connues en angle de Bragg (groupe Fd3m,  $a = 3,567 \text{ \AA}$ ) et leur forte intensité permettent leur indexation sans aucune ambiguïté, il est donc possible de ne pas les intégrer. Si, pour certaines d'entre-elles, tel est le cas, elles sont retirées de l'analyse à *posteriori* lors de la mise à l'échelle.

La seconde difficulté provient du joint. Ce dernier étant un alliage polycristallin il produit une figure de diffraction typique des poudres cristallisées, soit des anneaux de diffraction. Ces anneaux, en particulier les plus intenses, peuvent poser problème lors de l'indexation et de l'intégration. Cette situation apparaît lorsque le faisceau de rayons X est d'une taille semblable à celle du diamètre de la cavité haute pression. Dans notre cas, la cavité étant de 500  $\mu\text{m}$  et le faisceau de 90  $\mu\text{m}$ , aucun anneau provenant de la diffraction du joint en acier n'est apparu sur les images.

Enfin, l'artefact le plus gênant concerne l'ombre de la cellule de pression qui affecte directement la mesure des intensités. Ce problème peut être résolu en deux temps. Le premier consiste à ne pas tenir compte des dernières images de chaque scan, où l'ombre est présente sur plus de la moitié des images. Le deuxième temps consiste à appliquer un masque qui reproduit l'ombre de la cellule, au moment de l'intégration.

La réduction des données a été réalisée avec le logiciel APEX 3. La détermination de la maille a été faite sur les huit scans mais en prenant 80 images comme expliqué précédemment, avec une résolution de 1 Å et un rapport signal sur bruit fixé entre 30 et 40.

L'intégration s'est faite avec une résolution de 0,95 Å sur 90 images pour chaque scan. Le logiciel APEX 3 propose un masque pour traiter les données provenant d'une collecte en cellule de pression. Ce masque est calculé pour chaque image en fonction de la demi ouverture de la cellule, ici 40° et de l'orientation de la cellule. Les données sont ensuite intégrées et le groupe d'espace est déterminé.

Après la mise à l'échelle, un rapide examen des moyennes des rapports signal sur bruit met en évidence les anomalies. Dans un cas idéal, le rapport signal sur bruit décroît quand la résolution augmente. Si ce n'est pas le cas, ceci signifie que des réflexions d'intensités trop importantes, provenant de NaCl ou du diamant, ont été prises en compte. Dans notre cas, le rapport signal sur bruit est anormalement élevé autour de 1,28 Å. A cette résolution, il s'agit sûrement de réflexions provenant de NaCl. Les intensités les plus élevées sont alors enlevées manuellement jusqu'à ce que l'évolution du rapport signal sur bruit avec la résolution soit cohérente. De même, il existe des réflexions qui ont une intensité anormalement faible pouvant jouer sur l'agitation des atomes légers. Ces réflexions ont sans doute été mal mesurées à cause de l'absorption des diamants, c'est pourquoi les réflexions ayant un rapport signal sur bruit inférieur à 3 ont été enlevées. Une nouvelle mise à l'échelle est effectuée avec le fichier de réflexions « nettoyé ».

Les structures cristallines ont ensuite été résolues par les méthodes directes et les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés sur  $F^2$  à l'aide de la suite SHELX<sup>[39,40]</sup> dans l'environnement fourni par le programme Olex2<sup>[41]</sup>.

Au cours de cette expérience, trois pressions ont été explorées. Pour chaque pression, la détermination de la maille de NaCl a été faite à partir la collecte centrée sur NaCl. Les réflexions ont été « nettoyées » en utilisant la fonction « Reciprocal Lattice » sur APEX 3. En effet certaines réflexions proviennent du composé et plusieurs cristaux de NaCl (2 ou 3) sont en réalité présents dans la cellule. Une fois la maille du NaCl et donc le volume déterminés, la pression est calculée à l'aide de l'équation d'état du NaCl et du volume  $V_0$  estimé à  $182 \text{ \AA}^3$  à pression ambiante pour une température de  $18^\circ\text{C}$ . Les paramètres de maille, volumes et pressions enregistrés sont répertoriés dans le **tableau V.2**.

Tableau V.2: Paramètres de maille, volumes de NaCl et pressions associées des différentes collectes.

	a (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Pression (GPa)
<b>Cellule fermée</b>	5,660	181,32	0,090
<b>Pression 1</b>	5,653	180,65	0,18
<b>Pression 2</b>	5,618	177,32	0,66

L'estimation des valeurs absolues de pression est assez approximative en raison de la difficulté à mesurer la maille de NaCl. Néanmoins les variations relatives, elles, sont plutôt précises. Par ailleurs, la discussion qui suit ne porte pas sur les valeurs absolues de pression.

Les paramètres expérimentaux des résolutions structurales aux trois pressions ainsi que les informations sur les différentes mailles cristallines sont résumés dans le **tableau V.3**.



Tableau V.3: Données cristallographiques et indices de résolution structurale des trois structures sous pression et de la structure à l'ambiante du complexe  $[Fe(PM-PeA)_2(NCSe)_2]$ .

	Ambiante	Cellule fermée	Pression 1	Pression 2
Température (K)	300	291	291	291
Pression (GPa)	Ambiante	0,090	0,18	0,66
Formule chimique	$FeN_6C_{42}H_{28}Se_2$			
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	830,47			
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	Pccn
Z groupe d'espace	4	4	4	8
Z formule	4	4	4	4
Paramètres de maille	$a = 15,7175 (13) \text{ \AA}$	$a = 15,693 (2) \text{ \AA}$	$a = 15,6665 (8) \text{ \AA}$	$a = 14,384 (3) \text{ \AA}$
	$b = 14,6860 (13) \text{ \AA}$	$b = 14,619 (2) \text{ \AA}$	$b = 14,4711 (8) \text{ \AA}$	$b = 14,321 (3) \text{ \AA}$
	$c = 16,9957 (13) \text{ \AA}$	$c = 16,953 (2) \text{ \AA}$	$c = 16,8642 (7) \text{ \AA}$	$c = 17,319 (2) \text{ \AA}$
	$\beta = 93,399 (3)^\circ$	$\beta = 93,395 (6)^\circ$	$\beta = 93,316 (2)^\circ$	$\beta = 90^\circ$
Volume de maille ( $\text{\AA}^3$ )	3916,2 (6)	3882,4 (10)	3816,9 (3)	3567,5 (10)
Masse volumique ( $g \cdot cm^{-3}$ )	1,409	1,421	1,445	1,546
$\mu(\text{mm}^{-1})$	2,281	1,22	1,24	1,33
Résolution ( $\text{\AA}$ )	0,794	0,951	0,951	0,951
Réflexions collectées	59 160	15 040	14 594	12 335
Complétude	0,996	0,443	0,491	0,683
Réflexions uniques	8 154	2 101	2 264	1 486
Nombre de paramètres affinés	460	460	460	231
$R_{obs}$	0,059	0,054	0,047	0,080
$R_{int}$	0,042	0,050	0,042	0,068
$wR_{2obs}$	0,138	0,124	0,120	0,252
S	1,03	1,087	1,096	1,279
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min} (e^- \cdot \text{\AA}^{-3})$	1,04/-0,35	0,28/-0,27	0,26/-0,22	0,65/-0,88

Une explication des différents paramètres présentés dans le **tableau V.3** est donnée en **annexe 2**.

D'une manière générale, les structures cristallines déterminées dans l'environnement cellule de pression sont de moins bonne qualité que celles résolues dans les conditions ambiantes. Les différences les plus importantes se situent au niveau du nombre de réflexions collectées. Il en résulte que dans l'état

HS, la complétude est diminuée de moitié et le nombre de réflexions uniques collectées est divisé par quatre. Malgré tout, les structures cristallines sont exploitables, les positions atomiques ont pu être affinées et donc l'analyse multi-échelle va pouvoir être menée à bien.

La première structure cristalline, résolue dans la cellule de pression juste fermée, sans mise sous pression, sert de référence. Par comparaison avec la structure effectuée dans les conditions ambiantes, la mesure en cellule de pression a pu être validée (**tableau V.4**).

*Tableau V.4: Comparaison des structures cristallines de  $[Fe(PM-PeA)_2(NCSe)_2]$  obtenues dans les conditions ambiante et dans une cellule de pression.*

	<b>H (Tamb, Pamb)</b>	<b>HS (Tamb, Pamb)</b>
	<b>Conditions classiques</b>	<b>Environnement cellule de pression</b>
<b>Température (K)</b>	300	291
<b>Pression (GPa)</b>	Ambiante	0,090
<b>Formule chimique</b>		$FeN_6C_{42}H_{28}Se_2$
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>		830,47
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique	Monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<b>Z groupe d'espace</b>	4	4
<b>Z formule</b>	4	4
<b>Paramètres de maille</b>	a = 15,7175 (13) Å b = 14,6860 (13) Å c = 16,9957 (13) Å $\beta = 93,399 (3)^\circ$	a = 15,693 (2) Å b = 14,619 (2) Å c = 16,953 (2) Å $\beta = 93,395 (6)^\circ$
<b>Volume de maille (Å<sup>3</sup>)</b>	3916,2 (6)	3882,4 (10)
<b>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1,409	1,421

Les structures cristallines déterminées dans les conditions ambiantes et en cellule de pression sont très similaires. La symétrie et le groupe d'espace sont identiques. Les paramètres de maille sont très proches si ce n'est qu'ils sont un peu plus petits pour la structure cristalline réalisée en cellule de pression, donnant lieu à un volume légèrement plus faible. Il en résulte une masse volumique plus élevée. Il s'agit d'un effet classique de la pression. Ceci montre que la simple fermeture de la cellule engendre une légère montée en pression.

Nous avons aussi regardé ce qu'il se passe lorsqu'on diminue la pression. L'inertie de ce type de cellule est telle que pour observer une réelle diminution de la pression à l'intérieur il faut dévisser complètement, voire ouvrir la cellule. Au cours de ce processus, le cristal s'est détérioré. Nous avons tout de même pu récupérer un morceau de cristal et le placer sur une boucle en polymère, transparente aux rayons X. L'expérience de diffraction s'est effectuée dans les conditions ambiantes, après pression avec le diffractomètre Bruker APEX II CCD (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ).

La structure cristalline, *ex situ*, a été résolue en utilisant la même méthode que précédemment. Les paramètres expérimentaux de la résolution structurale ainsi que les informations sur la maille cristalline sont résumés dans le **tableau V.5**.

Tableau V.5: Données cristallographiques et indices de résolution structurale pour la structure de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  réalisée dans les conditions ambiantes après application d'une pression de 0,7 GPa.

<b>Température (K)</b>	291	<b><math>\mu(\text{mm}^{-1})</math></b>	5,60
<b>Pression (GPa)</b>	Ambiante, <i>ex situ</i>	<b>Résolution (<math>\text{\AA}</math>)</b>	1,10
<b>Formule chimique</b>	$\text{FeN}_6\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Se}_2$	<b>Réflexions collectées</b>	3 451
<b>Masse molaire (<math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math>)</b>	830,47	<b>Complétude</b>	0,694
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique	<b>Réflexions uniques</b>	2 101
<b>Groupe d'espace</b>	$P2_1/c$	<b>Nombre de paramètres affinés</b>	406
<b>Z groupe d'espace</b>	4	<b><math>R_{\text{obs}}</math></b>	0,334
<b>Z formule</b>	4	<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,055
<b>Paramètres de maille</b>	$a = 15,596 (7) \text{ \AA}$ $b = 14,592 (6) \text{ \AA}$ $c = 16,910 (7) \text{ \AA}$ $\beta = 93,231 (17)^\circ$	<b><math>wR_{2\text{obs}}</math></b>	0,649
<b>Volume de maille (<math>\text{\AA}^3</math>)</b>	3842 (3)	<b>S</b>	3,32
<b>Masse volumique (<math>\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math>)</b>	1,436	<b><math>\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} (\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3})</math></b>	1,73/-1,65

Comme le montre les facteurs d'accord de structure et le faible nombre de réflexions collectées, la structure déterminée dans les conditions ambiantes, après application d'une pression n'est pas de bonne qualité. C'est pourquoi nous ne discuterons pas de cette structure cristalline mais nous pouvons tout de même noter que le cristal a retrouvé sa symétrie monoclinique et que la maille obtenue est semblable à celle obtenue dans les conditions ambiantes avant application de pression et à celle obtenue à 0,18 GPa.

## V-2-2 Vision structurale multi-échelle sous pression

A **0,18 GPa**, le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  adopte une symétrie monoclinique avec le groupe d'espace  **$P2_1/c$**  caractéristique de l'état HS pour ce composé. Après augmentation de la pression à **0,66 GPa**, le composé subit une transition structurale vers un groupe d'espace orthorhombique,  **$Pccn$** . Ce dernier correspond à l'état BS. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  présente donc **une transition de spin induite par la pression, à température ambiante (figure V.6)**. Cette transition se produit à **relativement faible pression**. La pression de transition,  $P_{1/2}$  (pression correspondant au ratio 50 : 50 HS/BS) se situe entre 0,2 et 0,7 GPa.

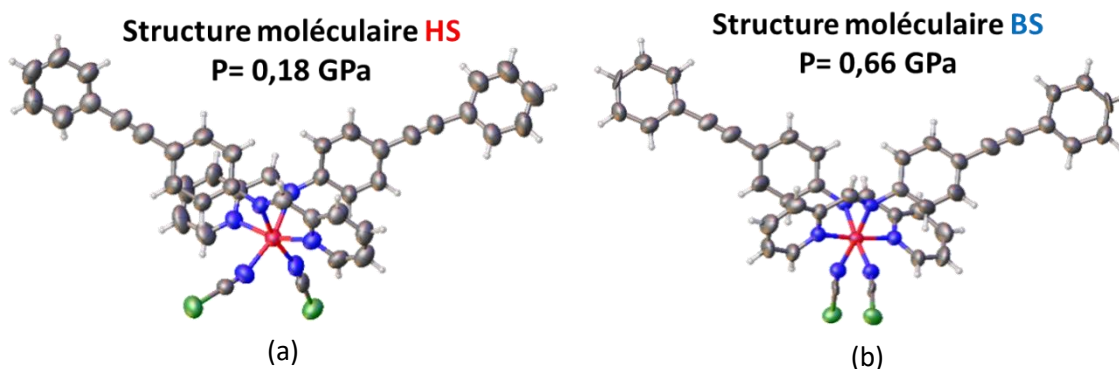


Figure V.6: Structure moléculaire de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , provenant de mesures de DRX *in situ* sur monocristal sous pression, (a) à 0,18 GPa dans l'état HS et (b) à 0,66 GPa dans l'état BS. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés à 50 % de probabilité dans les deux cas.

Enfin, la transition structurale, d'une phase monoclinique  $P2_1/c$  à une phase orthorhombique  $Pccn$ , associée à la transition de spin induite par une variation de température, accompagne aussi la transition de spin induite par la pression. Cette transition structurale est inhabituelle en variation de température car la symétrie est plus élevée dans l'état BS, à basse température que dans l'état HS, à haute température. D'après la thermodynamique, cette transition est aussi inhabituelle en pression. En effet, lorsque la température diminue, le volume diminue aussi. Le coefficient de dilation volumique  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  est donc positif. En se basant sur une des relations de Maxwell,  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ , nous pouvons en déduire que l'entropie diminue lorsque la pression augmente. Par ailleurs, lorsque l'entropie d'un système augmente, la symétrie du système augmente aussi. Une diminution de l'entropie avec une augmentation de pression signifie donc que la symétrie devrait être plus basse à haute pression qu'à faible pression. **La transition structurale observée lors de la transition de spin induite par la pression est donc aussi inhabituelle car la symétrie observée est plus élevée à haute pression qu'à faible pression.**

Enfin, la structure cristalline résolue dans les conditions ambiantes après application de pression montre que le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  a retrouvé la symétrie monoclinique caractéristique de l'état HS. **La transition de spin, accompagnée de la transition structurale est donc également réversible en variation de pression.**

L'obtention de structures de bonne qualité nous autorise à caractériser les deux états de spin aux différentes échelles physiques – l'échelle de la sphère de coordination, l'échelle de la molécule et l'échelle de l'empilement cristallin<sup>[42]</sup>. Ainsi, à l'aide de la vision multi-échelle, il sera possible de comparer les modifications structurales lors de la transition de spin induite par la pression à celles se produisant lors de la transition de spin thermique.

A l'échelle de la sphère de coordination, les variations des distances Fe-N ainsi que du volume du polyèdre de coordination permettent de caractériser l'état HS et l'état BS. Habituellement, lors de la transition de spin induite par la température, la variation des distances Fe-N est de l'ordre de 10 % alors que celle du volume de l'octaèdre de coordination est de 25 %. Le **tableau V.6** répertorie les distances Fe-N, les volumes des octaèdres de coordination ainsi que les paramètres  $\Sigma$  et  $\Theta$ , pour les structures cristallines déterminées à pression ambiante et sous pression *in situ*, dans les deux états de spin.

Tableau V.6: Distances Fe-N et volumes du polyèdre de coordination des états HS et BS à pression ambiante et sous pression.

	HS	BS	HS	BS
	T = 300 K, P = ambiante	T = 230 K, P = ambiante	T = 291 K, P = 0,18 GPa	T = 291 K, P = 0,66 GPa
$\langle d_{\text{Fe-N}(\text{NCSe})} \rangle$ (Å)	2,063 (5)	1,947 (7)	2,061 (7)	1,966 (11)
$\langle d_{\text{Fe-N}(\text{PM})} \rangle$ (Å)	2,164 (4)	1,976 (6)	2,146 (9)	1,985 (12)
$\langle d_{\text{Fe-N}(\text{PeA})} \rangle$ (Å)	2,231 (4)	1,977 (5)	2,210 (7)	1,957 (11)
$V_p$ (Å <sup>3</sup> )	12,881 (15)	9,985 (20)	12,639(21)	10,029(33)
$\Sigma$ (°)	80 (2)	60 (4)	79(4)	60 (6)
$\Theta$ (°)	213 (4)	168 (8)	213(8)	171 (12)

La variation des distances Fe-N entre la structure à 0,18 GPa et celle à 0,66 GPa est caractéristique de la transition de spin, de même que la variation des autres paramètres tels que  $V_p$ ,  $\Sigma$  et  $\Theta$ . Les valeurs des paramètres ainsi que les variations sont très similaires à celles déterminées à pression ambiante. **Ceci indique donc que ces différents paramètres caractérisant les deux états de spin à l'échelle de la sphère de coordination ne dépendent pas de la pression mais sont liés à l'état de spin uniquement.**

La superposition des deux molécules dans l'état HS et BS, sous pression, révèle les différences entre les deux états de spin à l'échelle de la molécule (**figure V.7**). Pour rappel, le paramètre RMSD (Root Mean Square Deviation) quantifie ces différences à l'échelle d'une molécule dans son environnement cristallin. Le RMSD entre la molécule HS et la molécule BS, sous pression est de 0,474 Å, comparable au RMSD entre les molécules HS et BS à pression ambiante (0,462 Å). En outre, les différences les plus importantes, entourées par un cercle vert, se situent au niveau des branches NCSe, comme pour les deux états de spin à pression ambiante. **A l'échelle moléculaire, la transition de spin provoquée par la pression présente donc les mêmes caractéristiques que la transition de spin thermo-induite.**

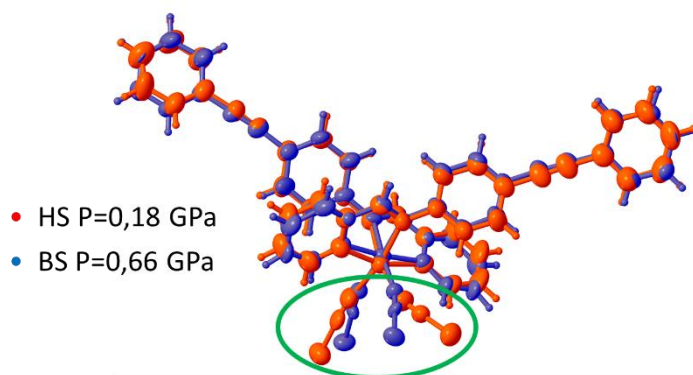


Figure V.7: Superposition des molécules dans l'état HS et BS sous pression

Les superpositions des molécules dans le même état de spin mais à pression ambiante et sous pression, permettent de visualiser les effets uniquement dus à la pression sur la structure moléculaire. La superposition quasi parfaite des structures (**figure V.8**) ainsi que les faibles valeurs de RMSD pour les états HS et BS, 0,041 Å et 0,063 Å respectivement, montrent bien que la pression n'a un impact que très limité sur la structure moléculaire. **La molécule, elle-même, n'est pratiquement pas compressible.**

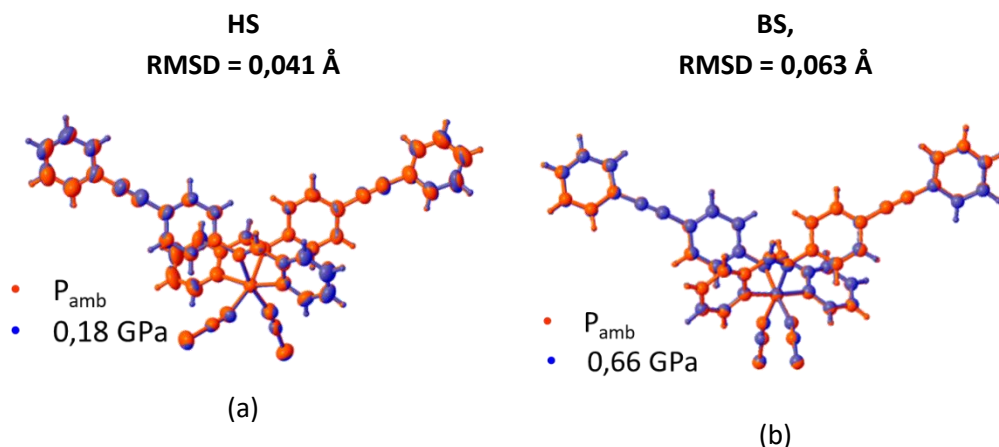


Figure V.8: Superposition des molécules sous pression et à pression ambiante (a) dans l'état HS et (b) dans l'état BS.

A l'aide du logiciel Mercury, il est possible de calculer un RMSD sur plusieurs molécules afin de mettre en évidence les différences au niveau de l'empilement cristallin. Pour cela, un RMSD sur quinze molécules a été calculé pour les structures dans le même état de spin à pression ambiante et sous pression. Pour l'état HS, le RMSD sur quinze molécules entre la structure à pression ambiante et la structure à 0,18 GPa est de 0,104 Å. Pour l'état BS, le RMSD sur quinze molécules entre la structure à pression ambiante et la structure à 0,66 GPa est de 0,182 Å.

Ces deux valeurs montrent que malgré la forte similitude des structures moléculaires, **l'empilement cristallin a été modifié par l'application de pression**. La valeur significativement plus élevée concernant les molécules dans l'état BS vient très probablement de la pression plus élevée à laquelle l'état BS est obtenu. Les interactions intermoléculaires ont pu être affectées, de deux manières. Il peut simplement s'agir d'une diminution des distances intermoléculaires, simple rapprochement des molécules ou alors d'une évolution ou réorganisation du réseau d'interactions intermoléculaires.

L'analyse des interactions intermoléculaires et de l'empilement cristallin, sous pression s'est effectué à l'aide des surfaces d'Hirshfeld et des « fingerprints » calculés à partir du logiciel Crystal Explorer<sup>[43]</sup>. Pour rappel, la surface d'Hirshfeld représente une enveloppe à l'intérieur de laquelle 50 % de la densité électronique provient de la molécule, elle-même, et à l'extérieur de laquelle 50 % de la densité électronique provient des molécules voisines. La proximité de fortes densités électroniques entre l'intérieur et l'extérieur de la surface est représentée par un gradient de couleur allant du bleu foncé au rouge, les tâches rouges étant les interactions intermoléculaires les plus significatives. La **figure V.9** représente la grandeur  $d_{\text{norm}}$  (cf chapitre II) projeté sur la surface de Hirshfeld, pour les structures cristallines dans l'état HS et BS, sous pression.

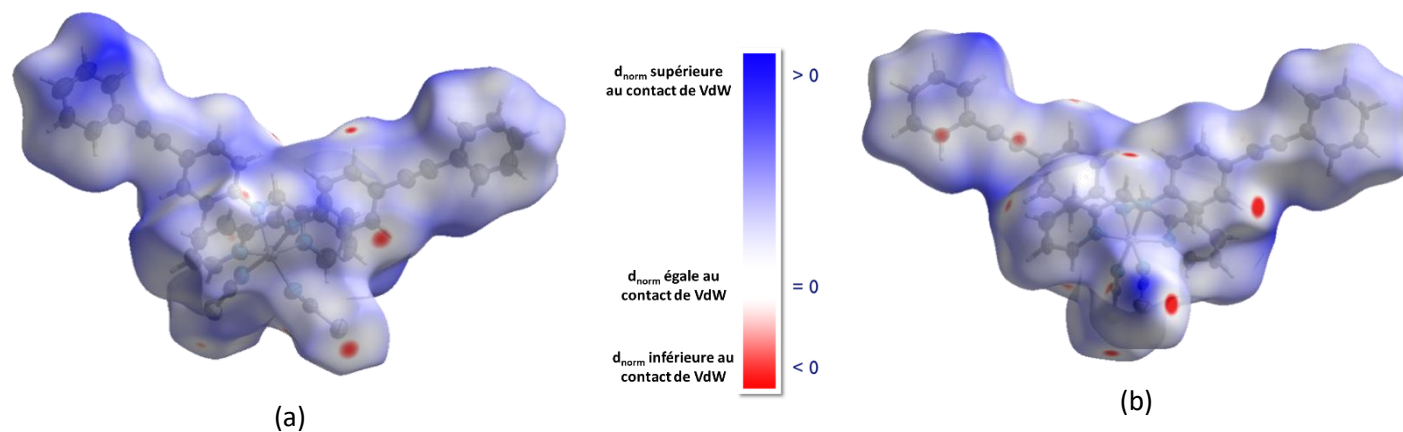


Figure V.9: Représentation de  $d_{\text{norm}}$  projeté sur la surface d'Hirshfeld (a) dans l'état HS à 0,18 GPa et (b) dans l'état BS à 0,66 GPa. Les points rouges correspondent aux interactions intermoléculaires.

Les « fingerprints » sont déterminés à partir de la surface d’Hirshfeld. Il s’agit d’un diagramme qui représente «  $d_e$  », la distance entre les atomes à l’extérieur de la surface et la surface d’Hirshfeld en fonction de «  $d_i$  », la distance entre les atomes à l’intérieur de la surface et la surface d’Hirshfeld. Les points sont donc les couples ( $d_e/d_i$ ) les plus faibles correspondant à des interactions intermoléculaires spécifiques. Les « fingerprints » des structures cristallines dans l’état HS et BS sous pression sont présentés dans la **figure V.10** et la **figure V.11**, respectivement.

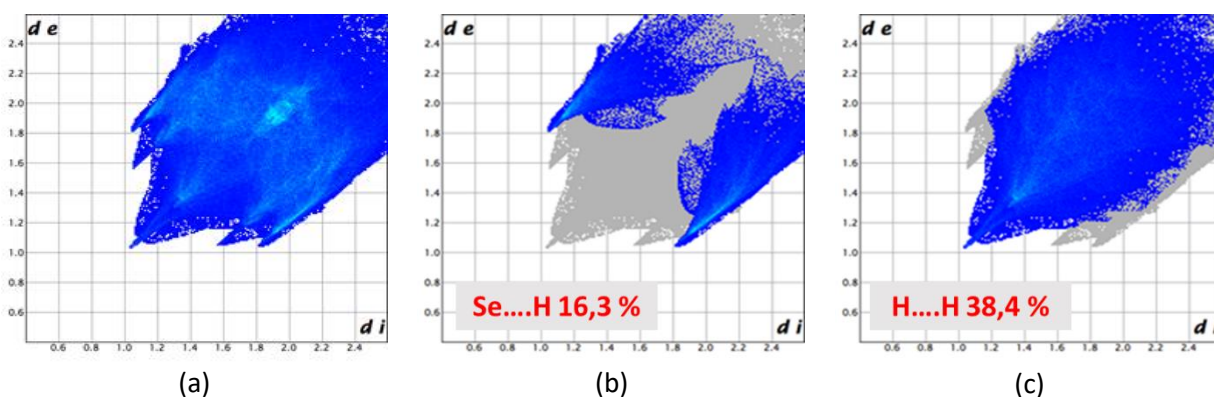


Figure V.10: « Fingerprints » du complexe  $[Fe(PM-PeA)_2(NCSe)_2]$  dans l’état HS, à 0,18 GPa, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X in situ sur monocristal, sous pression de (a) l’ensemble des interactions intermoléculaires, (b) des interactions Se...H et (c) des interactions H...H, dans l’empilement cristallin.

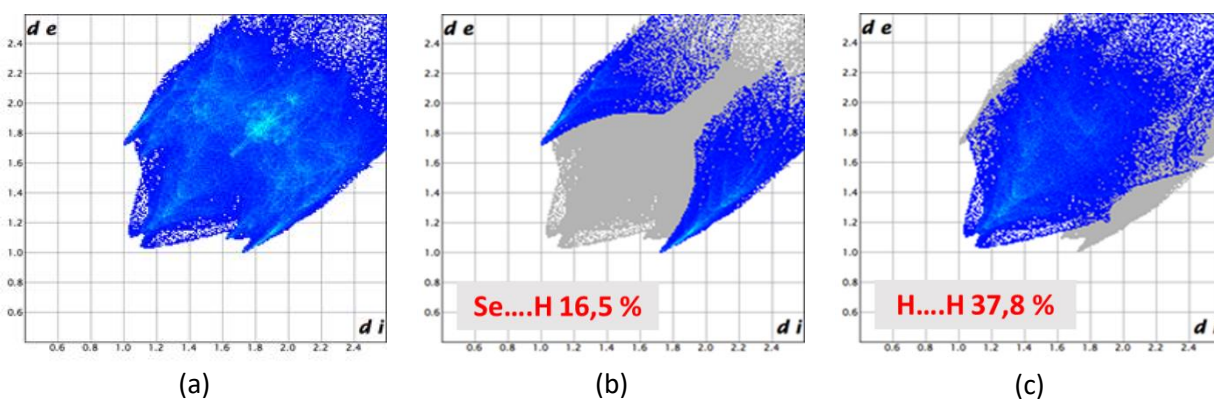


Figure V.11: « Fingerprints » du complexe  $[Fe(PM-PeA)_2(NCSe)_2]$  dans l’état BS, à 0,66 GPa, obtenus à partir de données de diffraction des rayons X in situ sur monocristal, sous pression de (a) l’ensemble des interactions intermoléculaires, (b) des interactions Se...H et (c) des interactions H...H, dans l’empilement cristallin.

La topologie des interactions intermoléculaires apparaît semblable dans les états HS et BS, sous pression. La proportion des interactions Se...H et H...H ne varie que très peu. **Néanmoins, les interactions intermoléculaires sont différentes (tableau V.7)**. Seules les interactions Se1...H9-C9, Se2...H25-C25 (HS) et Se1...H4-C4 (BS) ainsi que les interactions H11...H23 (HS) et H11...H2(BS) impliquent les mêmes atomes alors que les autres interactions intermoléculaires impliquent des atomes différents entre l’état HS et l’état BS. **Par ailleurs, comme pour la transition de spin thermo induite, la disparition de l’interaction intermoléculaire H...H est aussi observable lors de la transition de spin induite par la pression.**



Tableau V.7: Distances des interactions intermoléculaires en Å, présentes dans les deux états de spin, à pression ambiante et sous pression.

HS		BS		HS		BS	
T = 300 K, P = ambiante		T = 230 K, P = ambiante		T = 291 K, P = 0,18 GPa		T = 291 K, P = 0,66 GPa	
Se2...H25-C25	3,017	Se1...H9-C9	2,918	Se2...H25-C25	2,998	Se1...H9-C9	2,848
Se2...H5-C5	3,064	Se1...H7-C7	3,038	Se2...H5-C5	3,060	Se1...H7-C7	2,971
Se1...H9-C9	3,198	C1...H18-C18	2,884	Se1...H9-C9	3,190	Se1...H4-C4	3,031
C1...H33-C33	2,782	H11...H2	2,483	C1...H33-C33	2,760	C1...H18-C18	2,853
C36...C5	3,379(8)			C36...C5	3,370(1)	C16-C14	3,309(30)
H11...H23	2,354			H11...H23	2,336	H11...H2	2,355
				H18...H2	2,349		

D'après la **figure V.12**, nous constatons que les « fingerprints » réalisés à pression ambiante et sous pression présentent une allure générale identique. Ceci signifie que les interactions intermoléculaires sont très similaires. **L'application de pression n'a pas changé le réseau d'interactions intermoléculaires.** En outre, **les proportions des différentes interactions dans les structures cristallines déterminées sous pression sont très similaires à celles observées à pression ambiante.** En revanche, l'ensemble des interactions intermoléculaires est plus proche de l'origine sur les « fingerprints » sous pression. Les couples ( $d_e/d_i$ ) sont plus faibles et donc **les distances intermoléculaires sont plus courtes (tableau V.7).** Notons aussi que **de nouvelles interactions** comme l'interaction H18...H2 dans l'état HS et les interactions C16-C14 et Se1...H4 dans l'état BS **sont apparues du fait du rapprochement des molécules.**

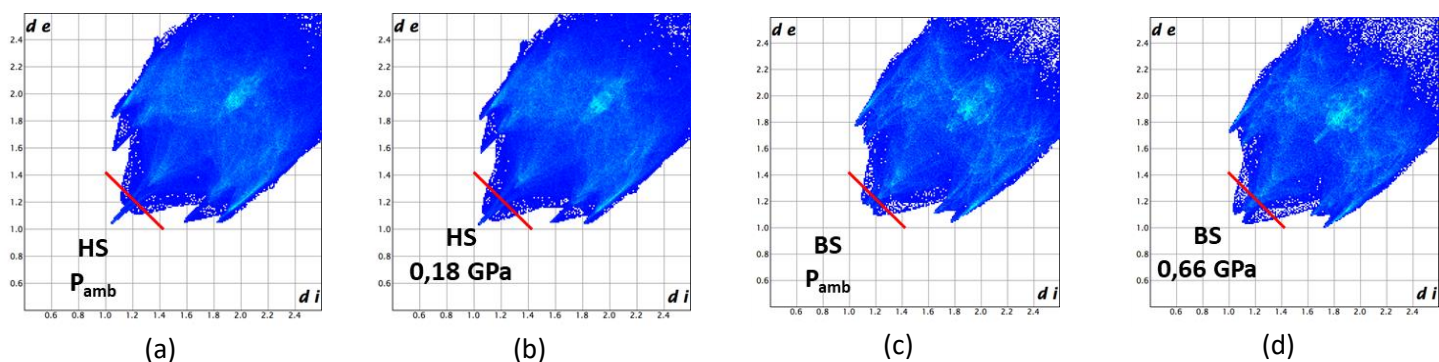


Figure V.12: (a) Surface d'Hirshfeld de la molécule HS à  $P_{amb}$ , (b) Surface d'Hirshfeld de la molécule HS à 0,18 GPa, (c) Surface d'Hirshfeld de la molécule BS à  $P_{amb}$ , (d) Surface d'Hirshfeld de la molécule HS à 0,66 GPa. Les traits rouges sont des repères permettant de visualiser le rapprochement des interactions intermoléculaires de l'origine.

L'application de pression n'a donc pas modifié la structure de la molécule ou la nature des interactions intermoléculaires mais a rapproché les molécules les unes des autres. Il s'agit uniquement d'un phénomène de contraction. Ce phénomène de contraction entraîne une diminution des espaces,

accessibles aux molécules de solvant dans la structure cristalline. La **figure V.13** montre les espaces libres dans la structure cristalline de l'état HS à pression ambiante. Le **tableau V.7** liste les volumes correspondant à ces espaces dans les états HS et BS, à pression ambiante et sous pression.

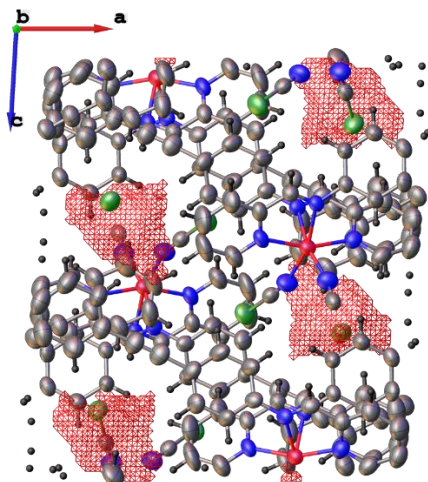


Figure V.13: Visualisation des espaces libres, sur la projection suivant la direction  $[101]$ , dans la structure cristalline de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS à pression ambiante.

Tableau V.7: Volume d'un espace accessible dans la structure cristalline de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans les deux états de spin, à pression ambiante et sous pression.

	HS	BS	HS	BS
	T = 300 K, P = ambiante	T = 230 K, P = ambiante	T = 291 K, P = 0,18 GPa	T = 291 K, P = 0,66 GPa
Volume maximal d'un espace accessible ( $\text{\AA}^3$ )	70,3	60,5	61,4	46,4

Le volume des espaces accessibles diminue entre l'état HS et l'état BS aussi bien à pression ambiante que sous pression. Ceci est dû à la contraction de la maille lors de la transition HS vers BS. La comparaison du volume des espaces accessibles, dans le même état de spin à pression ambiante et sous pression révèle une importante diminution. Sachant que pour un même état de spin, la structure moléculaire est peu impactée par la pression, la comparaison du volume des espaces accessibles montre bien que **la pression influe principalement sur l'empilement cristallin en rapprochant les molécules les unes des autres.**

### V-2-3 Conclusion partielle

Dans cette première partie de chapitre, nous avons étudié **la transition de spin induite par la pression pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$**  en diffraction des rayons X *in situ* sur monocristal, sous pression. **Cette transition se produit à relativement faible pression**, entre 0,2 et 0,5 GPa. Par ailleurs, **la transition de spin induite par la pression est associée à la même transition structurale** observée lors de la transition de spin thermo-induite, d'une phase monoclinique  $P2_1/c$ , HS à une phase orthorhombique Pccn, BS.

Les deux états de spin obtenus sous pression ont été caractérisés à différentes échelles physiques ; sphère de coordination, molécule et empilement cristallin. Ainsi, nous avons montré que **les caractéristiques structurales des deux états de spin à l'échelle de la sphère de coordination ne dépendent pas de la pression et sont liés uniquement à l'état de spin**. En effet, leurs valeurs ainsi que leur variation entre les deux états de spin sont comparables à ce qui a été observé pour la transition de spin thermo-induite. **Il en est de même pour les caractéristiques structurales à l'échelle moléculaire**. En effet, la comparaison des structures moléculaires dans un même état de spin à des pressions différentes a aussi montré que la pression n'a peu voire pas d'impact sur la molécule. Les changements, les plus importants dus à la pression se trouvent à l'échelle de l'empilement cristallin. **Les interactions intermoléculaires sont globalement de même nature que celles observées à pression ambiante si ce n'est qu'elles sont plus courtes**. Toutefois, le rapprochement des molécules a aussi donné lieu à **l'apparition de nouvelles interactions**. Cette expérience sur monocristal nous a donc permis d'effectuer **une étude, fine, multi-échelle, des propriétés structurales sous pression**.

### V-3- Poudre polycristalline sous pression

Il est difficile d'effectuer un suivi fin de la transition de spin induite par la pression, sur monocristal, notamment lorsque le composé étudié présente une transition structurale comme c'est le cas pour  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . En effet, sur monocristal, la phase indexée correspond à la phase majoritaire. Par ailleurs, la transition structurale a tendance à endommager les cristaux compliquant ainsi l'étude par diffraction des rayons X sur monocristal. Aussi, comme il a été montré dans le chapitre III, l'étude par diffraction sur poudre permet des comparaisons avec d'autres techniques de mesure comme les mesures magnétiques ou encore la calorimétrie. **La diffraction des rayons X *in situ* sur poudre, sous pression apparaît donc plus appropriée pour effectuer un suivi de la transition de spin induite par la pression**. Ce sera aussi l'occasion d'extraire **les modules d'élasticité**. Par ailleurs, la diffraction sur poudre apporte potentiellement des données à l'échelle microstructurale, un aspect qui est, à ce jour, presque inexploré

dans les matériaux à transition de spin. D'une part, nous savons que les propriétés microstructurales ont un impact sur les caractéristiques de transition de spin<sup>[44–48]</sup>. D'autre part, il est suspecté, mais pas encore observé, que **la transition de spin sous pression puisse affecter fortement les échantillons à l'échelle microstructurale**<sup>[49]</sup>.

### V-3-1 Description du protocole expérimental et de la méthode d'affinement

#### V-3-1-1 Présentation de la cellule haute pression

Le petit volume d'échantillon disponible dans une cellule à enclume de diamant nécessite des faisceaux à haut flux. Les expériences présentées ci-après ont été réalisées au synchrotron SOLEIL, sur la ligne Psiché, en collaboration avec Jean-Paul Itié dans le cadre du proposal n°20160869.

L'expérience *in situ* de diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée avec une cellule de pression ayant une géométrie en transmission. Il s'agit d'une cellule à membrane avec un design de type Chervin et une ouverture de  $100^\circ$ <sup>[50]</sup>. Les diamants de cette cellule ont un culot de  $800\ \mu\text{m}$ . Le joint est fait d'un alliage en Cu-Be, un alliage mou, bien adapté aux faibles pressions. L'épaisseur du joint est de  $200\ \mu\text{m}$  et la cavité a un diamètre de  $400\ \mu\text{m}$  pour une hauteur de  $50 - 80\ \mu\text{m}$ . Une longueur d'onde proche de celle de l'argent a été utilisée ( $\lambda = 0,4859\ \text{\AA}$ ). Pour cette expérience, l'augmentation de la pression a pu être finement contrôlée à l'aide d'une membrane avec une pression d'hélium. Ainsi, une soixantaine de mesures à différentes pressions a pu être enregistrée. Le montage de la cellule est montré sur la **figure V.14**. Les critères énoncés en première partie de ce chapitre, pour le choix du fluide transmetteur de pression et du témoin de pression sont toujours valables. Dans cette expérience, l'huile de silicone<sup>[31]</sup> a été choisie comme fluide transmetteur de pression et le NaCl comme témoin de pression.

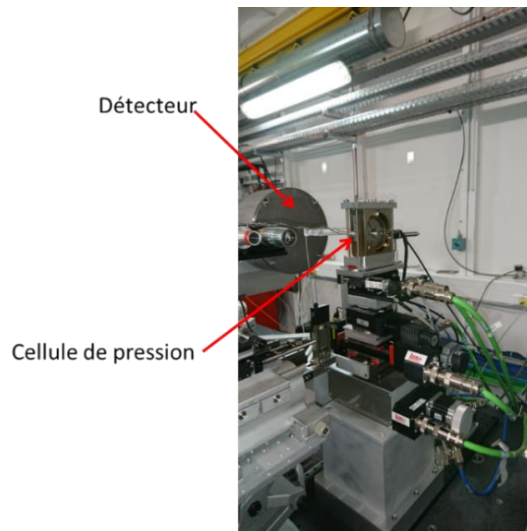


Figure V.14: Photo de la cellule de pression montée sur la ligne Psiché au synchrotron SOLEIL.

L'utilisation d'un détecteur 2D est nécessaire. En effet, la quantité de poudre dans la cellule étant très faible, l'utilisation d'un détecteur 2D permet d'intégrer l'ensemble du cône de diffraction afin de limiter les effets d'orientations de grains et ainsi d'avoir une mesure plus juste des intensités diffractées. La calibration a été faite en utilisant un standard  $\text{CeO}_2$  et le logiciel fit2D<sup>[51]</sup> pour affiner la position du détecteur, la position du centre faisceau de rayons X et l'angle d'inclinaison du détecteur. Ces paramètres ont été utilisés pour créer un fichier de calibration et ensuite extraire les diffractogrammes de poudre avec le logiciel Dioptas<sup>[52]</sup>. La **figure V.15** montre un exemple d'image de diffraction obtenue suivie du diffractogramme de poudre extrait après intégration. Sur ce diffractogramme, nous retrouvons le pic (110) caractéristique de la phase HS ainsi que les pics (200) et (220) provenant du NaCl. Le bruit de fond est assez important avec des bosses de diffusion provenant principalement de l'huile de silicone.

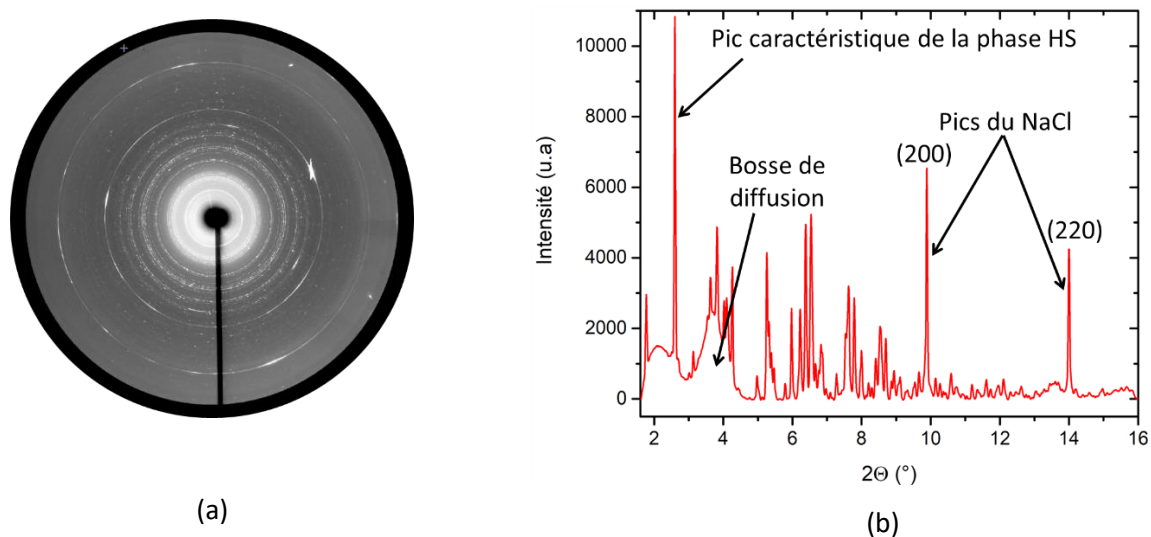


Figure V.15: (a) Image de diffraction issue d'une collecte en cellule de pression avec un détecteur 2D, (b) diffractogramme de poudre de la phase HS obtenu après intégration de l'image (a).

Au cours de cette expérience, cinquante-trois diffractogrammes de poudre ont été enregistrés dans un intervalle de pression allant de 0,013 GPa à 0,9 GPa. Pour chaque diffractogramme, la pression a été déterminée à partir de la position des pics de Bragg (200) et (220) de NaCl. Le volume de la maille a été évalué et la pression a été estimée en utilisant l'équation d'état de NaCl, comme expliqué dans la première partie de ce chapitre. L'utilisation d'une cellule pour laquelle la pression est transmise par une membrane gonflée avec une pression d'hélium ainsi que de NaCl comme témoin de pression a permis d'atteindre une précision de 0,01 GPa et des pas de pression très faibles. Une telle précision, probablement unique pour une cellule à enclumes de diamant, est visible sur le déplacement du pic de Bragg (200) de NaCl (**figure V.16**). Cette précision est indispensable compte-tenu de l'intervalle de pression étudié, [0 – 0,1 GPa].

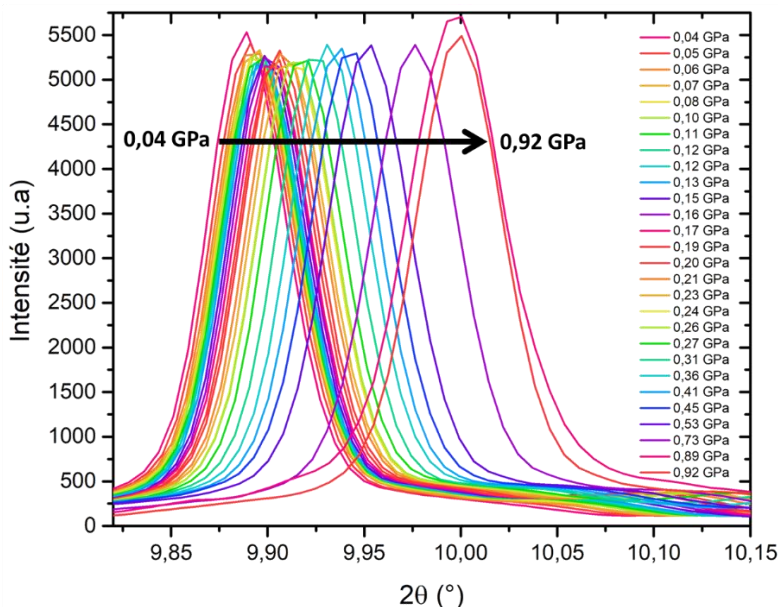


Figure V.16: Déplacement du pic (200) de NaCl avec l'augmentation de la pression.

#### V-3-1-2 Méthode d'affinement Rietveld

Les affinements Rietveld des cinquante-trois diffractogrammes ont été effectués avec le logiciel Jana 2006<sup>[53]</sup>. Il a été démontré avec les structures cristallines sous pression que la structure moléculaire dans les deux états de spin, n'est pas impactée par l'application de pression et reste identique à celle déterminée à pression ambiante. Les affinements Rietveld ont donc été faits à partir des structures cristallines dans l'état HS et BS déterminées à pression ambiante. Ceci signifie que les positions atomiques n'ont pas été affinées. Les paramètres de maille des deux phases ainsi que le facteur d'échelle ont été affinés.

Du fait de la diffusion du milieu transmetteur de pression, le bruit de fond est très irrégulier et présente deux bosses de diffusion assez importantes. Afin de modéliser ces bosses, un bruit de fond manuel a été utilisé. Ce dernier a été associé à un polynôme de Chebyshev à cinq coefficients pour modéliser l'ensemble du bruit de fond sur tout le diffractogramme.

Enfin, l'affinement du profil des raies a été réalisé en utilisant une équation de type Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt<sup>[54]</sup> pour modéliser le profil des raies. Ce dernier est particulièrement délicat en raison de la convolution des caractéristiques microstructurales de l'échantillon avec des effets instrumentaux dus à la cellule de pression. Les contributions instrumentales à l'élargissement des pics de Bragg ont donc été déterminées auparavant à l'aide de l'échantillon de référence, CeO<sub>2</sub>, en considérant qu'il ne contribuait pas, ou peu, à l'élargissement des pics de Bragg. Les profils de raies des phases HS et BS ont été contraints à être identiques. L'importance du bruit de fond n'a pas permis un affinement du

taux de microdéformations, seul le paramètre correspondant à l'élargissement dû aux tailles des domaines cohérents a été affiné.

Les paramètres de maille obtenus lors de l'affinement d'un diffractogramme enregistré dans la cellule juste fermée, sans application de la pression, sur la ligne Psiché sont identiques aux paramètres de maille obtenus lors de l'affinement d'un diffractogramme enregistré dans les conditions classiques, sur un diffractomètre de laboratoire. De même, les tailles de domaines cohérents affinées pour les deux diffractogrammes sont semblables (*figure V.16* et *tableau V.8*). Nous pouvons donc raisonnablement affirmer que la stratégie d'affinement détaillée ci-dessus est correcte.

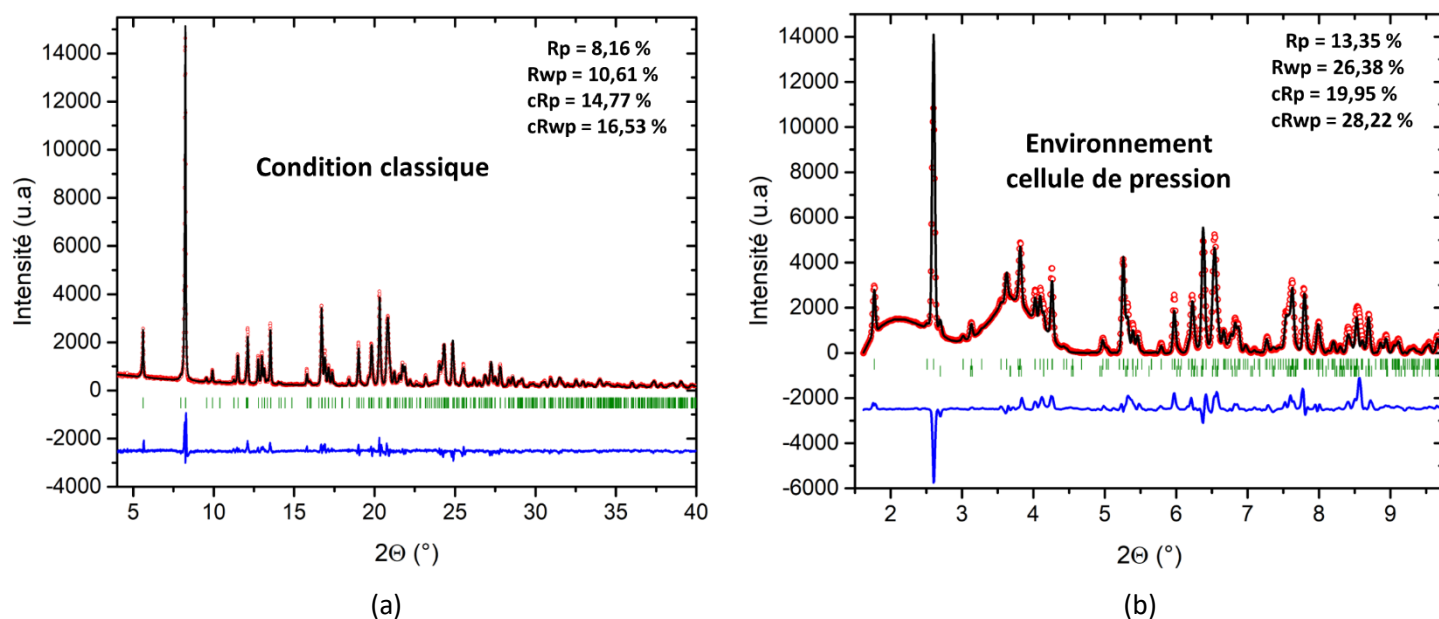


Figure V.16: Diffractogrammes expérimentaux (cercles rouges), calculés (ligne noire) et différence (ligne bleue) pour le complexe  $[Fe(PM-PeA)_2(NCSe)_2]$  pour un enregistrement (a) dans les conditions classiques et (b) dans une cellule de pression, fermée, sans mise sous pression, avec en trait verts les positions des pics de Bragg.

Tableau V.8: Paramètres de mailles et tailles de domaines cohérents obtenus à partir d'un diffractogramme enregistré dans des conditions classiques et d'un diffractogramme enregistré dans un environnement en cellule de pression.

	$T_{amb}, P_{amb}$	$T_{amb}, P_{amb}$
	Conditions classiques	Environnement cellule de pression
<b>a (Å)</b>	15,743 (2)	15,735 (8)
<b>b(Å)</b>	14,641 (1)	14,623 (6)
<b>c (Å)</b>	17,042 (2)	17,044 (8)
<b><math>\beta</math>(°)</b>	93,542 (9)	93,543 (48)
<b>Taille des cristallites (nm)</b>	$170 \pm 8$	$217 \pm 7$

## V-3-2 Exploitation des données

## V-3-2-1 Visualisation de la transition de spin

L'évolution des pics de Bragg caractéristiques des phases HS et BS en fonction de la pression permet de visualiser la transition de spin induite par la pression (*figure V.17*). L'intensité du pic de Bragg (110) de la phase HS (à gauche) diminue avec l'augmentation de pression alors que celle du pic de Bragg (110) de la phase BS (à droite) augmente. Ainsi, il est intéressant de constater que **le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  s'avère un témoin de pression plus fin, plus précis que NaCl**. L'évolution de l'intensité nous donne une observation directe du taux de conversion à chaque pression.

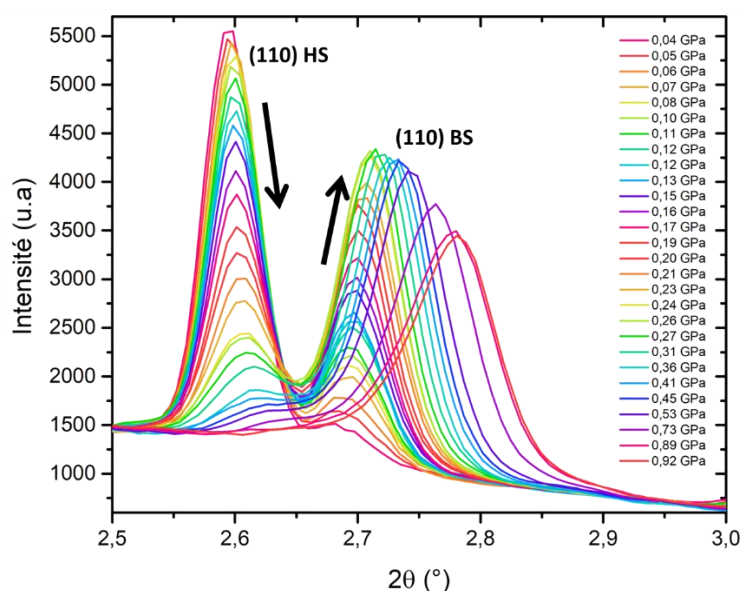


Figure V.17: Evolution de l'intensité des pics de Bragg (110) de la phase HS (pic à  $2\theta \approx 2,6^\circ$ ) et de la phase BS (pic à  $2\theta > 2,7^\circ$ ) avec l'augmentation de la pression à température ambiante.

Un affinement Rietveld a été effectué pour chaque pression enregistrée, quarante-quatre en montée de pression et neuf en descente de pression. Les critères de qualité de chacun des affinements sont donnés en **annexe 9**. Ces affinements ont non seulement permis la détermination des paramètres de maille et du volume de chaque phase, comme discuté ci-après mais aussi celle du ratio des phases HS et BS, à chaque pression. **La transition de spin induite par la pression a donc pu être suivie et la courbe représentant le taux HS en fonction de la pression a pu être reproduite (*figure V.18*), par une sonde cristallographique**. L'évolution progressive et monotone du taux affiné HS/BS confirme la pertinence des affinements Rietveld.



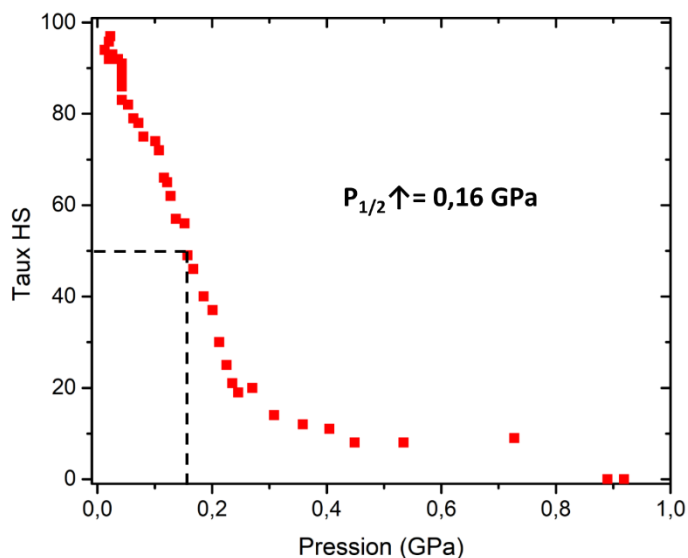


Figure V.18: Dépendance du taux HS en fonction de la pression, à température ambiante, déduite des affinements de Rietveld des quarante-quatre diffractogrammes enregistrés *in situ*, sous pression.

La pression de transition, notée  $P_{1/2}$ , est définie comme la pression où le taux HS/BS est égal à 50 %, par analogie au  $T_{1/2}$  habituellement utilisé. Nous pouvons donc aussi définir un  $P_{1/2}\uparrow$  et un  $P_{1/2}\downarrow$  correspondant, respectivement, aux pressions de transition en augmentant et en diminuant la pression. **Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , la pression de transition  $P_{1/2}\uparrow$  est estimée à 0,16 GPa à température ambiante.** Cette pression est relativement faible comparée aux pressions de transition de phase en général, mais assez comparable aux faibles pressions de transition des composés à transition de spin, connues à ce jour. Notons aussi que cette pression de transition est inférieure à celle déduite de l'étude sur monocristal ( $0,18 < P_{1/2}\uparrow < 0,66$ ).

#### V-3-2-2 Module d'élasticité et contraction anisotrope

La diffraction des rayons X, *in situ*, sur poudre à pression variable permet un affinement indépendant des deux formes HS et BS par un affinement Rietveld multi-phase basé sur les structures cristallines HS et BS. L'ensemble des paramètres (paramètres de maille, taux de chaque phase, paramètres microstructuraux...) de chacune des phases peut être affiné indépendamment, même pour les pressions où l'une est majoritaire par rapport à l'autre. Ceci est quasiment impossible par l'étude d'un monocristal.

Au cours de cette expérience, nous avons déterminé **l'évolution des paramètres de maille et du volume de la phase HS et de la phase BS sur tout leur domaine d'existence en pression**. Il en résulte que la dépendance en pression de ces paramètres a été estimée également dans **l'intervalle de pression**

où il y a coexistence des deux phases. Dans le cas présent, il a été possible de déterminer en parallèle, les paramètres structuraux de la phase HS sur l'intervalle [0 - ~ 0,75 GPa] et les paramètres structuraux de la phase BS sur l'intervalle [0,06 - 0,92 GPa] (**figure V.20, tableau V.10 et figure V.19.b**). Toutefois, la fraction de phase HS apparaît très faible sur l'intervalle [0,36 - 0,75 GPa] conduisant à des paramètres peu précis. L'étude de la phase HS est donc focalisée sur l'intervalle de pression où la présence est significative, à savoir [0 - 0,36 GPa].

Ainsi, contrairement aux expériences de diffraction sur monocristal où les paramètres de maille et le volume obtenus à une pression donnée sont une moyenne des valeurs HS et BS dans l'échantillon ou correspondent à la seule phase majoritaire<sup>[55]</sup> (**figure V.19.a**), ici, il est possible d'extraire indépendamment les paramètres et volumes de maille HS et BS. **Un tel résultat offre une description claire de la transition de spin induite par la pression et une description valable des phases HS et BS sur toute la plage de pression.**

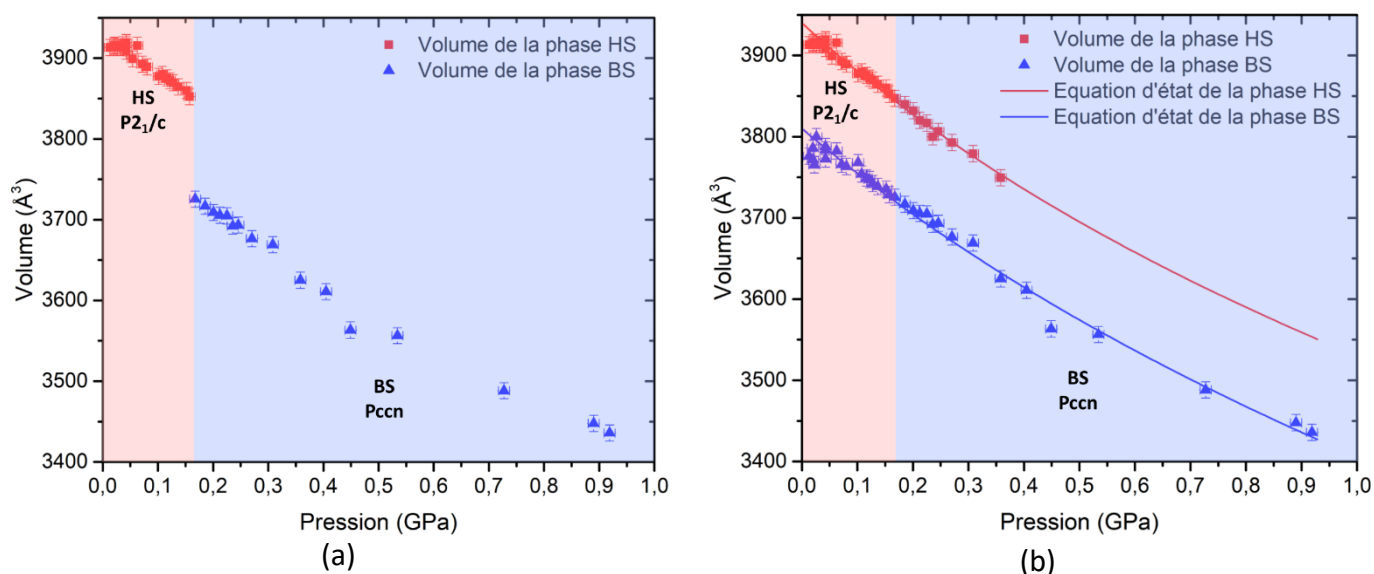


Figure V.19: Représentation (a) standard de la dépendance en pression des volumes de maille HS et BS obtenus à partir de l'affinement global des intensités de Bragg conduisant à deux domaines distincts d'existence des phases HS et BS (b) innovante de la dépendance en pression du volume des mailles HS et BS obtenus à partir des affinements indépendants mais concomitants des phases HS et BS. La zone rouge, respectivement bleue, représente la plage de pression où HS, respectivement BS, est la phase majoritaire. Les courbes rouge et bleue représentent l'équation d'état de la phase HS, respectivement BS, calculée avec un modèle de Birch-Murnaghan au troisième ordre.

De nombreuses informations peuvent être extraites de ces schémas. Premièrement, la phase BS est observée très tôt dans l'expérience tandis que la phase HS est observée sur un large intervalle de pression. Par conséquent, **le domaine de bistabilité en pression du  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  est important, [0,06 - 0,36 GPa]**. Deuxièmement, la variation des paramètres de maille correspond à une vraie dépendance en pression des paramètres de maille des phases HS et BS. **De ce fait la variation**

**indépendante des volumes de maille de chaque phase permet d'extraire le module de d'élasticité des phases HS et BS, en excluant l'effet dû à la transition de spin.**

Le **module d'élasticité**, défini comme  $K = -V \frac{\partial P}{\partial V}$ , représente l'inverse de la compressibilité d'un solide et mesure sa résistance à la compression. Ainsi, plus sa valeur est faible, plus la compressibilité est élevée et donc plus l'échantillon est facilement déformable. Le module d'élasticité est obtenu en modélisant la dépendance en pression du volume de maille par **une équation d'état de Birch-Murnaghan** de troisième ordre en utilisant EOS-FIT<sup>[56,57]</sup>. Les paramètres de l'équation sont le volume à pression ambiante,  $V_0$ , le module d'élasticité,  $K$  et la dérivée du module d'élasticité  $K'$ . Dans notre cas, compte-tenu de l'intervalle de pression étroit, étudié, [0- 0,1 GPa], l'affinement peut facilement diverger. Les valeurs de  $V_0$  de chaque phase étant connus, ceux-ci ont donc été fixés de manière à ce que seuls les paramètres  $K$  et  $K'$  restent à affiner dans l'équation de Birch-Murnaghan. Les valeurs obtenues sont donc fiables car l'affinement des données Volume vs Pression n'est pas sur-paramétré. Les équations d'état des phases HS et BS sont représentées sur la **figure V.19.b** et les valeurs des paramètres  $V_0$ ,  $K$  et  $K'$  sont résumées dans le **tableau V.9**.

*Tableau V.9: Paramètres  $V_0$ ,  $K$  et  $K'$  des équations d'état des phases HS et BS, à température ambiante.*

	HS	BS
$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	3940	3810
$K$ (GPa)	6,2 (5)	6,6 (3)
$K'$ (GPa)	7 (5)	5 (1)

Le module d'élasticité de la phase HS et de la phase BS est de 6,2 GPa et de 6,6 GPa, respectivement. Les valeurs obtenues ici sont comparables à celles rapportées dans la littérature pour les matériaux moléculaires<sup>[58-60]</sup>. Cependant, les valeurs de la littérature peuvent être discutées car elles sont basées sur des données correspondant à une moyenne des volumes des deux phases. La force de l'expérience présentée ici est que **les variations des volumes HS et BS en fonction de la pression sont déterminées indépendamment** dans le même intervalle de pression. **Les équations d'état données ici ont donc une réelle signification physique** par rapport à celles rapportées dans la littérature où la variation de volume implique à la fois les effets de la pression et les effets de la transition de spin.

**Ce résultat constitue une véritable avancée dans l'analyse du phénomène de transition de spin.** La proximité des modules d'élasticité des deux phases révèle que **les phases HS et BS ont une compressibilité similaire**, comme le montre également le parallélisme de la dépendance en pression des volumes de maille. Il a été montré dans la première partie de ce chapitre que les interactions intermoléculaires sont similaires entre les états HS et BS. Il n'est donc pas étonnant que les

compressibilités soient semblables entre les deux phases. La phase HS semble légèrement plus compressible que la phase BS. Ceci est attendu car la phase BS ayant une densité plus élevée, nous nous attendons à ce que son module d'élasticité soit plus élevé que celui de la phase HS. Le module d'élasticité n'est donc pas un paramètre adapté pour différencier les phases HS et BS dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Le module d'élasticité représente une compression isotrope alors que dans les matériaux moléculaires tout particulièrement, les modifications induites par la pression peuvent fortement dépendre des directions cristallographiques. De plus, le phénomène de transition de spin est connu pour être lui-même fortement anisotrope<sup>[55]</sup>. Le **tableau V.10** suivant résume les contractions des paramètres de maille sur l'intervalle [0 – 0,36 GPa] pour la phase HS et sur l'intervalle [0,06 - 0,92 GPa] pour la phase BS.

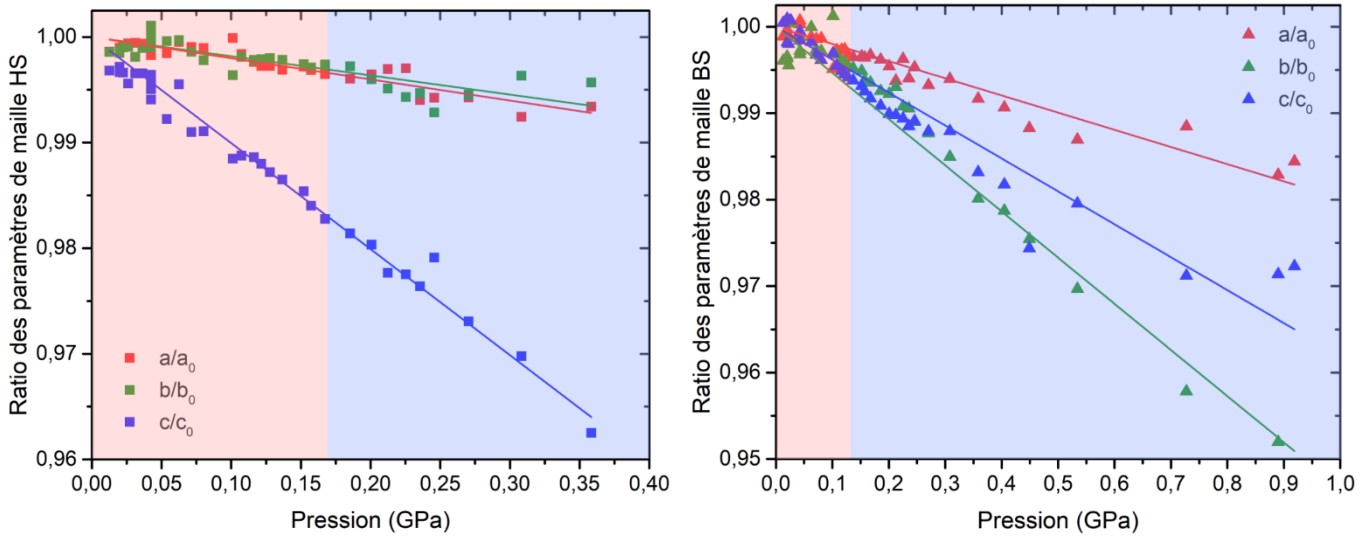


Figure V.20: Variation relative des paramètres normalisés de maille de la phase HS (gauche) et de la phase BS (droite), sur les intervalles d'existence en pression de chaque phase où  $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$  sont les valeurs estimées des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  à pression ambiante. La zone rouge, respectivement bleue, représente la plage de pression où HS, respectivement BS, est la phase majoritaire.

Tableau V.10: Variation relative des paramètres de maille des phases HS et BS sur leur domaine d'existence.

	$\Delta a/a\Delta P$	$\Delta b/b\Delta P$	$\Delta c/c\Delta P$
<b>HS</b>	-0,020 GPa <sup>-1</sup>	-0,018 GPa <sup>-1</sup>	-0,10 GPa <sup>-1</sup>
<b>BS</b>	-0,020 GPa <sup>-1</sup>	-0,053 GPa <sup>-1</sup>	-0,038 GPa <sup>-1</sup>

Ainsi, **la contraction de la maille dans la phase HS est fortement anisotrope**, indépendamment de la transition de spin<sup>[61]</sup>. **La contraction de la maille dans la phase BS semble un peu plus isotrope**. Par conséquent, alors que la dépendance des volumes en pression, semble similaire pour les deux états, un examen attentif des paramètres de maille révèle des différences significatives dans les comportements en

pression des phases HS et BS. Afin de visualiser la contraction anisotrope des deux phases, le logiciel PASCAL<sup>[62]</sup> a été utilisé pour calculer les tenseurs de compressibilités des phases HS et BS (**figure V.21**). Le **tableau V.11** résume les paramètres diagonaux,  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  des tenseurs des phases HS et BS, qui représentent les directions de compressibilité.

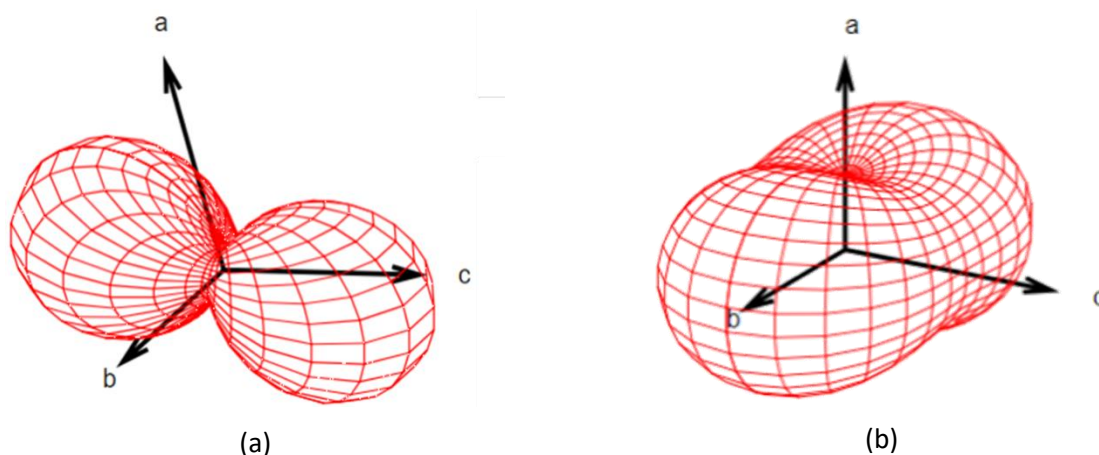


Figure V.21: Représentation du tenseur de compressibilité de la phase (a) HS et (b) BS sur leur domaine d'existence respectif, à température ambiante. NB : Les directions a, b et c correspondent à la même orientation de la molécule dans la maille.

Tableau V.11: Tenseur de compressibilité des phases HS et BS ainsi que les directions cristallographiques associées.

	$X_1$ (TPa <sup>-1</sup> )	$X_2$ (TPa <sup>-1</sup> )	$X_3$ (TPa <sup>-1</sup> )
<b>HS</b>	102 $0,961 \vec{c} - 0,277 \vec{a}$	18 $\vec{b}$	11 $0,958\vec{a} + 0,286\vec{c}$
<b>BS</b>	58 $\vec{b}$	35 $\vec{c}$	19 $\vec{a}$

La compressibilité des phases HS et BS est similaire bien que légèrement plus isotrope dans la phase BS. La phase BS étant orthorhombique, les directions de compressibilités sont directement les axes cristallographiques. La phase HS étant monoclinique, ces directions correspondent à des combinaisons linéaires des axes cristallographiques bien que très proches de ces derniers, l'angle  $\beta$  étant proche de 90°.

**Les directions compressibles sont différentes dans les deux états de spin. Dans l'état HS, l'axe le plus compressible est proche de la direction c alors qu'il s'agit de l'axe b dans la phase BS.** Ces directions sont à relier à l'empilement cristallin et donc aux interactions intermoléculaires. **Dans la phase HS, la direction (001) correspond à la direction de propagation l'interaction H...H (figure V.22).** Ceci pourrait expliquer la diminution de la distance de l'interaction intermoléculaire H11...H23 entre la pression ambiante et 0,18 GPa (**tableau V.7**). Habituellement, les directions les plus compressibles sont celles avec le moins d'interactions intermoléculaires et/ou celles qui sont les plus faibles. Néanmoins, les interactions

intermoléculaires présentes dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  sont toutes des interactions dites « faibles ». Des calculs sur les énergies associées aux interactions intermoléculaires sont en cours, en collaboration avec l'équipe de Simon Parsons à Edimbourg. Ceci pourrait nous apporter des informations sur les intensités et contributions répulsive, attractive, électrostatique... de ces interactions intermoléculaires et apporter un éclairage sur le comportement anisotrope en compression différent pour la phase HS et BS.

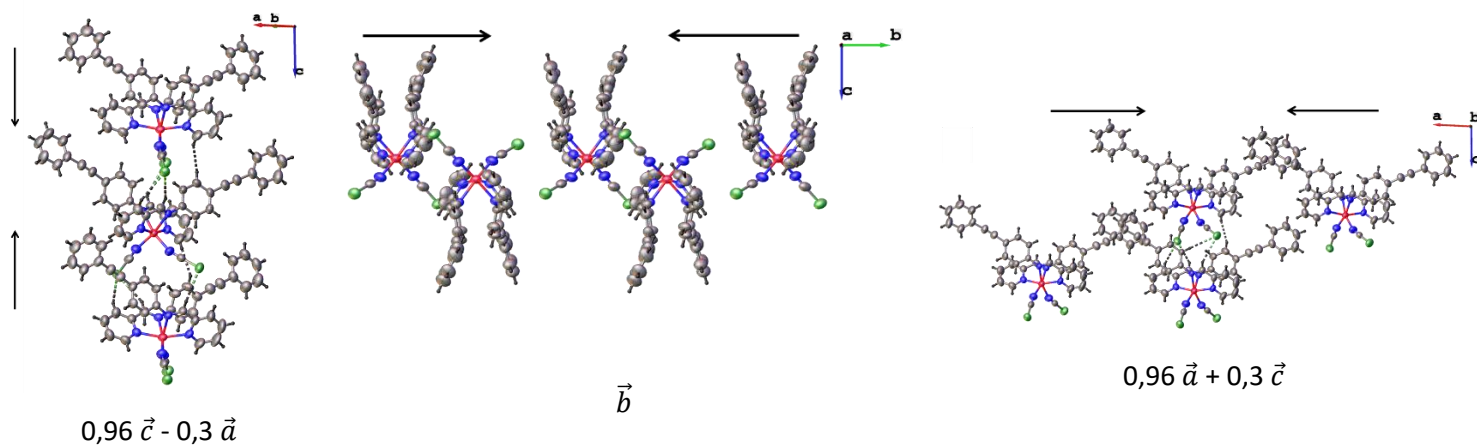


Figure V.22: Visualisation des directions du tenseur de compressibilité dans l'empilement cristallin de la phase HS, par ordre croissant de gauche à droite.

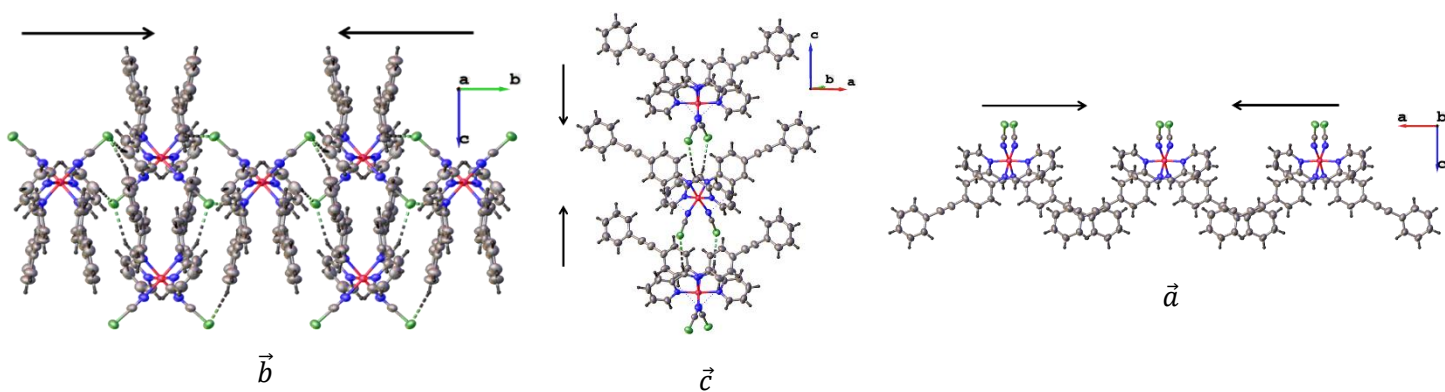


Figure V.23: Visualisation des directions du tenseur de compressibilité dans l'empilement cristallin de la phase BS, par ordre croissant de gauche à droite.

## V-3-2-3 Piezo-hystérèse

La réversibilité de la transition, d'autant plus lorsqu'il y a une hystérèse, est une caractéristique importante pour le phénomène de conversion de spin. Du fait de l'inertie de la cellule de pression, la descente en pression est plus difficile à réaliser en conservant de faibles variations. Néanmoins, au cours de l'expérience, il a été possible d'enregistrer neuf diffractogrammes et d'évaluer l'effet de la diminution de la pression sur la transition BS vers HS. En diminuant la pression, le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  reste entièrement dans l'état BS jusqu'à 0,01 GPa. La transition de BS à HS se produit uniquement lorsque la pression tombe en dessous de 0,01 GPa. Après l'ouverture de la cellule et retour aux conditions ambiantes, la conversion n'est que de 12 % de HS (*figure V.24*).

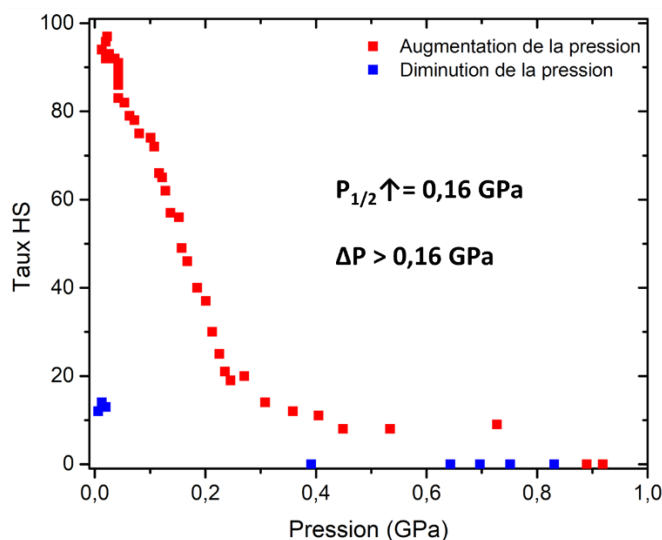


Figure V.24 : Dépendance du taux HS en fonction de la pression, en augmentation en rouge et en diminution en bleu, à température ambiante, déduite des affinements de Rietveld.

**La transition de spin induite par la pression n'est donc que partiellement réversible pour  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .** D'après les propriétés magnétiques enregistrées à pression ambiante, il semble cohérent que la conversion de BS en HS reste faible à température ambiante. Néanmoins, l'hystérèse étant centrée à 286 K et sa largeur étant de 41 K, le taux de conversion, après retour aux conditions ambiantes devrait être autour de 25 %. Le taux mesuré expérimentalement est donc anormalement faible. **Une piezo-hystérèse, à température ambiante, est clairement mise en évidence. Cette dernière est au moins de 0,16 GPa.** A ce jour, seul un nombre restreint de composés de polymères de coordination présentant une piezo-hystérèse ont été rapportés dans la littérature parmi eux, seuls deux composés ont une largeur de piezo-hystérèse supérieure ou égale à 0,16 GPa<sup>[63-67]</sup>. **Le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  est donc le**

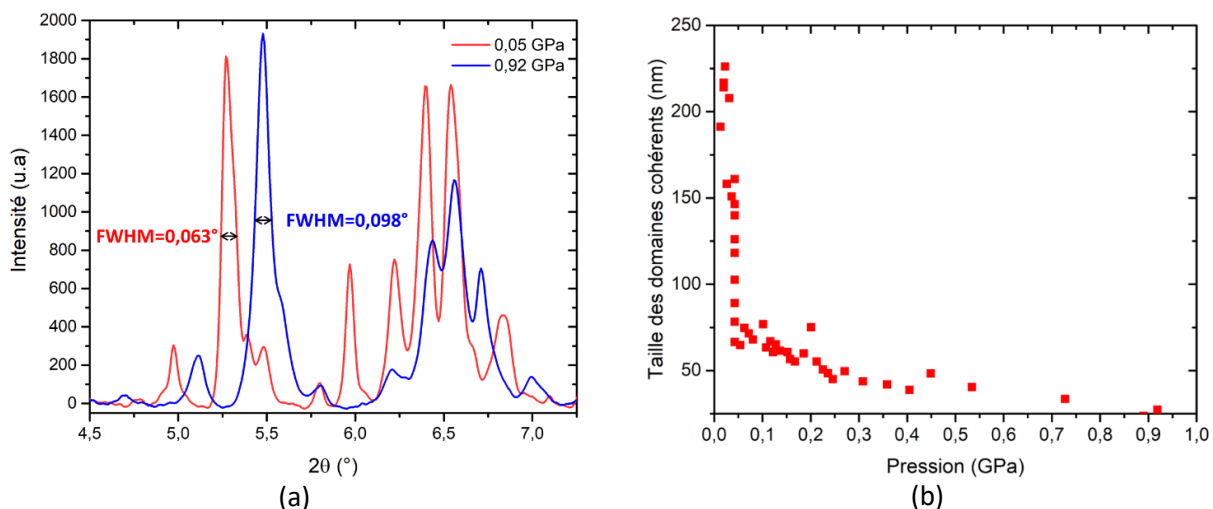
**premier composé moléculaire discret présentant une piezo-hystérèse. Il est d'autant plus remarquable que la piezo-hystérèse observée fait partie des plus larges reportées.**

Afin de recouvrer l'état entièrement HS, une pression « négative », inférieure à la pression ambiante (vide), devrait probablement être utilisée. **Dans le but de révéler entièrement la piezo-hystérèse, les investigations *in situ*, couplant pression et température apparaissent donc évidentes.** En effet à plus haute température, le composé devrait être converti totalement dans l'état HS après retour à pression ambiante.

#### V-3-2-4 Microstructure sous pression

Les caractéristiques microstructurales des poudres ont clairement été identifiées comme un facteur pouvant influencer sur les caractères de transition de spin<sup>[46]</sup>. A ce jour, aucune donnée microstructurale, sous pression n'a été obtenue. Cette expérience offre l'opportunité unique d'accéder à des données microstructurales sous pression.

La dépendance en pression des diffractogrammes de poudre du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , indique un élargissement des pics de Bragg avec l'augmentation de la pression (**figure V.25.a**). Ceci révèle une diminution de la taille des domaines cohérents et/ou une augmentation du taux de microdéformations. Après avoir évalué la contribution instrumentale à l'élargissement des pics de Bragg à l'aide de  $\text{CeO}_2$ , l'affinement du profil des raies, à chaque pression, avec la méthode Rietveld a abouti à la détermination de l'évolution de la taille des domaines cohérents en fonction de la pression (**figure V.25.b**).





**L'analyse microstructurale est dominée par une importante diminution de la taille des domaines cohérents avec l'augmentation de pression.** Cependant, après retour aux conditions ambiantes, l'élargissement des pics de Bragg revient à sa valeur initiale, alors que la transition de spin n'est pas complètement réversible. **Ceci signifie que l'élargissement des pics de Bragg avec la pression n'est probablement pas en relation avec la transition de spin.** L'explication la plus plausible vient des conditions expérimentales. Il est suspecté que l'huile de silicone, ici utilisée comme fluide transmetteur de pression, polymérise sous le faisceau de rayon X lorsqu'elle est sous pression. Cette polymérisation entraîne une non hydrostaticité et donc un élargissement des pics de Bragg<sup>[28,30,68]</sup> cachant ainsi les effets potentiels de la transition de spin à cette échelle physique.

Néanmoins, au-delà de ce problème expérimental, la détermination des propriétés microstructurales sous pression est validée par la comparaison aux conditions ambiantes (**tableau V.8**). En effet, la taille des domaines cohérents obtenue à partir du diffractogramme enregistré dans la cellule de pression, sans mise sous pression est comparable à celle obtenue à partir d'un diffractogramme enregistré sur un diffractomètre de laboratoire, affiné en paramètres fondamentaux, sur le même échantillon de poudre. **Sous condition de l'utilisation d'un autre fluide transmetteur de pression mieux adapté, le protocole expérimental mis en place ici, permettrait l'analyse à l'échelle microstructurale des poudres à transition de spin sous pression et même plus généralement des composés moléculaires.**

### V-3-3 Conclusion partielle

Dans cette deuxième partie de chapitre, nous avons une nouvelle fois montré l'utilité de la diffraction des rayons X sur poudre, ici *in situ*, sous pression. Lors de l'expérience décrite ici, **pionnière aussi bien dans le domaine de la transition de spin qu'en cristallographie**, nous avons mis en place un protocole expérimental ainsi qu'une méthode d'affinement nous permettant de **suivre, in situ, la transition de spin induite par la pression**, de manière très fine. Nous avons aussi mis en évidence **l'existence d'une piezo-hystérèse**, relativement large, à ce jour unique pour un composé moléculaire.

L'affinement indépendant des deux formes HS et BS par un affinement Rietveld multi-phase a permis d'extraire **les vraies dépendances des paramètres structuraux des deux phases**. Les variations indépendantes du volume de maille des phases HS et BS a permis de déterminer **les équations d'état de chacune des phases, avec une réelle signification physique**. Ainsi **les modules d'élasticité, représentant une variation isotrope**, ont pu être déterminés montrant que dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  ce paramètre n'est pas adapté pour différencier les deux états de spin. Pour autant, l'étude approfondie des paramètres de maille en fonction de la pression a démontré que **les variations**

**anisotropes des phases HS et BS sont différentes.** La détermination des tenseurs de compressibilité révèle ainsi **des directions de** plus grande compressibilité différentes dans les deux phases.

Enfin, l'analyse microstructurale a montré un élargissement des pics de Bragg pouvant être lié à une forte diminution de la taille des domaines cohérents en fonction de la pression. Cependant, cette diminution est sans doute à relier à la polymérisation du fluide transmetteur de pression qui entraîne un fort élargissement des pics de Bragg. Néanmoins, **le protocole expérimental mis en place ici, a montré la faisabilité de l'analyse microstructurale des poudres à transition de spin sous pression, à l'échelle.**

#### V-4- Couplage pression-température

Après avoir étudié la transition de spin induite par la pression à température ambiante, nous nous sommes intéressés **aux effets de la température** sur cette dernière. **Quels sont les effets de la température sur la pression de transition, sur le caractère de la transition de spin, sur la piezo-hystérèse ?** Il s'agit donc d'obtenir le même type d'information sous pression que précédemment mais à différentes températures afin d'établir le **diagramme de phase** du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . Des expériences de diffraction *in situ* des rayons X sur poudre **couplant variation de pression et de température** ont donc été réalisées.

##### V-4-1 Description du protocole expérimental

Les effets des variations concomitantes de la pression et de la température sur les solides à transition de spin sont peu connus. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  transite autour de la température ambiante, à plus basse température l'échantillon est donc déjà dans l'état BS. Comme la pression favorise l'état BS, aucune transition de spin induite par la pression ne peut être observée à basse température. L'étude couplant basse température et pression ne permet donc pas d'extraire les mêmes informations qu'à température ambiante. L'observation d'une transition de spin induite par la pression ne pouvant se faire qu'à partir d'un état HS<sup>[8]</sup> et donc dans notre cas au-dessus de la température ambiante, **le choix a été fait de travailler à des températures plus hautes que la température ambiante.**

Deux possibilités s'offrent à nous. La première est de se mettre à une pression fixe et varier la température, comme ce qui est fait pour les mesures magnétiques sous pression. Cependant, dans cette configuration, la pression n'est en réalité pas fixe, elle varie avec la température. Par conséquent, il est impossible de contrôler le couple pression/température. **La deuxième possibilité, celle choisie ici, est de fixer la température et de faire varier la pression. De cette manière le couple pression/température est parfaitement connu à chaque instant.**

Pour réaliser cette expérience, un four cylindrique a été placé autour de la cellule de pression, comme montré dans la **figure V.26**. Trois températures ont été explorées : 313 K, 333 K, et 353 K. La température a été mesurée sur la face extérieure du diamant à l'aide d'un thermocouple et vérifiée plusieurs fois au cours de l'expérience. Nous avons attendu la stabilisation de la température avant d'augmenter la pression.

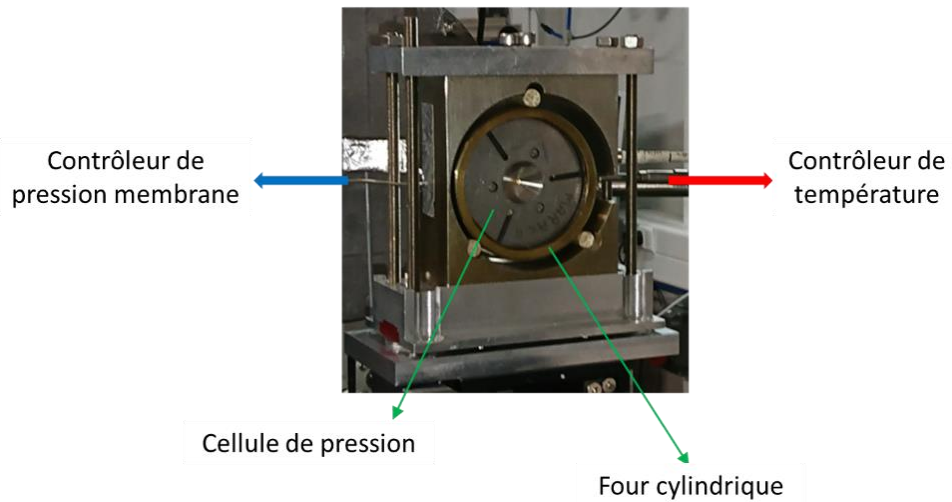


Figure V.26: Photographie du montage de la cellule de pression avec le four cylindrique.

#### V-4-2 Exploitation des données

##### V-4-2-1 Influence de la température sur la transition de spin induite par la pression

Les analyses décrites à température ambiante ont été effectuées, à nouveau, pour les trois températures : 313 K, 333 K et 353 K. Comme précédemment, **la transition de spin peut être suivie visuellement en regardant l'évolution des intensités des pics de Bragg caractéristiques de chacune des phases (figure V.27)**. Après les affinements Rietveld, les courbes de transition de spin déduites **du rapport HS/BS** ainsi que les pressions de transition,  $P_{1/2}$  ↑ ont été déterminées à chaque température (**figure V.27**).

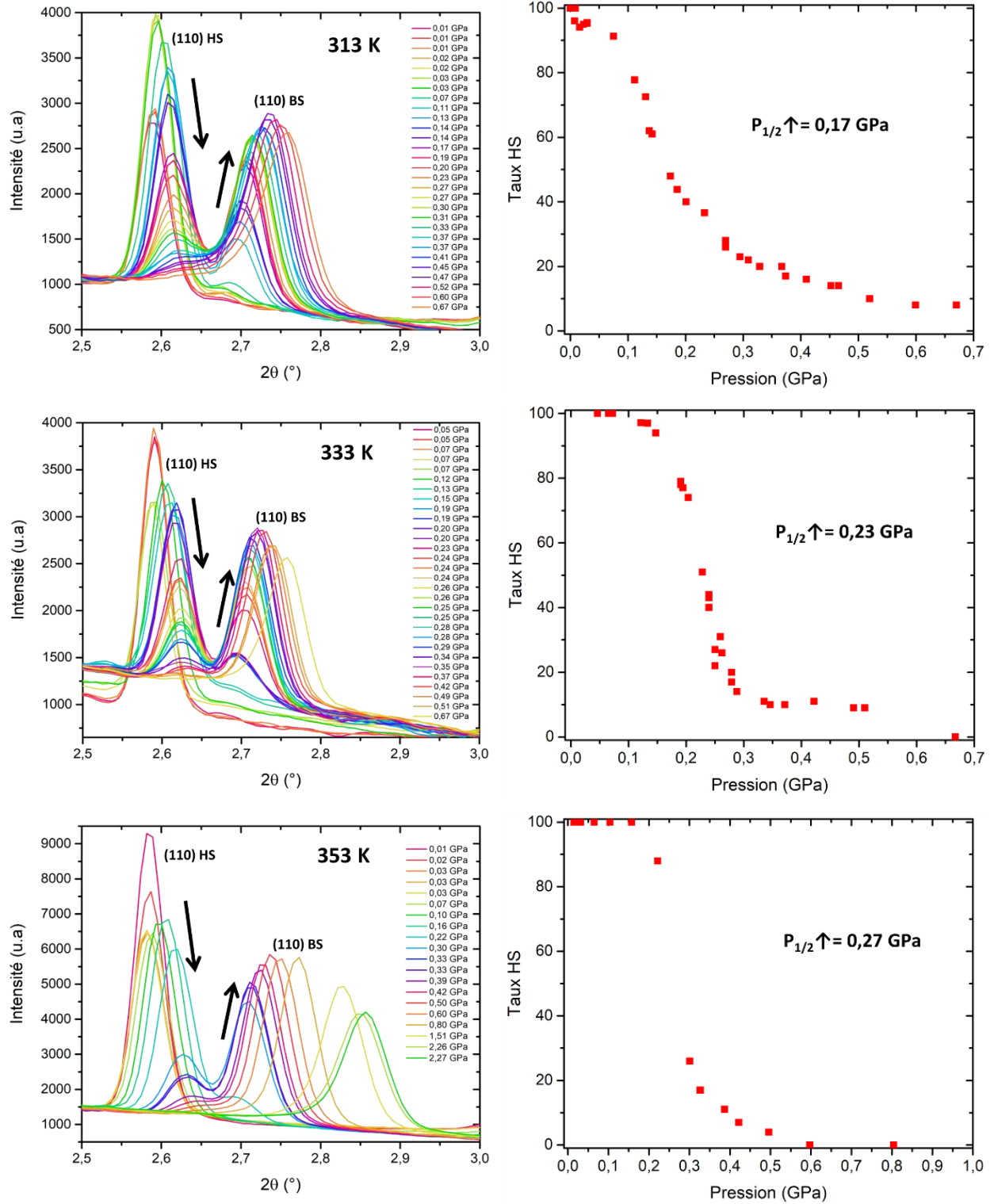


Figure V.27: Evolution de l'intensité des pics de Bragg (110) de la phase HS (pic à  $2\theta \approx 2,6^\circ$ ) et de la phase BS (pic à  $2\theta > 2,7^\circ$ ) (gauche) et dépendance du taux HS en fonction de la pression, déduite des affinements de Rietveld des diffractogrammes enregistrés in situ, sous pression (droite) à 313 K, 333 K et 353 K.

Les différentes pressions de transitions aux quatre températures étudiées, ambiante, 313 K, 333 K et 353 K peuvent être regroupées en un graphique montrant la dépendance en température de la pression de transition,  $P_{1/2} \uparrow$  (**figure V.28**).

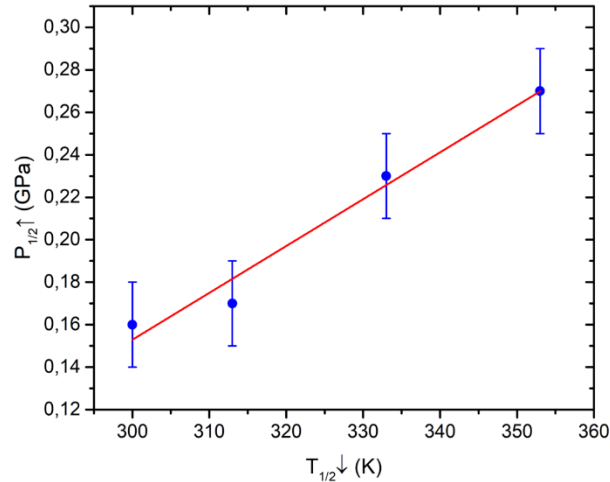


Figure V.28: Variation de la pression de transition,  $P_{1/2} \uparrow$ , en fonction de la température.

Le graphique présenté en **figure V.28** est riche d'informations. La première, et sûrement la plus importante, est que **la pression de transition,  $P_{1/2} \uparrow$ , augmente avec la température**. Cela semble cohérent étant donné qu'une température élevée stabilise l'état HS. La deuxième est que **la relation P vs T semble linéaire, ici avec une pente de  $(22,1 \pm 2,5) \cdot 10^{-4}$  GPa / K**. La valeur de la pente  $\frac{\partial P}{\partial T}$  est du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature bien que légèrement plus faible<sup>[63,67,69]</sup>. Cette relation linéaire était prédite par des considérations théoriques<sup>[14,60]</sup>, mais l'investigation *in situ* actuelle offre l'une des rares preuves expérimentales de ces relations pression-température dans les solides à transition de spin. **Une telle corrélation a pu être obtenue essentiellement parce que**, contrairement à ce qui est fait habituellement, **les expériences ont été effectuées à une température fixe et une pression variable**, conduisant à un couple de données P/T très fiable. De plus, il a été possible, ici aussi, **d'affiner indépendamment les phases HS et BS**. Au final, **une valeur de pression de transition,  $P_{1/2} \uparrow$  fiable**, a pu être obtenue.

Il apparaît clairement sur les courbes de transition de spin déterminées par une sonde cristallographique (**figure V.27**), que le caractère abrupt de la transition augmente avec la température. Le paramètre  $\Delta P_{60}$  représentant la différence entre  $P_{80}$  et  $P_{20}$ , correspondant à la pression pour laquelle l'échantillon est respectivement à 80 % et 20 % dans l'état HS, permet de mieux caractériser l'aspect

abrupt de la transition. Plus le  $\Delta P_{60}$  est petit, plus la transition est abrupte et inversement. Les valeurs du  $\Delta P_{60}$  aux quatre températures sont présentées dans le **tableau V.12**.

Tableau V.12: Les pressions caractéristiques  $P_{80}$ ,  $P_{20}$  et  $\Delta P_{60}$  à quatre températures différentes, dérivées des courbes de rapport HS induites par la pression.

	293 K	313 K	333 K	353 K
<b><math>P_{80}</math> (GPa)</b>	0,059	0,104	0,189	0,231
<b><math>P_{20}</math> (GPa)</b>	0,241	0,329	0,281	0,318
<b><math>\Delta P_{60}</math> (GPa)</b>	0,182	0,225	0,092	0,087

L'évolution des  $\Delta P_{60}$  montre clairement que la transition de spin induite par la pression devient plus abrupte avec l'augmentation de température, même si ce n'est pas le cas pour 313 K où le  $\Delta P_{60}$  est très proche de celui calculé à température ambiante mais nettement supérieur à ceux calculés à 333 K et 353 K. **Le caractère abrupt de la transition de spin induite par la pression augmente donc avec la température.**

#### V-4-2-2 Module d'élasticité et compression en fonction de la température

Les équations d'états des phases HS et BS ont été déterminées aux trois températures (**figure V.29**) de la même manière que précédemment, avec une équation de type Birch-Murnaghan du troisième ordre. Pour chaque température, les  $V_0$  de chacune des phases, estimés à partir des données à pression ambiante, ont été fixés. Par ailleurs, le paramètre  $K'$  de la phase HS à 353 K a été fixé. En effet, s'il y a peu de valeurs à haute pression, il est difficile d'évaluer la courbure de l'équation d'état qui représente la variation du module d'élasticité avec la pression. En considérant les valeurs de  $K'$  de la phase HS aux autres températures, il nous a paru judicieux de le fixer à une valeur de 11 à 353 K. Cette valeur est similaire à celles affinées pour les autres températures tout en prenant en compte une légère augmentation avec la température. Par ailleurs cette valeur permet d'ajuster au mieux la courbe représentant l'équation d'état aux données V vs P. Les valeurs des paramètres de l'équation de Birch-Murnaghan aux quatre températures étudiées sont répertoriées dans le **tableau V.13**.

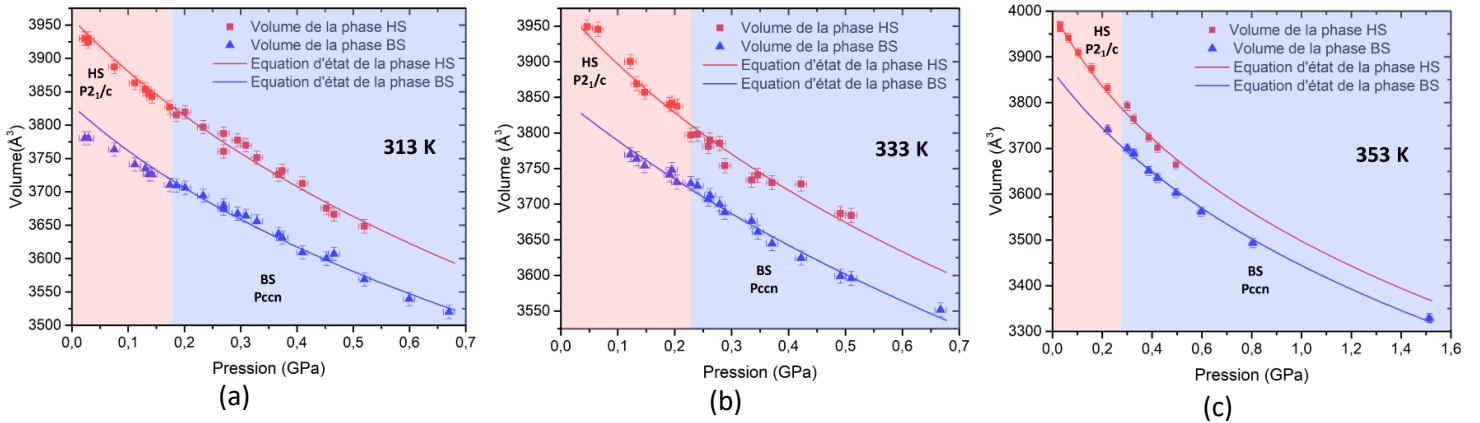


Figure V.29: Dépendance en pression des volumes de maille HS et BS et équations d'état de la phase HS (courbe rouge), et de la phase BS (courbe bleue), calculée avec un modèle de Birch-Murnaghan de troisième ordre, aux différentes températures : (a) 313 K, (b) 333 K et (c) 353 K. La zone rouge, respectivement bleue, représente la plage de pression où la phase HS, respectivement BS, est la phase majoritaire.

Tableau V.13: Paramètres des équations d'état aux quatre températures dont le module d'élasticité, K.

		293 K	313 K	333 K	353 K
$V_0$	$V_0$ HS ( $\text{Å}^3$ )	3940	3960	3980	4000
	$V_0$ BS ( $\text{Å}^3$ )	3810	3830	3850	3870
K	$K_{\text{HS}}$ (GPa)	6,2(5)	4,5(3)	4,3(4)	3,8(1)
	$K_{\text{BS}}$ (GPa)	6,6(3)	4,9(3)	5,9(4)	5,3(3)
K'	$K'_{\text{HS}}$	7 (5)	10(2)	10(4)	11 (fixé)
	$K'_{\text{BS}}$	5(1)	13(3)	7(2)	9(1)

Comme observé à température ambiante, **les modules d'élasticité des phases HS et BS sont très similaires** bien que légèrement plus élevés pour la phase BS. Cette dernière est donc un peu moins compressible que la phase HS car sa densité est un peu plus élevée. Sur la plage de température étudiée, **le module d'élasticité de chacune des phases diminue légèrement, mais continuellement avec la température**. Ceci est dû à la **dilatation thermique qui rend le matériau plus compressible**. Enfin, les valeurs de  $K'$  obtenues sont comparables à la seule autre valeur de  $K'$  reportée dans la littérature<sup>[70]</sup>. Le paramètre  $K'$  semble augmenter avec la température pour les phases HS et BS. Ceci tend à dire que le module d'élasticité évolue plus rapidement avec l'augmentation de température. Cependant il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation car l'intervalle de pression étudié, [0 – 1 GPa] est très étroit.

Comme nous l'avons vu dans la deuxième partie, le module d'élasticité représente une contraction isotrope de la maille cristalline. Afin d'analyser finement les effets de la température sur les modifications de la maille cristalline induite par la pression, nous avons déterminé les dépendances en pression des paramètres de maille normalisés (*figure V.30* et *tableau V.14*).

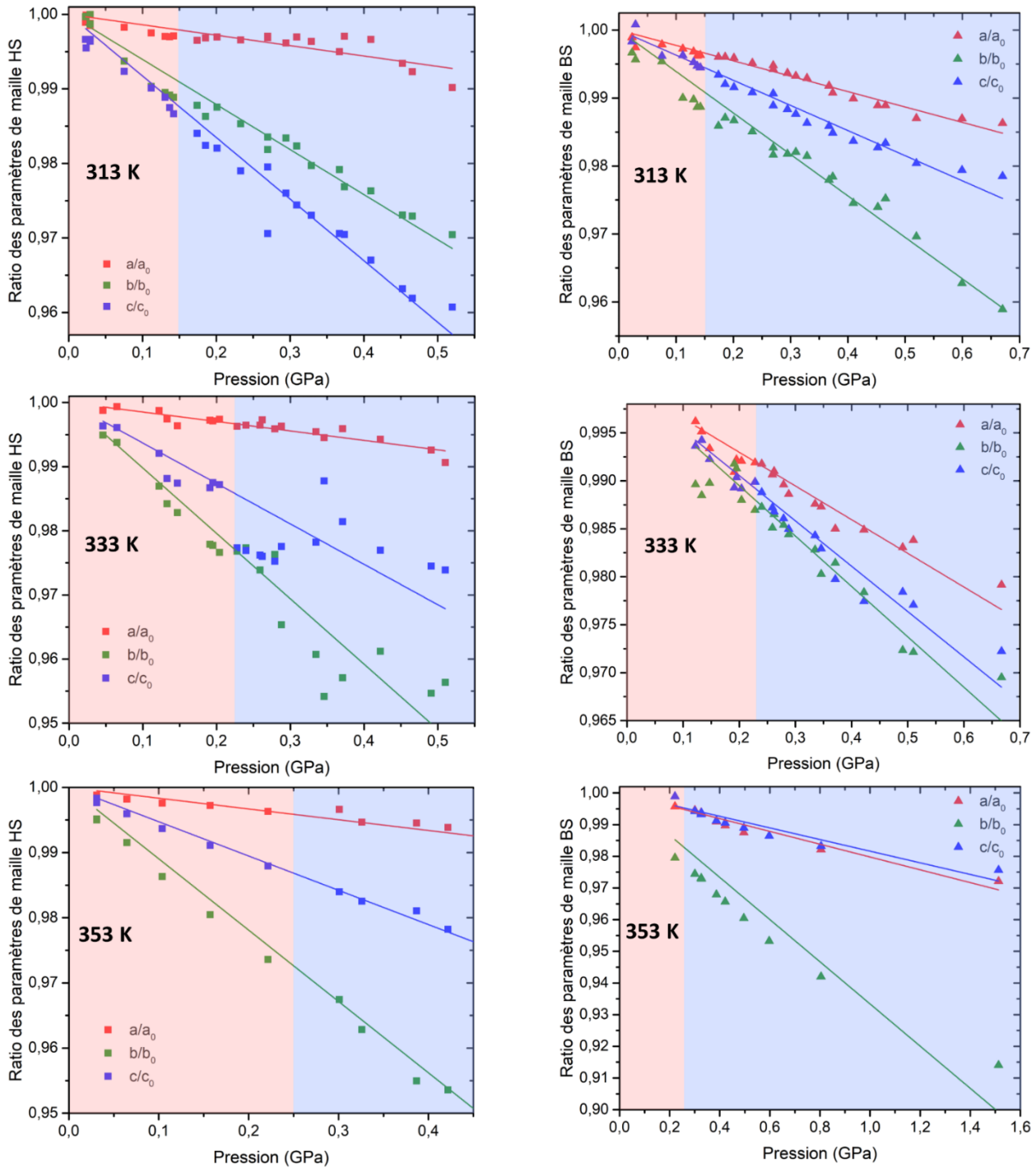


Figure V.30: Variation relative des paramètres normalisés de maille de la phase HS (gauche) et de la phase BS (droite), sur les intervalles d'existence en pression de chaque phase à 313 K, 333 K et 353 K. La zone rouge, respectivement bleue, représente la plage de pression où HS, respectivement BS, est la phase majoritaire.



Tableau V.14: Variation relative des paramètres de maille des phases HS et BS sur leur domaine d'existence aux quatre températures étudiées.

		$\Delta a/a\Delta P$	$\Delta b/b\Delta P$	$\Delta c/c\Delta P$
<b>Tamb</b>	<b>HS</b>	-0,020 GPa <sup>-1</sup>	-0,018 GPa <sup>-1</sup>	-0,100 GPa <sup>-1</sup>
	<b>BS</b>	-0,020 GPa <sup>-1</sup>	-0,053 GPa <sup>-1</sup>	-0,038 GPa <sup>-1</sup>
<b>313 K</b>	<b>HS</b>	-0,014 GPa <sup>-1</sup>	-0,060 GPa <sup>-1</sup>	-0,083 GPa <sup>-1</sup>
	<b>BS</b>	-0,023 GPa <sup>-1</sup>	-0,061 GPa <sup>-1</sup>	-0,037 GPa <sup>-1</sup>
<b>333 K</b>	<b>HS</b>	-0,015 GPa <sup>-1</sup>	-0,110 GPa <sup>-1</sup>	-0,063 GPa <sup>-1</sup>
	<b>BS</b>	-0,035 GPa <sup>-1</sup>	-0,053 GPa <sup>-1</sup>	-0,047 GPa <sup>-1</sup>
<b>353 K</b>	<b>HS</b>	-0,017 GPa <sup>-1</sup>	-0,110 GPa <sup>-1</sup>	-0,053 GPa <sup>-1</sup>
	<b>BS</b>	-0,020 GPa <sup>-1</sup>	-0,067 GPa <sup>-1</sup>	-0,018 GPa <sup>-1</sup>

Ces analyses montrent une nouvelle fois que **la contraction de la maille est plus anisotrope dans la phase HS que dans la phase BS**. Pour les trois températures, dans la phase HS, le paramètre **a** ne varie que très peu avec la pression contrairement aux paramètres **b** et **c**. Ceci constitue une première différence avec l'évolution des paramètres de maille à température ambiante où la variation des paramètres **a** et **b** avec la pression était très faible et celle du paramètre **c** plus importante. Par ailleurs, pour la température ambiante et 313 K, le paramètre **c** varie plus fortement que le paramètre **b** alors qu'il s'agit de l'inverse pour les températures 333 K et 353 K. Ceci est peut-être à relier avec l'augmentation du caractère abrupt de la transition pour les températures 333 K et 353 K. En ce qui concerne la phase BS, la variation des paramètres de maille avec la pression est assez homogène et similaire à celle observée pour la phase BS à température ambiante. Notons tout de même que le paramètre **b** de la phase BS semble varier un peu plus fortement à 353 K.

Afin de visualiser les directions de plus grandes compressibilités, les tenseurs de compressibilités (**tableau V.15**) ainsi que leur représentation (**figure V.31**) ont été calculés à chaque température.

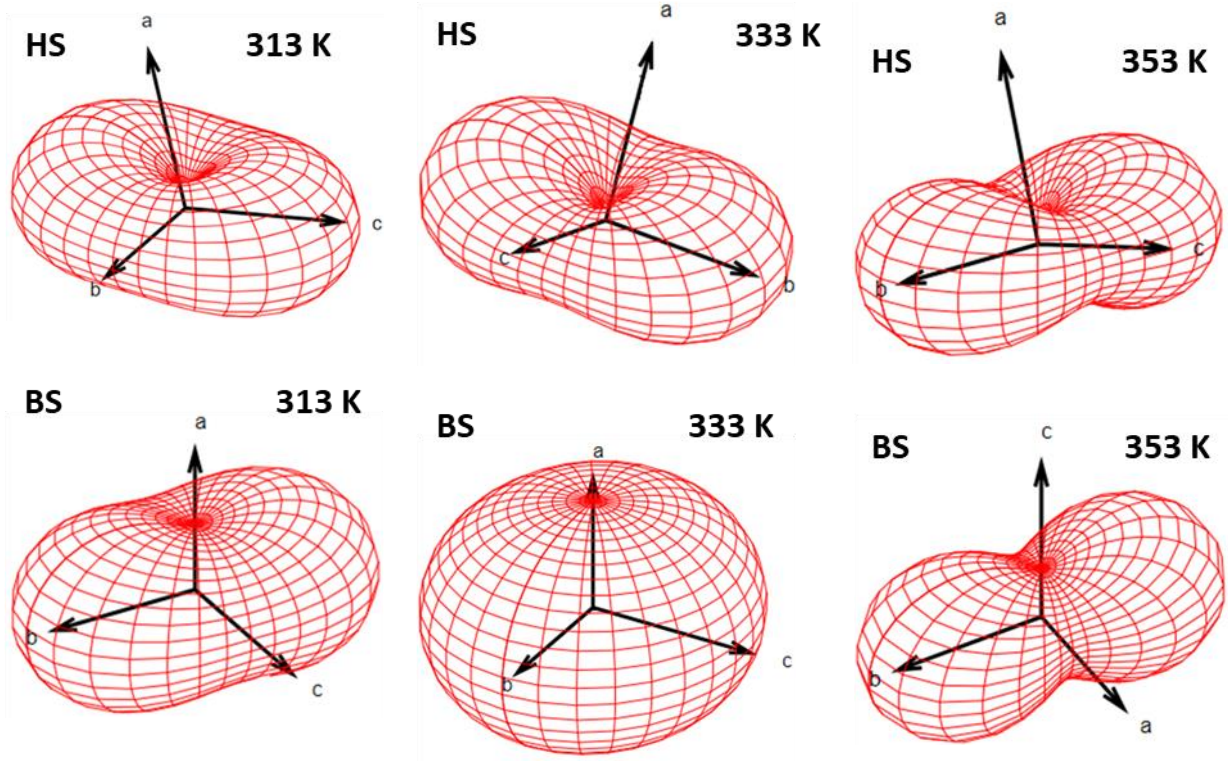


Figure V.31: Représentation du tenseur de compressibilité (a) de la phase HS à 313 K, (b) de la phase BS à 313 K, (c) de la phase HS à 333 K, (d) de la phase BS à 313 K, (e) de la phase HS à 353 K et (f) de la phase BS à 353 K réalisés à l'aide du logiciel PASCAL<sup>[62]</sup>.

Tableau V.15: Tenseur de compressibilité des phases HS et BS ainsi que les directions cristallographiques associées à 313 K, 333 K et 353 K. Les paramètres  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  sont les paramètres diagonaux des tenseurs et représentent les directions de plus grande compressibilité.

		$X_1$ (TPa <sup>-1</sup> )	$X_2$ (TPa <sup>-1</sup> )	$X_3$ (TPa <sup>-1</sup> )
313 K	HS	79 $0,978 \vec{c} - 0,210 \vec{a}$	57 $\vec{b}$	8 $0,974 \vec{a} + 0,229 \vec{c}$
	BS	55 $\vec{b}$	35 $\vec{c}$	21 $\vec{a}$
333 K	HS	93 $\vec{b}$	55 $0,878 \vec{c} - 0,479 \vec{a}$	2 $0,891 \vec{a} + 0,454 \vec{c}$
	BS	45 $\vec{b}$	42 $\vec{c}$	31 $\vec{a}$
353 K	HS	102 $\vec{b}$	53 $0,964 \vec{c} - 0,268 \vec{a}$	11 $0,962 \vec{a} + 0,2674 \vec{c}$
	BS	52 $\vec{b}$	19 $\vec{a}$	17 $\vec{c}$

De la même manière que ce que nous avons observé avec l'évolution des paramètres de maille, les tenseurs de compressibilité de la phase HS montrent **un changement de direction de plus grande compressibilité à partir de la température 333 K**. La direction (010) devient plus compressible au profit

de la direction (001), correspondant à la direction de propagation de l'interaction H...H. **Cette observation est peut-être en lien avec l'augmentation du caractère abrupte de la transition de spin induite par la pression à 333 K.** D'après les valeurs, il semble que la compressibilité de la direction de plus grande compressibilité augmente avec la température. Ceci est cohérent avec ce qui est observé pour l'évolution du module d'élasticité avec la température et est caractéristique de la dilation thermique. Dans la phase BS, la direction de plus grande compressibilité reste l'axe  $\vec{b}$  quelle que soit la température. A 353 K, l'axe  $\vec{a}$  devient plus compressible que l'axe  $\vec{c}$ . Les valeurs de compressibilité, elles, sont globalement comparables pour les quatre températures.

#### V-4-2-3 Piezo-hystérèse en fonction de la température

L'expérience réalisée à température ambiante a révélé l'existence d'une piezo-hystérèse pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ . Cependant, le taux de conversion après retour à pression ambiante n'était que de 12 %. Il avait alors été évoqué un couplage pression/température pour visualiser entièrement la piezo-hystérèse. **Les expériences réalisées ici représentent donc une opportunité unique de caractériser les effets de la température sur la piezo-hystérèse.** Du fait de l'inertie de la cellule de pression, comme pour la température ambiante, la descente en pression est plus difficile à réaliser en conservant de faibles variations. Néanmoins, au cours de l'expérience, il a été possible d'enregistrer vingt-quatre diffractogrammes à 313 K, quinze diffractogrammes à 333 K et dix-huit diffractogrammes à 353 K. Ainsi nous avons pu observer la transition BS vers HS aux différentes températures.

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  reste presque entièrement BS lors de la diminution de la pression jusqu'à 0,1 GPa, la transition BS vers HS commençant au-dessous de 0,1 GPa, pour les trois températures étudiées. Après l'ouverture de la cellule et retour aux conditions ambiantes, la conversion est de 50 % pour 313 K, 333 K et 353 K (**figure V.32**).

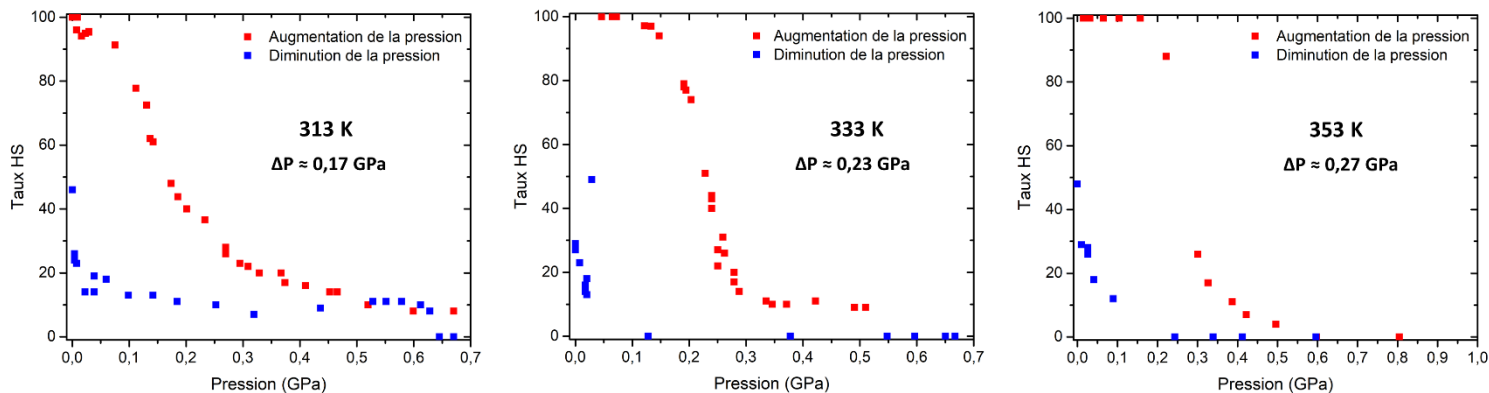


Figure V.32: Dépendance du taux HS en fonction de la pression, en augmentation, en rouge et en diminution, en bleu, aux trois températures étudiées.

D'après les propriétés magnétiques enregistrées à pression ambiante, le taux de HS devrait être de 60 % à 313 K, 90 % à 333 K de 100 % à 353 K. Or, seul un retour avec un taux de 50 % est observé aux trois températures. Cette conversion est donc anormalement faible. Ce résidu BS, inattendu, est assez important. Deux explications sont possibles. La première est que **la transition de spin induite par la pression n'est que partiellement réversible**. Des mesures *ex situ*, c'est-à-dire des mesures dans les conditions ambiantes après application d'une pression devront être effectuées afin de vérifier cette hypothèse. La deuxième est qu'il y a **un élargissement de la piezo-hystérèse avec l'augmentation de la température (tableau V.1-)**.

Tableau V.16: Pression de transition et largeur de la piezo-hystérèse aux quatre températures différentes, dérivées des courbes du rapport HS en fonction de la pression.

	293 K	313 K	333 K	353 K
$P_{1/2} \uparrow$ (GPa)	0,16	0,17	0,23	0,27
$P_{1/2} \downarrow$ (GPa)	< 0	0.0	0.0	0.0
$\Delta P$ (GPa)	>0,16	0,17	0,23	0,27

D'après la relation entre  $P_{1/2} \uparrow$  et la température, une augmentation de la pression de transition conduit nécessairement à une augmentation de la température de transition et inversement. Une augmentation de la piezo-hystérèse avec la température correspond donc à une hystérèse thermique plus large avec une pression croissante. **Ce comportement est inattendu et contredit les considérations thermodynamiques**. En effet, une pression croissante est généralement associée à une diminution de la largeur d'hystérèse<sup>[10-17]</sup>. Cependant, ce comportement a été observé plusieurs fois et a été attribué soit à **l'apparition d'une transition de phase, soit à une forte variation anisotrope de la maille et donc à une variation importante du module d'élasticité avec la pression**<sup>[24,71-73]</sup>. De manière intéressante, l'évolution de la valeur du paramètre  $K'$ , caractérisant **l'évolution du module d'élasticité avec la pression semble en adéquation avec l'augmentation de la piezo-hystérèse observée pour le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]**. Cependant, le manque de données sous pression concernant les matériaux moléculaires rend difficile l'interprétation.

#### V-4-3 Calorimétrie sous pression

Les expériences réalisées au cours de ce travail constituent l'une des très rares études expérimentales permettant de vérifier la loi de **Clausius – Clapeyron**,  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)$  pour les composés à

transition de spin. La **figure V.28** représentant  $P_{1/2}$  vs  $T_{1/2}$  permet de vérifier que **le complexe [Fe(PM-PeA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] respecte cette loi.**

La pente  $\frac{\partial P}{\partial T}$  que nous avons obtenue est de  $2,21 \cdot 10^{-3} \pm 2,5 \cdot 10^{-4}$  GPa.K<sup>-1</sup>. Nous cherchons maintenant à calculer  $\frac{\Delta S}{\Delta V}$  et ainsi vérifier la cohérence de nos mesures. En compilant toutes les données obtenues pour ce composé, il est possible de revenir à la valeur de  $\Delta S$ . Le **tableau V.17** résume les températures de transition,  $T_{1/2}$  ainsi que les variations d'enthalpie et de volume associées aux transitions, obtenues par les différentes techniques d'analyse. Comme détaillé dans le chapitre III, les différentes techniques donnent des valeurs homogènes.

*Tableau V.17: Températures de transition obtenues par différentes techniques de mesure, diffraction, calorimétrie et mesure magnétique, variations d'enthalpie et de volume associées à chaque transition, sur poudre (issues du chapitre III).*

	DRX	DSC	Squid	$\Delta H$	$\Delta V_{SCO}$
$T_{1/2} \downarrow$	266 K	267 K	266 K	12,76 kJ.mol <sup>-1</sup>	154,37 Å <sup>3</sup>
$T_{1/2} \uparrow$	310 K	305 K	307 K	13,04 kJ.mol <sup>-1</sup>	136,95 Å <sup>3</sup>

En première approximation, nous estimons que la température de transition est de 286,8 K, correspondant à la moyenne des  $T_{1/2} \downarrow$  et  $T_{1/2} \uparrow$ . De la même manière nous considérons que  $\Delta H$  est égal à 12,9 kJ.mol<sup>-1</sup> et qu'il ne varie pas ou très peu avec la pression. Nous avons donc  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{12\,900}{286,8} = 45,0$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. De la même manière nous considérons que  $\Delta V = 145,7$  Å<sup>3</sup> entre la phase HS et BS. Et donc pour une seule molécule  $\Delta V$  est de 36,415 Å<sup>3</sup> (il y a quatre molécules dans une maille). Par conséquent, pour une mole,  $\Delta V = 2,2 \cdot 10^{-5}$  m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> et donc  $\frac{\Delta S}{\Delta V} = 2,1 \cdot 10^{-3}$  GPa.K<sup>-1</sup>. Cette valeur est très proche de la valeur de la pente  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$ , et de fait, indique que, d'après nos mesures, **la loi de Clausius – Clapeyron est vérifiée**, ce qui constitue probablement une indication de leur fiabilité.

#### V-4-4 Conclusion partielle

Dans cette troisième partie de chapitre, les expériences de diffraction des rayons X sur poudre *in situ*, couplant pression et température nous ont permis d'observer **les effets de la température sur la transition de spin induite par la pression**. Nous avons déterminé l'évolution de la pression de transition en fonction de la température et aussi extrait **la relation linéaire  $P_{1/2}$  vs  $T_{1/2}$  vérifiant la loi de Clausius – Clapeyron**. Grâce aux affinements Rietveld multi-phase, nous avons établi les équations d'état de chaque phase aux différentes températures. Ainsi, nous avons montré l'évolution du module d'élasticité des phases HS et BS en fonction de la température. **La diminution des modules d'élasticité**

**avec l'augmentation de la température est une conséquence directe de la dilation thermique.** L'étude approfondie des paramètres de maille en fonction de la pression a donné lieu à la détermination des tenseurs de compressibilité et a montré **un changement de direction de plus grande compressibilité à 333 K pouvant être à l'origine de l'augmentation du caractère abrupt de la transition avec la température.** Enfin, nous avons pu analyser les effets de la température sur la piezo-hystérèse avec une possible **augmentation de la largeur de la piezo-hystérèse avec la température.**

#### V-5- Pression ex-situ et transition de spin thermo-induite

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié la transition de spin induite par la pression et nous avons regardé les effets de la température sur cette transition. Dans cette dernière partie, nous allons étudier **les effets de la pression sur les propriétés de la transition de spin thermo-induite** à pression ambiante, après application d'une pression. Nous allons tout particulièrement nous intéresser aux effets de la pression sur l'hystérèse thermique et les caractéristiques microstructurales des poudres. Les caractérisations détaillées ci-après ont donc été effectuées *ex situ*, après avoir relâché la pression.

Les expériences de pression *ex situ* décrites ci-après ont été réalisées en collaboration avec Alain Largeteau à l'ICMCB. De la poudre de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS issue du même lot de synthèse (poudre B) que celle étudiée lors des mesures *in situ* a été soumise à différentes pressions. L'application de la pression est faite à l'aide d'une pression de gaz. Pour cela, 30 mg de poudre sont placés dans des tubes d'or (inerte) scellés non hermétiquement. Ces tubes sont ensuite mis dans un autoclave. Un gaz inerte, diazote ou argon, est ensuite comprimé pour appliquer la pression. Ce système permet d'atteindre des pressions jusqu'à 0,2 GPa. Trois pressions ont été testées : 0,05 GPa, 0,1 GPa et 0,13 GPa. Une poudre « fraîche » a été utilisée pour chaque pression. Les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X, par des mesures magnétiques et par microscopie électronique avant et après application de la pression afin de mettre en évidence les effets de la pression.

##### V-5-1 Caractérisation structurale

Les différentes poudres ont été étudiées dans les conditions ambiantes. Les échantillons ont été placés sur un porte-échantillon avec un wafer de silicium (ne donnant aucun signal sous le faisceau de rayons X), dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro, à géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  (Source de rayons X : Cu-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ , monochromateur avant au Ge (111), Détecteur multicanaux : X'Celerator). Un protocole expérimental avec une optimisation des paramètres de mesure est donné en **annexe 4.**

L'affinement Rietveld des diffractogrammes a été fait à l'aide du logiciel Jana 2006<sup>[53]</sup> en utilisant la méthode des paramètres fondamentaux<sup>[74]</sup>. La position des atomes a été déduite des structures cristallines sur monocristaux dans les deux états de spin et n'a pas été affinée. Le bruit de fond a été modélisé à l'aide d'un polynôme de Chebyshev à cinq coefficients. Le facteur d'échelle, les paramètres de maille ainsi que le décalage des positions des pics de Bragg dû à la position de l'échantillon ont été affinés. Enfin, l'affinement du profil des raies a été fait en utilisant une équation de type Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt<sup>[54]</sup>. Les paramètres lorentzien et gaussien correspondant à l'élargissement des pics de Bragg dû, respectivement, à la taille des domaines cohérents et aux microdéformations ont été affinés de manière isotrope et indépendante pour les phases HS et BS. Enfin, si nécessaire, une correction des intensités liées à l'orientation préférentielle 110 a été affinée avec la fonction de March-Dollase<sup>[75]</sup>. Les diffractogrammes affinés sont donnés dans la **figure V.34** et les paramètres microstructuraux obtenus sont résumés dans le **tableau V.18**. La qualité des affinements est satisfaisante et comparable pour les différentes pressions, autorisant la discussion sur les paramètres microstructuraux obtenus.

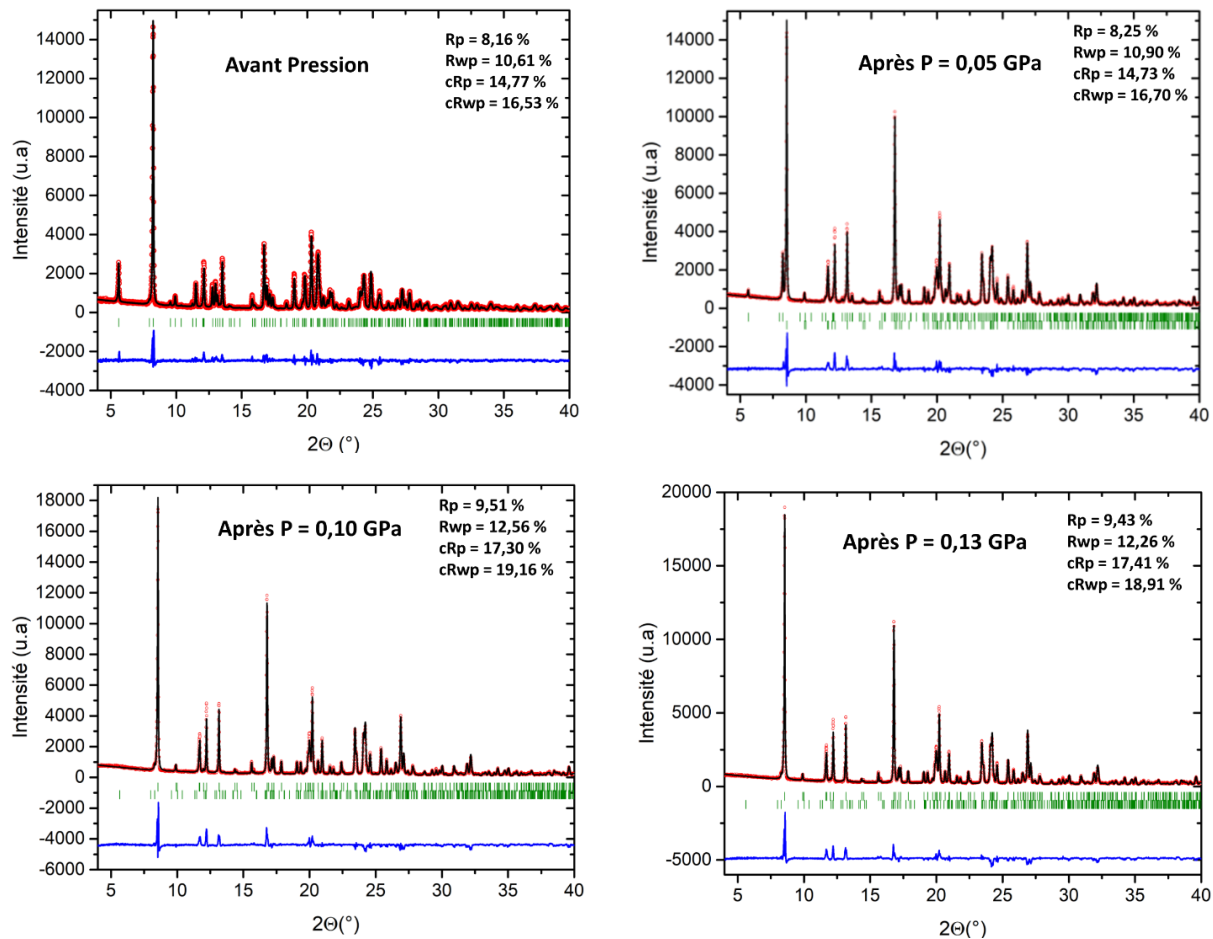


Figure V.34: Diffractogrammes affinés par la méthode Rietveld sur une poudre de  $[Fe(PM-PeA)_2(NCSe)_2]$  avant application de pression et après application d'une pression de 0,05 GPa, 0,1 GPa et 0,13 GPa.

Tableau V.18: Résumé des paramètres microstructuraux à  $T_{amb}$  et  $P_{amb}$ , tailles de domaines cohérents et microdéformations, ainsi que du taux HS sur différentes poudres après application d'une pression.

	Taux HS (%)	Taille des domaines cohérents (nm)		Taux de microdéformations	
		Phase HS	Phase BS	Phase HS	Phase BS
Avant Pression	100	170 ± 8	/	24,3.10 <sup>-4</sup> ± 6.10 <sup>-5</sup>	/
Après P = 0,05 GPa	16,4	192 ± 70	169 ± 10	33.10 <sup>-4</sup> ± 4.10 <sup>-4</sup>	17,9.10 <sup>-4</sup> ± 7.10 <sup>-5</sup>
Après P = 0,10 GPa	2,0	/	186 ± 13	/	17,0.10 <sup>-4</sup> ± 7.10 <sup>-5</sup>
Après P = 0,13 GPa	1,7	/	169 ± 12	/	17,6.10 <sup>-4</sup> ± 8.10 <sup>-5</sup>

Au vu de ces résultats, trois conclusions viennent à nous. La première est que la transition de spin induite par la pression est irréversible par simple retour aux conditions ambiantes. Par ailleurs, **l'état de l'échantillon (taux HS/BS) est modulable par la pression appliquée**. Ces caractéristiques sont d'un grand intérêt et montre que le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  est non seulement **un témoin de l'histoire thermique mais aussi un témoin de l'histoire en pression, de l'échantillon**.

La deuxième information est qu'après l'application d'une pression de gaz de 0,05 GPa, le taux HS de l'échantillon de poudre n'est plus que de 20 % environ. Ce résultat diffère de manière importante de ce qui a été obtenu par mesure *in situ* de diffraction des rayons X sur poudre. En effet, nous avons vu précédemment que la pression de transition,  $P_{1/2}\uparrow$  est de 0,16 GPa pour les mesures *in situ* de diffraction sur poudre. Ici, dans le cas de mesures *ex situ*, la pression de transition,  $P_{1/2}\uparrow$  est largement inférieure à 0,05 GPa. La différence de transmetteur de pression, dans un cas une huile de silicone et dans l'autre cas un gaz, est peut-être une explication.

Enfin, la dernière information concerne l'échelle microstructurale. **La taille des domaines cohérents est semblable entre les phases HS et BS, de même que le taux de microdéformations, bien que légèrement plus faible pour la phase BS**. Aussi, les paramètres microstructuraux de la phase BS ne varient pas avec la pression et sont comparables à ceux de la phase HS avant l'application d'une pression. **La microstructure ne semble donc pas évoluer avec la pression**.

### V-5-3 Caractérisation magnétique

Afin d'étudier les effets de la pression sur la transition de spin thermo-induite, et notamment sur l'hystérèse, des mesures magnétiques ont été effectuées sur les poudres pressées aux différentes pressions, à l'aide d'un magnétomètre SQUID.

Par soucis de comparaison avec la mesure magnétique effectuée sur la poudre avant application de pression, les mesures magnétiques sur les différentes poudres pressées ont été effectuées suivant le même protocole. Chaque mesure a été effectuée entre 50 K et 390 K, sous un champ magnétique de



10 000 Oe, sur un échantillon de poudre, placé dans un sachet en polypropylène, de 6,30 mg, 7,08 mg et 7,98 mg pour les poudres pressées à 0,05 GPa, 0,10 GPa et 0,13 GPa, respectivement. Chaque mesure a été faite en mode balayage en température avec une vitesse conservée constante en montée et descente. Au moins trois cycles ont été enregistrés pour chaque mesure. Après la soustraction des contributions diamagnétiques provenant du sachet en polypropylène et du composé, le produit de la susceptibilité magnétique avec la température,  $\chi_M T$ , a été tracé en fonction de la température pour chaque poudre pressée (*figure V.35*).

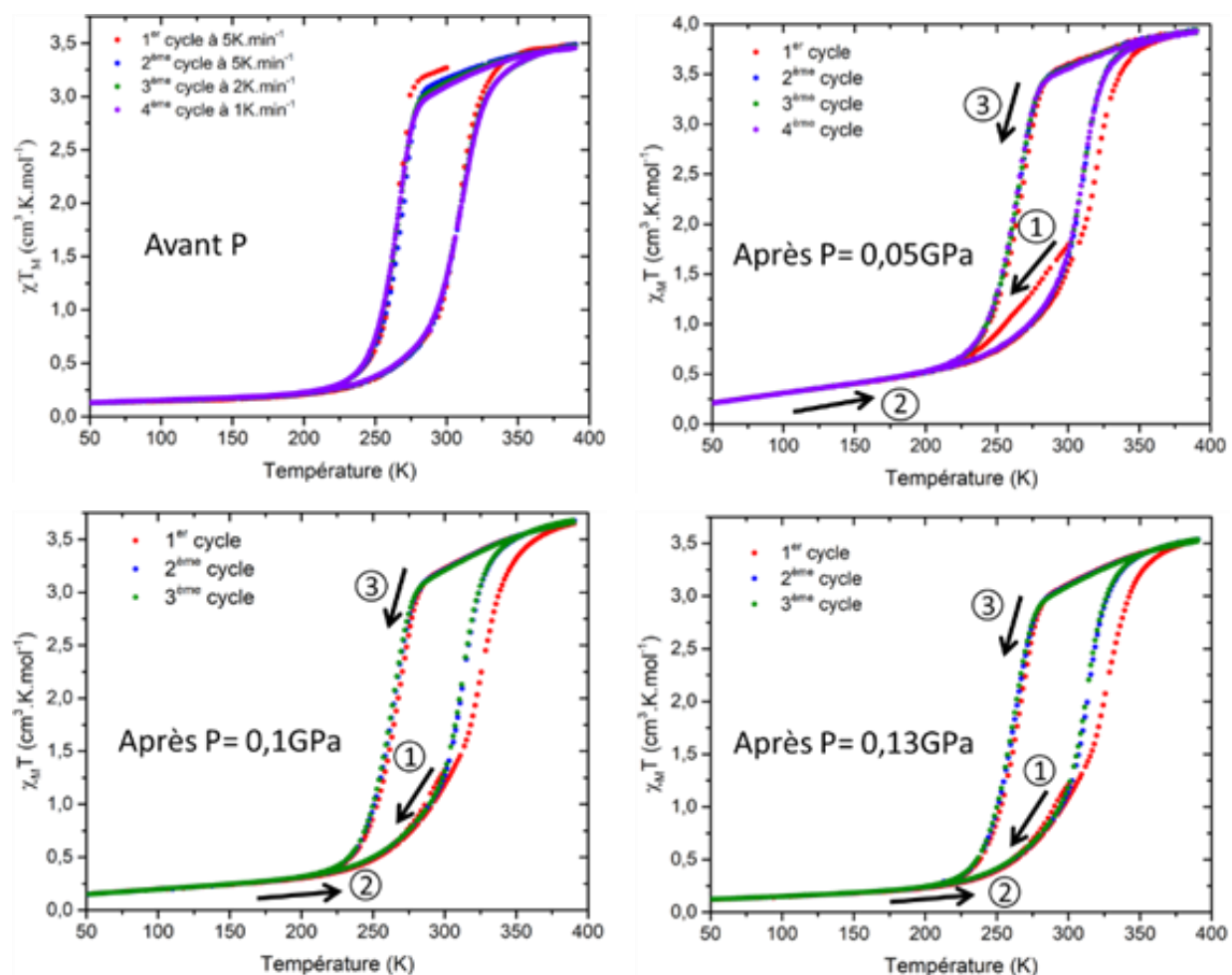


Figure V.35: Mesures magnétiques effectuées sur la poudre avant application d'une pression et après application de 0,05 GPa, 0,1 GPa et 0,13 GPa.

Pour les poudres pressées, le premier cycle est différent des suivants. Après insertion de l'échantillon dans le SQUID, le taux HS est de 46 % après 0,05 GPa, 36 % après 0,10 GPa et de 35 % après 0,13 GPa. Ceci est en désaccord avec les mesures de diffraction. Plusieurs explications sont possibles à cela. La première est la présence d'une phase amorphe ou ayant des tailles de particules trop faibles pour être mesurées, dans l'état HS, invisible en diffraction des rayons X sur poudre. La deuxième possibilité

vient du protocole de mesure magnétique qui s'éloigne des conditions ambiantes dans lesquelles ont été effectuées les caractérisations structurales. En effet, lors de l'insertion de l'échantillon, la cavité de mesure est sous vide. L'échantillon a donc subi une dépression qui a pu modifier fortement le taux de phase HS. **Après une transition de spin induite par la pression, l'échantillon pourrait donc être « réinitialisé » par le vide et est donc réutilisable.** Ceci témoigne de la présence d'une **piezo-hystérèse** déjà évoquée au cours de ce chapitre. **Le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  possède donc un effet mémoire en pression ce qui est très prometteur pour de potentielles applications.** Enfin, la **variation de température permet de réinitialiser complètement l'échantillon.**

Les températures de transition et les largeurs d'hystérèse sont résumées dans le **tableau V.19**. Après l'application d'une pression, le  $T_{1/2\downarrow}$  ne varie pas alors que le  $T_{1/2\uparrow}$  augmente légèrement lors du premier cycle, donnant lieu à une augmentation de la largeur d'hystérèse. Pour les cycles suivants il semble que pour chaque pression, le  $T_{1/2\downarrow}$  diminue légèrement comparé à celui mesuré sur une poudre non pressée. Le  $T_{1/2\uparrow}$  se rapproche mais reste supérieur à celui mesuré sur une poudre non pressée.

*Tableau V.19: Températures de transition caractéristiques et largeurs d'hystérèse, des poudres de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  après application de différentes pressions.*

		$T_{1/2\downarrow}$	$T_{1/2\uparrow}$	$\Delta T$
<b>Avant Pression</b>	<b>1<sup>er</sup> cycle</b>	265 K	308 K	43 K
	<b>Cycles suivants</b>	265 K	308 K	43 K
<b>Après P = 0,05 GPa</b>	<b>1<sup>er</sup> cycle</b>	265 K	314 K	49 K
	<b>Cycles suivants</b>	262 K	306 K	44 K
<b>Après P = 0,1 GPa</b>	<b>1<sup>er</sup> cycle</b>	267 K	321 K	54 K
	<b>Cycles suivants</b>	264 K	310 K	46 K
<b>Après P = 0,13 GPa</b>	<b>1<sup>er</sup> cycle</b>	265 K	322 K	57 K
	<b>Cycles suivants</b>	262 K	311 K	49 K

**Nous observons donc une augmentation de l'hystérèse de 6 K après une pression de 0,13 GPa.** Ceci a aussi été observé pour son analogue au soufre<sup>[24]</sup>. D'après la relation entre  $P_{1/2\uparrow}$  et la température (**figure V.28**), une augmentation de la température de transition conduit nécessairement à une augmentation de la pression de transition et inversement. Une augmentation de l'hystérèse thermique après l'application d'une pression correspond donc à une piezo-hystérèse plus large, ce qui est **cohérent avec les mesures *in situ* couplant pression et température.**

L'absence de variation de la microstructure est sujet à questionnement, sachant la fragilité de ces matériaux moléculaires. Par ailleurs, l'hystérèse du premier cycle est plus large comparée aux cycles suivants. Une hypothèse pouvant expliquer ce phénomène est l'idée d'**un frittage partiel** qui aurait soudé les grains de poudre sans modifier la taille des domaines cohérents. **La coopérativité serait renforcée expliquant ainsi l'hystérèse plus large du premier cycle.** Le frittage n'étant pas assez fort, et la variation de volume importante au moment de la transition de phase, l'hystérèse diminue pour les cycles suivants. Si cette hypothèse est vérifiée, ceci ouvre des voies potentielles pour **la modulation des propriétés de transition de spin par la mise en forme des échantillons**, comme par exemple par frittage à basse température.

#### V-5-4 Caractérisation microscopique

Afin de vérifier l'hypothèse énoncée ci-dessus, et de voir si cet effet se manifeste à l'échelle des particules, de la microscopie électronique à balayage a été effectuée sur les poudres ayant subi différentes pressions. La comparaison de ces clichés avec ceux effectués sur la poudre non pressée nous permettra de caractériser l'effet de la pression sur la morphologie et les tailles de particules.

Les images effectuées sur la poudre non pressée (**figure V.36**) montrent une large distribution de la taille des particules. Les grosses particules ont des formes géométriques bien définies avec une tendance à former des aiguilles, comme les monocristaux. Les petites particules sont sûrement des fragments. Les images effectuées sur les poudres après application de différentes pressions (**figure V.37**) montrent des craquelures sur les plus grosses particules. Ces craquelures sont révélatrices d'un phénomène se produisant à une échelle supérieure à l'échelle microstructurale car les mesures de diffraction des rayons X sur poudre n'ont pas montré une évolution significative de la microstructure avec la pression.

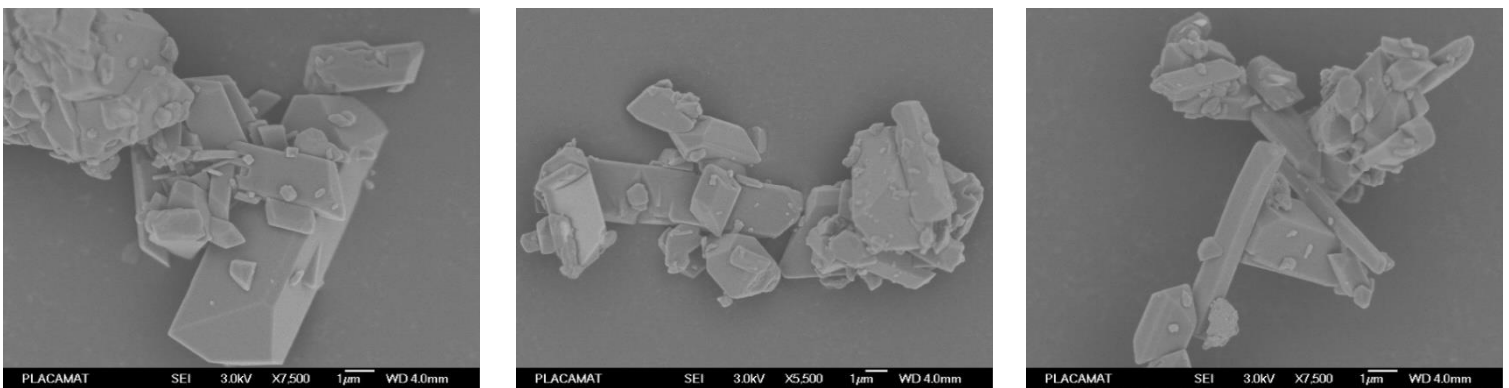


Figure V.36: Microscopie électronique à balayage sur de la poudre non pressée de  $[Fe(PM-PeA)_2(NCSe)_2]$ .

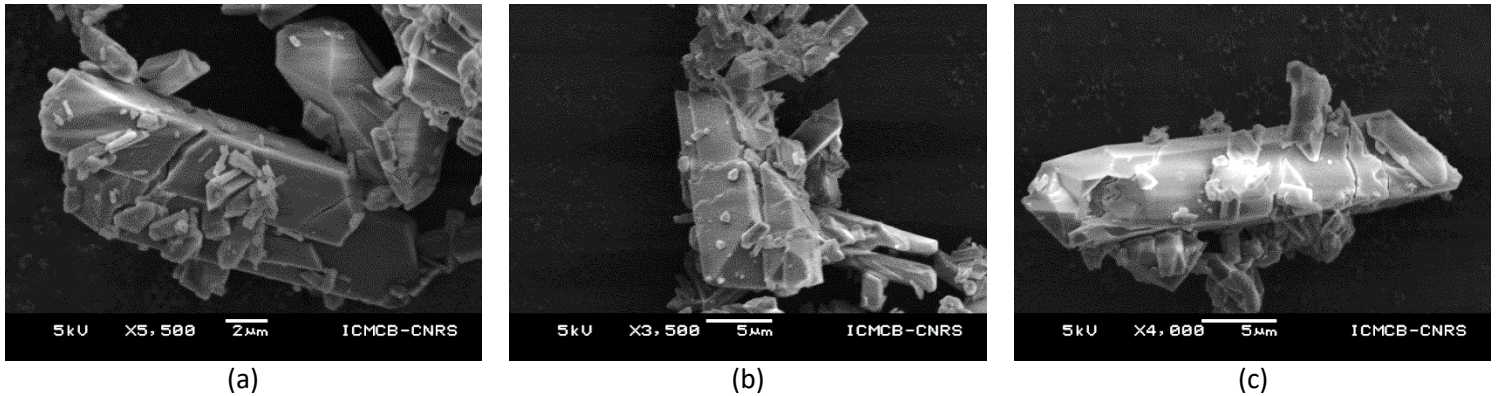


Figure V.37: Microscopie électronique à balayage sur de la poudre de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  (a) pressée à 0,05 GPa, (b) pressée à 0,1 GPa et (c) pressée à 0,13 GPa.

Il peut donc s'agir ici d'un phénomène de fatigue avec une modification des propriétés structurales à une échelle supérieure à celle des domaines cohérents, l'échelle des particules. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, les propriétés structurales à cette échelle peuvent avoir un impact important sur les propriétés de transition de spin. Modifier les propriétés structurales à cette échelle, par l'application d'une pression comme décrit ici, nous permettrait de moduler les propriétés de transition de spin.

#### V-5-5 Conclusion partielle

Dans cette dernière partie, nous avons pu répondre à plusieurs questions posées au cours de ce chapitre. Les expériences de pression *ex situ* ont confirmé que **la transition de spin induite par la pression est irréversible après retour aux conditions ambiantes de pression et de température**. Nous avons pu aller un peu plus loin en démontrant que **l'état de l'échantillon (taux HS/BS) après application d'une pression dépend de la pression qu'il a subi**. Enfin, nous avons montré que **l'échantillon pourrait être « réinitialisé » par le vide et est donc réutilisable**. Toutes ces caractéristiques mettent en évidence **l'effet mémoire en pression de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$** . En ce sens, ce composé est très prometteur pour des applications comme les capteurs de pression car **son état dépend de l'histoire en pression de l'échantillon**.

Cette dernière partie a aussi été l'occasion d'étudier **les effets de la pression sur la transition de spin thermo-induite**. La principale information est que **l'hystérèse thermique augmente après application d'une pression croissante**. Ceci est en parfaite adéquation avec l'augmentation de la piezo-hystérèse avec la température. Ainsi, nous avons pu montrer **la cohérence entre les mesures *in situ* et les mesures *ex situ***. Pour finir, nous avons caractérisé les effets de la pression sur les propriétés structurales de l'échantillon. Il s'avère que **la pression ne semble pas avoir d'impact sur l'échelle microstructurale mais plutôt sur l'échelle des particules** avec l'apparition de craquelures.

## V-6- Conclusions

Ce dernier chapitre constitue **une investigation inédite du phénomène de transition de spin induit par la pression** ou la variation concomitante de la pression et de la température. Par ailleurs, ce travail a aussi été l'occasion de **développer des expériences et des méthodes d'analyse pionnières** aussi bien dans la communauté de la transition de spin qu'en cristallographie. **Un savoir-faire précieux a été acquis pour l'étude sous pression, des matériaux à transition de spin.**

Tout d'abord, les expériences de diffraction des rayons X *in situ* sur monocristal, sous pression ont révélé la **transition de spin induite par la pression** pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , se produisant à relativement **faible pression**. De manière étonnante, la transition de spin induite par la pression est aussi associée à la **transition structurale** d'une phase monoclinique  $P2_1/c$ , HS, à une phase orthorhombique Pccn, BS. Les structures cristallines étant de qualité suffisante, nous avons pu caractériser les deux états de spin à différentes échelles physiques. Ainsi, nous avons montré que **les caractéristiques structurales** des deux états de spin **à l'échelle de la sphère de coordination ne dépendent pas de la pression** et sont liées uniquement à l'état de spin. Il en est **de même** pour **les caractéristiques structurales à l'échelle moléculaire**. **A l'échelle de l'empilement cristallin**, les interactions intermoléculaires sont globalement les mêmes que celles observées à pression ambiante si ce n'est qu'elles sont plus courtes. Toutefois, le rapprochement des molécules a donné lieu à l'apparition de **nouvelles interactions**. Ces premières expériences nous ont permis d'effectuer **une analyse fine, multi-échelle des propriétés structurales sous pression.**

Ce travail est aussi **la première étude sous pression de diffraction des rayons X qui explore un matériau à transition de spin à la fois sous forme de poudre cristalline et sous forme de monocristal**. L'étude *in situ* par diffraction des rayons X sur poudre a permis **un suivi, fin, de la transition de spin induite par la pression**. Pour la première fois, **les équations d'état des phases HS et BS ont été établies**, avec une réelle signification physique. Ainsi, **les modules d'élasticité** ont été déterminés montrant que dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , ce paramètre n'est pas adapté pour différencier les deux états de spin. En revanche, **les directions de plus grande compressibilité sont différentes dans les phases HS et BS**. Enfin, nous avons aussi mis en évidence **l'existence d'une piezo-hystérèse**, relativement large, à ce jour unique chez un composé moléculaire discret.

L'investigation *in situ* par diffraction des rayons X sur poudre est aussi **une occasion unique d'étudier le couplage pression/température**. Ainsi, nous avons analysé les effets de la température sur la transition de spin induite par la pression et montré **une augmentation inattendue de la largeur de la**

**piezo-hystérèse avec la température.** Ceci a été confirmé par la suite lors des expériences *ex situ*. Ce travail est aussi **l'une des rares études expérimentales vérifiant la loi de Clausius – Clapeyron** avec une relation linéaire entre  $P_{1/2}$  vs  $T_{1/2}$ . Nous avons mis en évidence une conséquence directe de la dilatation thermique qui est la diminution des modules d'élasticité avec l'augmentation de la température. Enfin, ces expériences combinant pression et température ont montré **un changement de direction de plus grande compressibilité à 333 K pouvant être à l'origine de l'augmentation du caractère abrupt avec la température. Notons que cette étude sur poudre a été publiée dans Chem. Eur. J (annexe 10)**

Finalement, nous avons montré que **la transition de spin induite par la pression est irréversible après retour aux conditions ambiantes** de pression et de température et que **l'état de l'échantillon** (taux HS/BS) **dépend de son histoire en pression**, faisant du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , un candidat prometteur pour des applications telles que les capteurs de pression.

## Bibliographie du chapitre V

- [1] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. III*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2004**, pp. 221–249.
- [2] K. Boukheddaden, M. H. Ritti, G. Bouchez, M. Sy, M. M. Dîrtu, M. Parlier, J. Linares, Y. Garcia, *J. Phys. Chem. C* **2018**, acs.jpcc.8b00778.
- [3] J. Linares, E. Codjovi, Y. Garcia, *Sensors* **2012**, *12*, 4479–4492.
- [4] H. Li, H. Peng, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2018**, *35*, 9–16.
- [5] P. Gütllich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, V. Ksenofontov, *Comptes Rendus Chim.* **2007**, *10*, 21–36.
- [6] P. Guionneau, E. Collet, in *Spin-Crossover Mater. Prop. Appl.* (Ed.: M.A. Halcrow), John Wiley & Sons, **2013**, pp. 507–526.
- [7] M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials : Properties and Applications*, Wiley-Blackwell, Oxford, UK, **2013**.
- [8] G. G. Levchenko, A. V. Khristov, V. N. Varyukhin, *Low Temp. Phys.* **2014**, *40*, 571–585.
- [9] P. Gütllich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391.
- [10] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313–3335.
- [11] P. Gütllich, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Garcia, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, S1087–S1108.
- [12] S. Bonhommeau, G. Molnár, M. Goiran, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 064424.
- [13] C. Roux, J. Zarembowitch, J.-P. Itié, A. Polian, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 574–580.
- [14] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142–2160.
- [15] L. Stoleriu, P. Chakraborty, A. Hauser, A. Stancu, C. Enachescu, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 134102.
- [16] H. Spiering, in *Top. Curr. Chem.*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2004**, pp. 171–195.
- [17] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gütllich, in *Top. Curr. Chem.*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2004**, pp. 23–64.
- [18] E. König, G. Ritter, J. Waigel, H. A. Goodwin, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 3055–3061.
- [19] C. Roux, J. Zarembowitch, J.-P. Itié, A. Polian, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 574–580.
- [20] P. Á. Szilágyi, S. Dorbes, G. Molnár, J. A. Real, Z. Homonnay, C. Faulmann, A. Bousseksou, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 2681–2686.
- [21] C. B. Barger, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1633–1644.
- [22] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5045–5048.
- [23] G. J. Long, B. B. Hutchinson, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 608–613.

- [24] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gutlich, J. F. Letard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 545–553.
- [25] H. J. Shepherd, T. Palamarciuc, P. Rosa, P. Guionneau, G. Molnár, J. F. Létard, A. Bousseksou, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 3910–3914.
- [26] L. Merrill, W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.* **1974**, *45*, 290–294.
- [27] S. A. Moggach, D. R. Allan, S. Parsons, J. E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 249–251.
- [28] R. J. Angel, M. Bujak, J. Zhao, G. D. Gatta, S. D. Jacobsen, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 26–32.
- [29] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, G. Le Marchand, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2009**, *42*, 075413.
- [30] T. Varga, A. P. Wilkinson, R. J. Angel, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 4564–4566.
- [31] Y. Shen, R. S. Kumar, M. Pravica, M. F. Nicol, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 4450–4454.
- [32] R. Miletich, D. R. Allan, W. F. Kuhs, *Rev. Mineral. Geochemistry* **2000**, *41*, 445–519.
- [33] M. I. McMahon, **2011**, pp. 69–109.
- [34] O. Grasset, *High Press. Res.* **2001**, *21*, 139–157.
- [35] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, *Science (80-. )*. **1972**, *176*, 284–285.
- [36] P. I. Dorogokupets, A. Dewaele, *High Press. Res.* **2007**, *27*, 431–446.
- [37] P. E. Smith, *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *290*, 36–42.
- [38] R. Miletich, D. R. Allan, W. F. Kuhs, *Rev. Mineral. Geochemistry* **2000**, *41*, 445–519.
- [39] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [40] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [41] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [42] E. Collet, P. Guionneau, *Comptes Rendus Chim.* **2018**, DOI 10.1016/j.crci.2018.02.003.
- [43] M. J. Turner, J. J. Mickinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilake, M. A. Spackman, **2017**.
- [44] M. Manrique-Juárez, I. Suleimanov, E. Hernández, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *Materials (Basel)*. **2016**, *9*, 537.
- [45] G. A. Craig, J. S. Costa, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 745–752.
- [46] A. Grosjean, N. Daro, S. Pechev, L. Moulet, C. Etrillard, G. Chastanet, P. Guionneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1961–1966.
- [47] F. J. Valverde-Muñoz, A. B. Gaspar, S. I. Shylin, V. Ksenofontov, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7906–7914.
- [48] L. Moulet, N. Daro, C. Etrillard, J.-F. Létard, A. Grosjean, P. Guionneau, *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 10.



- [49] N. Paradis, F. Le Gac, P. Guionneau, A. Largeteau, D. Yufit, P. Rosa, J.-F. Létard, G. Chastanet, *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 15.
- [50] J. C. Chervin, B. Canny, J. M. Besson, P. Pruzan, *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*, 2595–2598.
- [51] A. P. Hammersley, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 646–652.
- [52] C. Prescher, V. B. Prakapenka, *High Press. Res.* **2015**, *35*, 223–230.
- [53] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.
- [54] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79–83.
- [55] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, in *Top. Curr. Chem.*, **2004**, pp. 97–128.
- [56] R. J. Angel, M. Alvaro, J. Gonzalez-Platas, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 405–419.
- [57] J. Gonzalez-Platas, M. Alvaro, F. Nestola, R. Angel, IUCr, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 1377–1382.
- [58] H. J. Shepherd, T. Palamarciuc, P. Rosa, P. Guionneau, G. Molnár, J.-F. Létard, A. Bousseksou, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 3910–3914.
- [59] H. J. Shepherd, P. Rosa, L. Vendier, N. Casati, J.-F. Létard, A. Bousseksou, P. Guionneau, G. Molnár, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5265.
- [60] H. J. Shepherd, S. Bonnet, P. Guionneau, S. Bedoui, G. Garbarino, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, G. Molnár, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 144107.
- [61] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [FeIIIn(NCS)2] Complexes*, **2004**.
- [62] M. J. Cliffe, A. L. Goodwin, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 1321–1329.
- [63] A. Diaconu, S.-L. Lupu, I. Rusu, I.-M. Risca, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, P. Demont, A. Rotaru, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3147–3151.
- [64] G. Levchenko, G. V. Bukin, S. A. Terekhov, A. B. Gaspar, V. Martínez, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 8176–8182.
- [65] A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, G. V. Bukin, G. Levchenko, J. A. Real, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2949–2953.
- [66] G. Molnár, V. Niel, J.-A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3149–3155.
- [67] E. Codjovi, N. Menéndez, J. Jeftic, F. Varret, *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.* **2001**, *4*, 181–188.
- [68] Y. Yamamoto, M. Nomura, H. Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1977**, *16*, 397–401.
- [69] H. J. Shepherd, S. Bonnet, P. Guionneau, S. Bedoui, G. Garbarino, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, G. Molnár, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84*, 1–9.
- [70] H. J. Shepherd, P. Rosa, L. Vendier, N. Casati, J.-F. Létard, A. Bousseksou, P. Guionneau, G. Molnár, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5265–71.

- [71] V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H. A. Goodwin, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 393–399.
- [72] H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 10089–10105.
- [73] P. Gütllich, V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1811–1829.
- [74] R. W. Cheary, A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 109–121.
- [75] W. A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *19*, 267–272.





Conclusion générale

## Conclusion

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a pour originalité l'étude d'un unique composé à **transition de spin**. Ce choix a permis d'effectuer **une analyse multi-échantillon, multi-échelle et multi-contrainte**. En effet, le phénomène de transition de spin a été caractérisé à la fois sur des poudres polycristallines et sur des monocristaux, de l'échelle atomique avec la sphère de coordination, à l'échelle macroscopique avec les particules et les monocristaux. En outre, une investigation approfondie de la transition de spin sous pression a été réalisée. Ainsi, des résultats inédits ont été obtenus grâce à l'utilisation complémentaire de la diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal ainsi que d'autres techniques de mesures comme la calorimétrie, les mesures magnétiques, la spectroscopie Mössbauer et la microscopie électronique.

Ce travail a permis notamment d'apporter des **informations cruciales concernant les échelles physiques à ce jour très peu explorées** et de fournir des éléments significatifs à **la connaissance des effets de pression sur la transition de spin**. Ainsi, les avancées principales de ce travail sont :

- L'obtention d'**un composé présentant une large hystérèse thermique centrée autour de la température ambiante**. Ce travail démontre que cet objectif est réalisable pour **un composé moléculaire** et ce, de surcroît, sans que le caractère cristallin ne soit endommagé au cours de la transition de spin. De plus, le composé étudié ici **sous forme de poudre et de monocristal**, transite à température ambiante sous l'effet d'une pression qualifiée de **modeste**. Des conditions de température et pression "quotidiennes" pour l'observation des transitions sont donc possibles pour les matériaux moléculaires à conversion de spin. Malgré les difficultés expérimentales liées à l'étude de tels matériaux nécessitant, justement, d'explorer les propriétés de part et d'autres de la température ambiante, ces derniers offrent de belles perspectives d'applications. (*Chem. Commun 2017, Chapitres II et V*)
- Si au final, **les écarts** sur les caractéristiques de transition de spin liés aux **différentes techniques de mesures** sont **limités** (sous réserve de l'utilisation de protocoles rigoureux), les formes d'échantillons, **poudre et monocristaux**, peuvent présenter de très **fortes disparités de comportement** par exemple sur les températures de transition et largeur d'hystérèse. Ces conclusions ont pu être mises en évidence par la comparaison globale et systématique des caractéristiques de transition de spin lorsque l'échantillon est sous forme de poudre et monocristal, y compris une comparaison des techniques

habituellement utilisées pour caractériser la transition de spin (DRX, SQUID, DSC, Mössbauer). La sonde cristallographique a permis notamment de mettre en évidence, en proportion variable, la présence d'une partie « non cristalline » dans les échantillons capable d'influencer significativement les caractéristiques de transition de spin (**Chapitres III et IV**)

- Pour la première fois, **les dilations isobares et les compressibilités isothermes des phases HS et BS** ont pu être obtenues dans des conditions thermodynamiques (T,P) identiques pour un composé à transition de spin. **La déconvolution des comportements** a été rendue possible par un travail sur poudre reposant sur une expérimentation fine et méticuleuse. Jusqu'à ce travail, les études dans la littérature ne présentaient que le comportement de la phase majoritaire ou une moyenne des comportements des phases HS et BS (**Chapitres III et V**)
- **La description complète d'une transition structurale associée à la transition de spin sous pression et ce à différentes températures.** Ce travail est probablement **le plus complet** en la matière à ce jour dans la littérature et s'appuie sur le développement d'une expérimentation précise adaptée à l'étude de composés moléculaires. Il a notamment permis un accès aux valeurs **des modules d'élasticité des phases HS et BS et la vérification expérimentale de la relation entre  $T_{1/2}$  et  $P_{1/2}$ .** (*Chem. Eur J 2018, Chapitre V*)
- Une mise en évidence, sur un même composé, de **la complexité et de l'imbrication des différents facteurs influençant les caractéristiques de transition de spin**, dont la largeur d'hystérèse. Contrôler ces dernières peut se faire en jouant sur un panel de paramètres allant des modifications d'interactions intermoléculaires (polymorphisme) aux tailles de particules, à la qualité cristalline, en passant par les dilutions moléculaire et métallique. (*Crystals 2018, Chapitres III et IV*)

La grande difficulté de la description et du contrôle du phénomène de transition de spin réside dans la multiplicité de facteurs en jeu, ce qui est mis ici en évidence par l'étude complète - de la synthèse aux caractérisations tant usuelles que pionnières - d'un seul et même composé sous ses différentes formes. **Cette diversité de comportement offerte par les composés à conversion de spin est en fait une chance offrant une multitude de possibilité vers le design rationnel de matériaux à transition de spin.**



En ce sens, le travail de cette thèse offre une importante **avancée méthodologique** dans la compréhension des relations structure-propriétés. Il est maintenant souhaitable d'augmenter le nombre de données structurales d'une part concernant l'échelle microstructurale et d'autre part concernant les propriétés sous pression. **Les résultats énoncés dans ce manuscrit devront donc être étendus à un plus large panel de composés mais ils ouvrent la voie à une compréhension et à une maîtrise globale, multi-contraintes et multi-échelles du phénomène de conversion de spin.**

Les techniques et les logiciels de diffraction ainsi que les méthodes d'analyse sont en constante évolution. Il est alors évident que **la cristallographie a encore beaucoup à apporter dans la compréhension et le développement des matériaux moléculaires.**

## Conclusion

## Annexes

## Table des matières

Annexes .....	276
Annexe 1 : Analyses par RMN du proton du précurseur de ligand et du ligand PM-PeA. ....	278
Annexe 2 : Facteurs de qualité .....	285
Annexe 3 : Labelling des atomes des différentes structures moléculaires de $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ ..	287
Annexe 4 : Optimisation du protocole expérimental de diffraction des rayons-X sur poudre. ....	288
Annexe 5 : Affinement Rietveld sur Jana 2006 et sur Full Prof. ....	290
Annexe 6 : Fichier de calibration pour le diffractomètre Rigaku MM007 .....	293
Annexe 7 : Procédure d'intégration des données IECB.....	294
Annexe 8 : Liste des facteurs de reliabilité des affinements Rietveld en variation de température pour les poudres A, B et C.....	295
Annexe 9 : Liste des facteurs de reliabilité des affinements Rietveld en variation de pression à température ambiante, 313 K, 333 K et 353 K.....	299
Annexe 10 : Articles publiés au cours de ce travail de thèse .....	304

## Annexe 1 : Analyses par RMN du proton du précurseur de ligand et du ligand PM-PeA.

Des analyses RMN ont été effectuées sur le précurseur de ligand, la 4(2-phényléthynyl)aniline et sur le ligand PM-PeA, N-(2'-pyridylméthylène) -4- (phényléthynyl)aniline, pour s'assurer de la synthèse du produit recherché ainsi que de sa pureté. Ces analyses ont été effectuées en dissolvant quelques milligrammes (une pointe de spatule) de chaque composé dans du chloroforme deutéré.

La **figure 1** est le spectre expérimental obtenu pour la 4(2-phényléthynyl)aniline et la **figure 2** est un zoom sur les pics principaux. La **figure 3** représente le spectre calculé de la 4(2-phényléthynyl)aniline. Les **figures 2** et **3** montrent qu'il y a un bon accord entre les spectres expérimentaux et calculés. De plus, l'intégration des pics dans la **figure 2** nous donnent le nombre de protons attendus. Très peu de pics supplémentaires sont observés et ceux qui le sont ont une intensité très faible en comparaison des pics provenant du composé. Nous pouvons donc conclure que la 4(2-phényléthynyl)aniline a bien été synthétisée avec une pureté convenable pour la suite de la synthèse.

La **figure 4** est le spectre expérimental obtenu pour le ligand PM-PeA et la **figure 5** est un zoom sur les pics principaux. Les **figures 6** et **7** représentent respectivement les spectres calculés du ligand PM-PeA et de la 2-pyridine carboxaldéhyde. A nouveau, il y a un bon accord entre les spectres calculés et expérimentaux (**figures 5** et **6**) et ce qui montre que la molécule synthétisée est bien le ligand PM-PeA. Aussi, nous remarquons un pic caractéristique de la 2-pyridine carboxaldéhyde autour de 10,2 ppm. Toutefois, la présence de 2-pyridine carboxaldéhyde n'est pas un problème pour la complexation. L'intégration des pics s'avère un peu plus difficile dans ce cas car nombre d'entre eux sont superposés. Néanmoins, nous pouvons conclure que le ligand PM-PeA a bien été synthétisé.

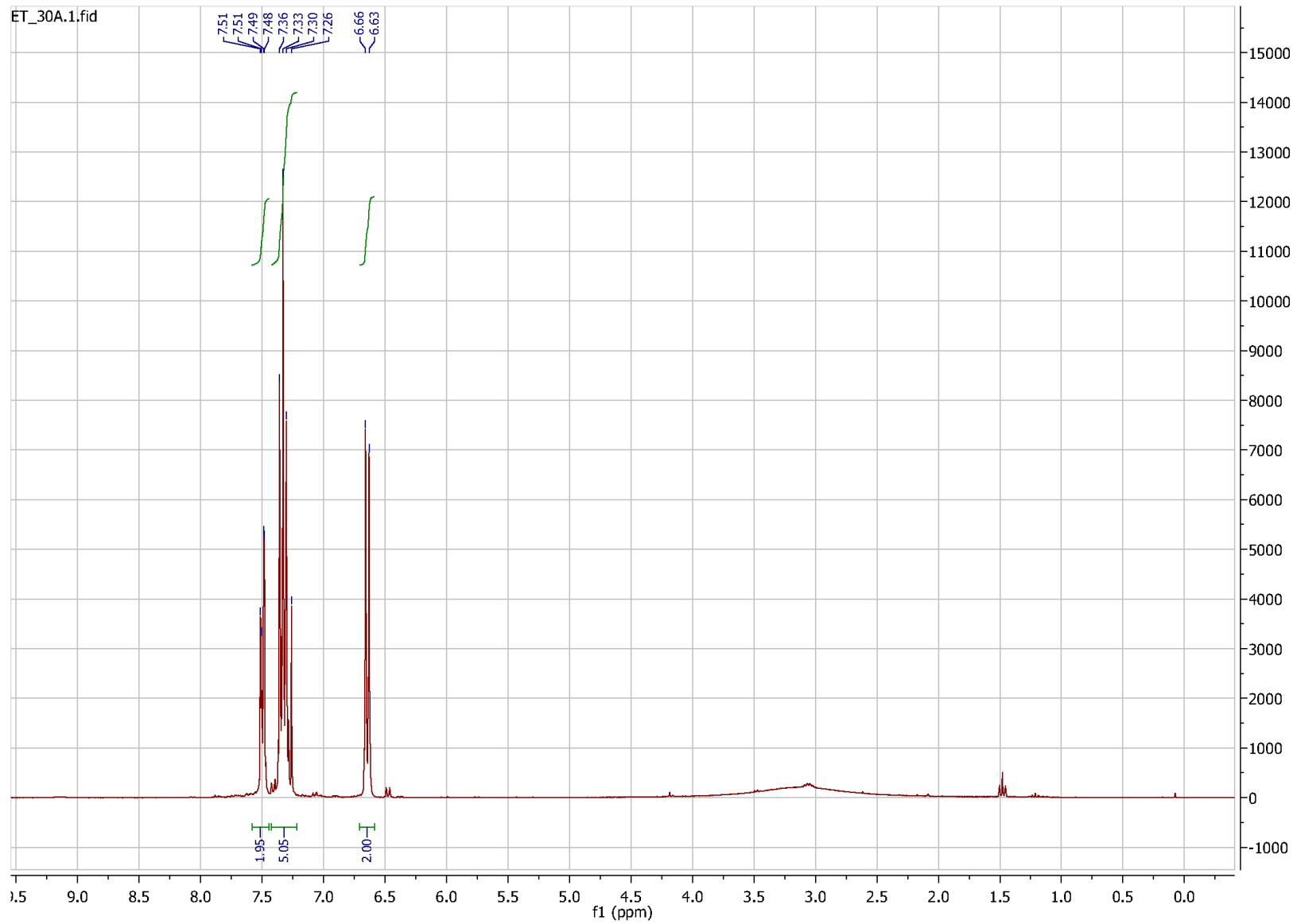


Figure 1: Spectre RMN du proton expérimental de la 4(2-phényléthyne)aniline.

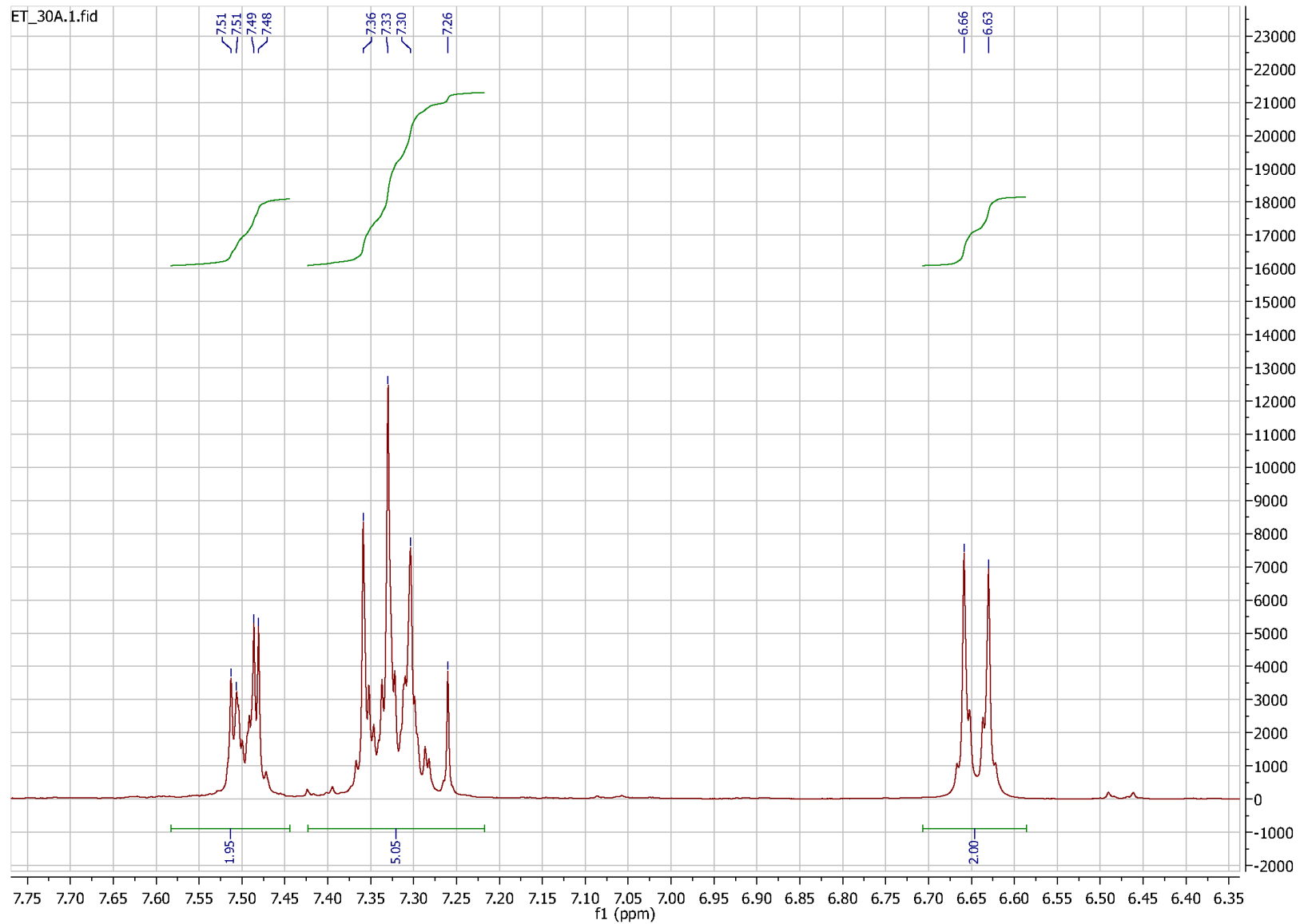


Figure 2: Zoom sur les principaux pics du spectre RMN du proton expérimental de la 4(2-phényléthynyl)aniline.

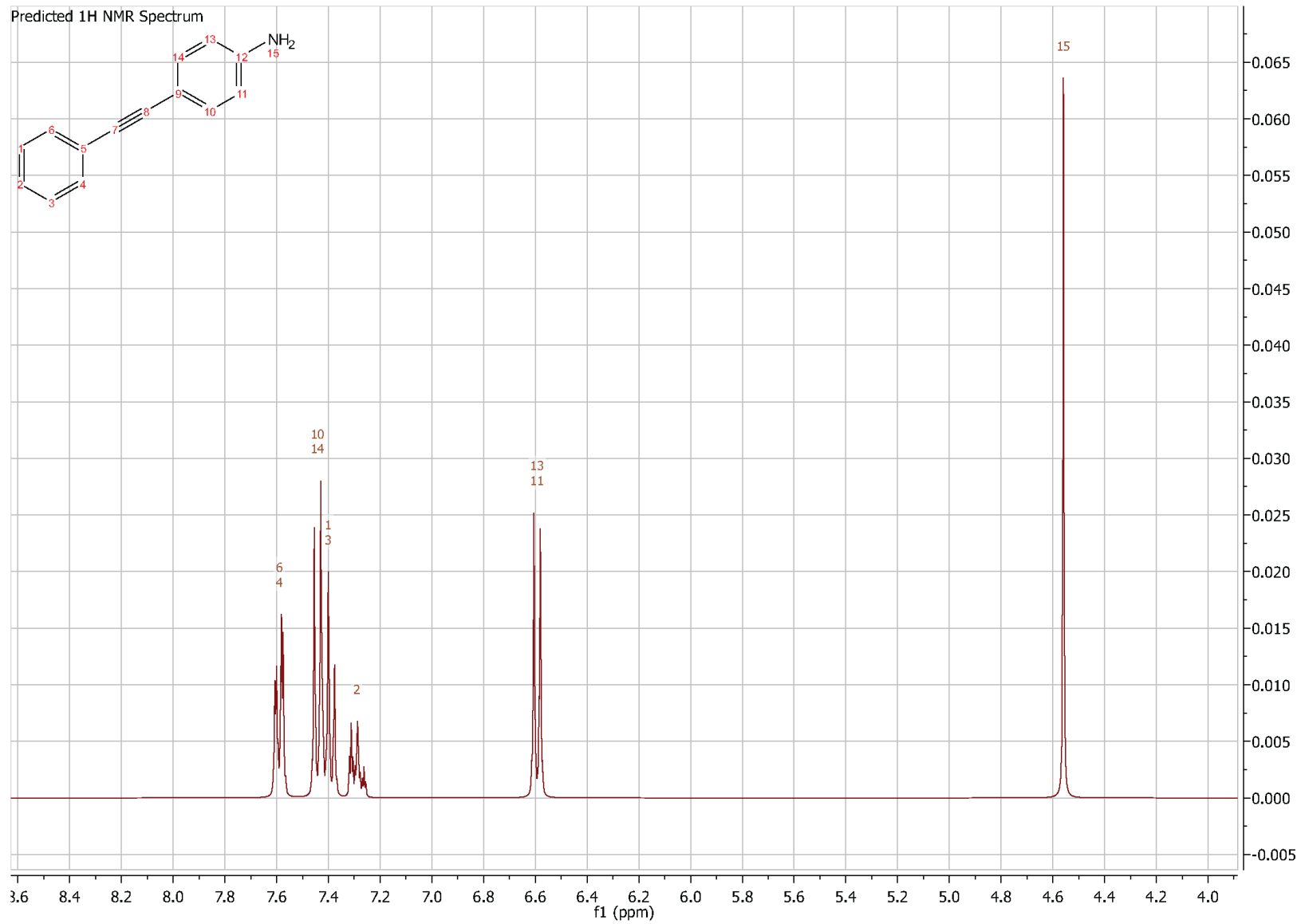


Figure 3: Spectre RMN du proton calculé de la 4(2-phényléthynyl)aniline.



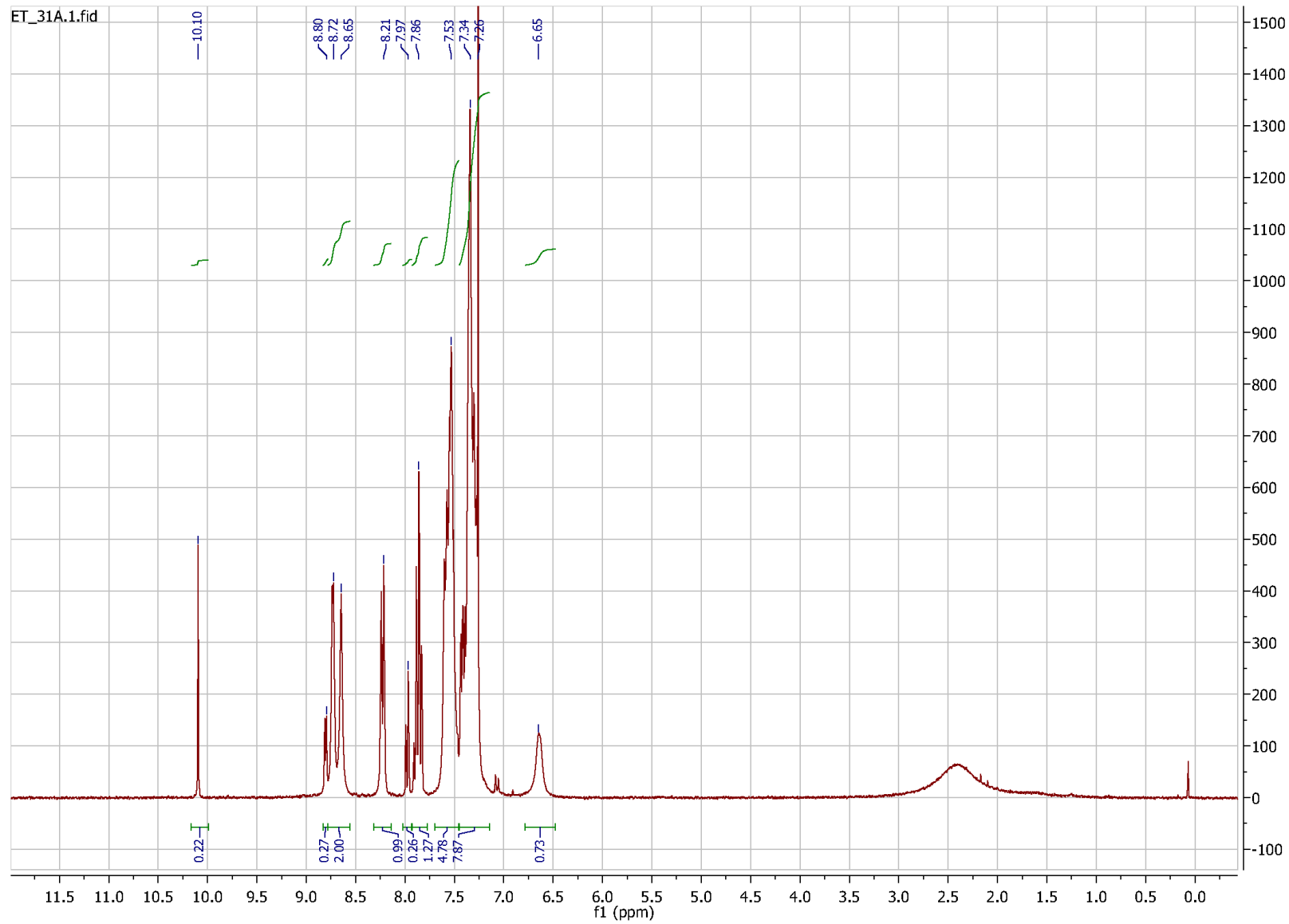


Figure 4: Spectre RMN du proton expérimental du ligand PM-PeA.

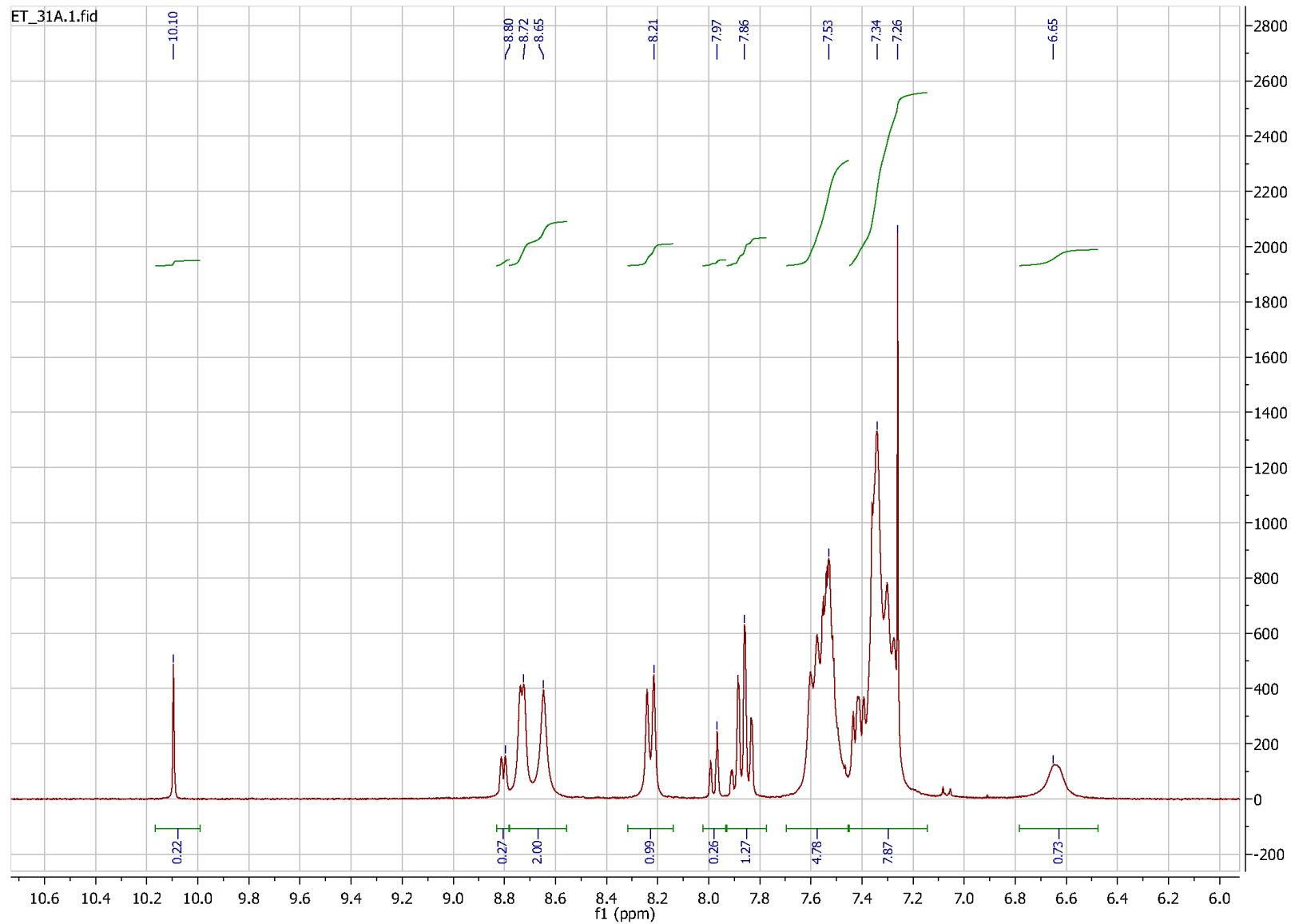


Figure 5 : Zoom sur les principaux pics du spectre RMN du proton expérimental du ligand PM-PeA.

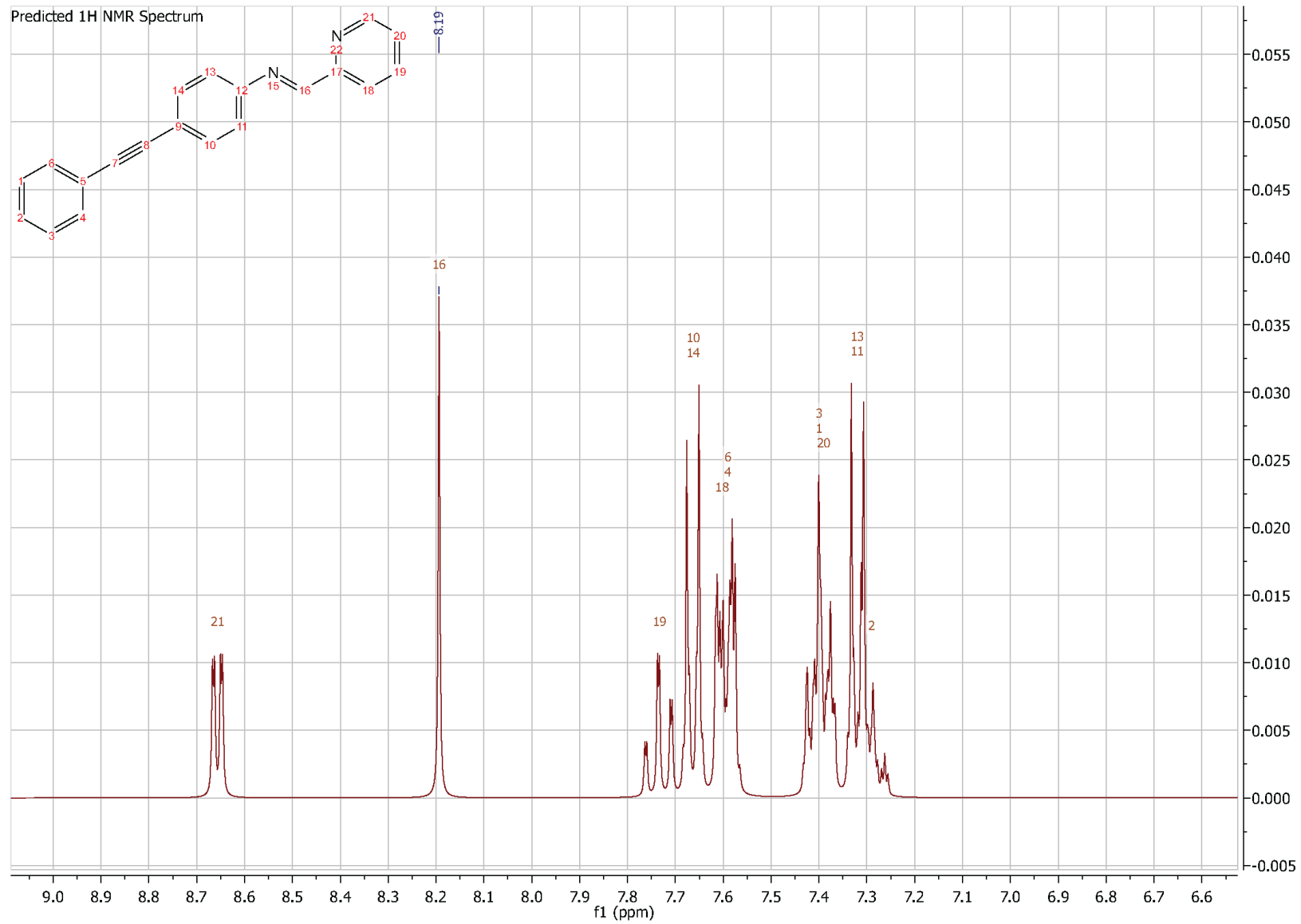


Figure 6 : Spectre RMN du proton calculé du ligand PM-PeA.

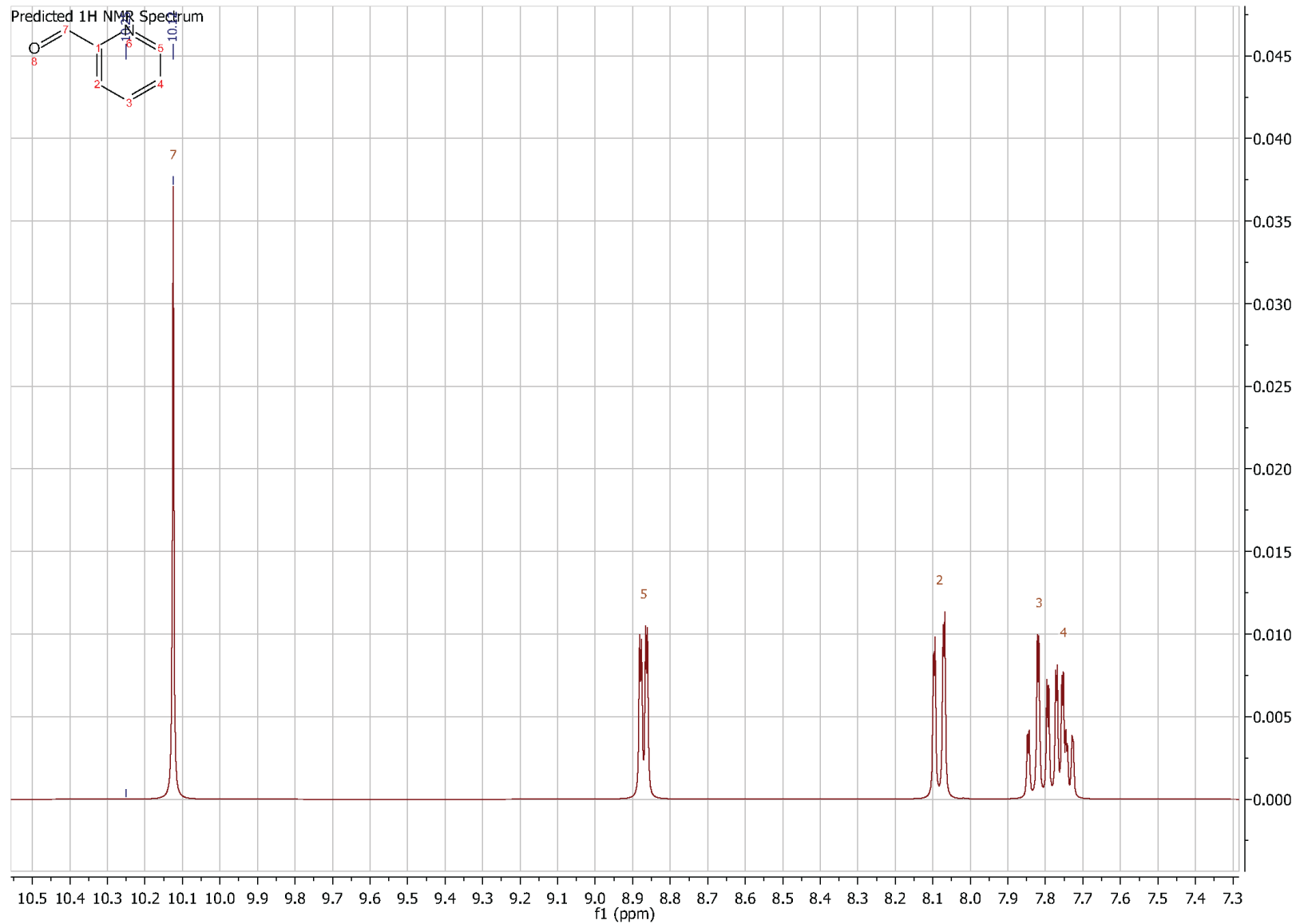


Figure 7 : Spectre RMN du proton calculé de la 2-pyridine carboxaldéhyde.

## Annexe 2 : Facteurs de qualité

### Sur monocristal : facteurs de qualité d'une structure

- Le facteur de fiabilité « R »

Ce facteur est le plus couramment employé pour indiquer la qualité d'un affinement structural. Il représente l'écart entre le modèle structural proposé et l'arrangement structural réel. En conséquence la valeur de R doit être la plus faible possible. Différents facteurs de fiabilité sont utilisés. Le facteur nommé **R<sub>all</sub>** est calculé sur l'ensemble des réflexions mesurées. Le facteur **R<sub>obs</sub>**, noté aussi **R<sub>1</sub>** est calculé sur les réflexions « observées » c'est-à-dire sur celle ayant un rapport signal sur bruit supérieur à 2. Généralement, une valeur de R<sub>obs</sub> inférieure à 0,05 (5%) peut être considérée comme convenable

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|}$$

avec F<sub>o</sub> les facteurs de structures observés et F<sub>c</sub> les facteurs de structures calculés

- Le facteur de fiabilité **R<sub>int</sub>**

Ce facteur se calcule de la même manière que le précédent mais en tenant compte uniquement des réflexions homologues. Il permet de vérifier la symétrie et que le groupe de Laue est correct. Si c'est le cas il doit être autour de 0,05 (5%). Le facteur de reliabilité pondéré « Rw »

- Le facteur de fiabilité « wR<sub>2</sub> »

La différence principale avec le facteur précédent vient de la pondération de chacune des réflexions. En effet, dans ce cas chaque facteur de structure (calculé ou observé) est affecté par un facteur de pondération qui donne plus de « poids » à tel ou tel groupe de réflexions. Dans la plupart des cas le poids (facteur de pondération w) donne plus d'importance aux réflexions d'intensité moyenne. Le facteur de pondération w est calculé de façon empirique. La pondération la plus simple consiste à minimiser les réflexions ayant un bruit de fond important (donc mal mesurées). Dans ce cas la valeur raisonnable attendue pour **wR<sub>2</sub>** doit être inférieure à 0,15 (15 %) et d'une façon générale elle doit représenter au maximum 2 à 3 fois la valeur de R<sub>1</sub>.

$$wR_2(F^2) = \left( \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- Le paramètre dit « Goodness of fit : Gof », parfois noté **S**

Ce paramètre permet de valider le schéma de pondération et doit être de l'ordre de 1. Une valeur supérieure peut indiquer un mauvais groupe d'espace alors qu'une valeur inférieure est le signe d'une mauvaise correction d'absorption ou un désordre dans la structure.

$$Gof = S = \left( \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{N_{\text{Réfl. uniques}} - N_{\text{Paramètres}}} \right)^{1/2}$$

#### Sur poudre : facteurs de qualité du profil de raie

Les différents facteurs présentés ci-après jugent de la qualité de la superposition des diffractogrammes observé et calculé.

- Le facteur de fiabilité «  $R_p$  »

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,c}|}{\sum_i y_{i,obs}}$$

- Le facteur de fiabilité «  $R_{wp}$  »

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c})^2}{\sum_i \omega_i y_{i,obs}^2} \right]^{1/2} \text{ avec } \omega_i = 1/\sigma_i^2$$

- Le facteur de fiabilité «  $cR_p$  »

$$cR_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,c}|}{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,f}|}$$

- Le facteur de fiabilité «  $cR_{wp}$  »

$$cR_{wp} = \left[ \frac{\sum_i^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c})^2}{\sum_i \omega_i |y_{i,obs} - y_{i,f}|^2} \right]^{1/2}$$

avec  $y_{i,obs}$  le nombre de coups observés au pas  $i$ ,  $y_{i,c}$  le nombre de coups total calculé au pas  $i$ ,  $y_{i,f}$  le nombre de coup de fond calculé au pas  $i$  et  $\sigma_i$  l'écart type sur  $y_i$ .

Lorsque le bruit de fond est important, comme c'est le cas sur les diffractogrammes analysés dans ce manuscrit, les paramètres  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  sont mieux adaptés pour juger de la qualité car elles tiennent compte du bruit de fond.

Annexe 3 : Labelling des atomes des différentes structures moléculaires de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$

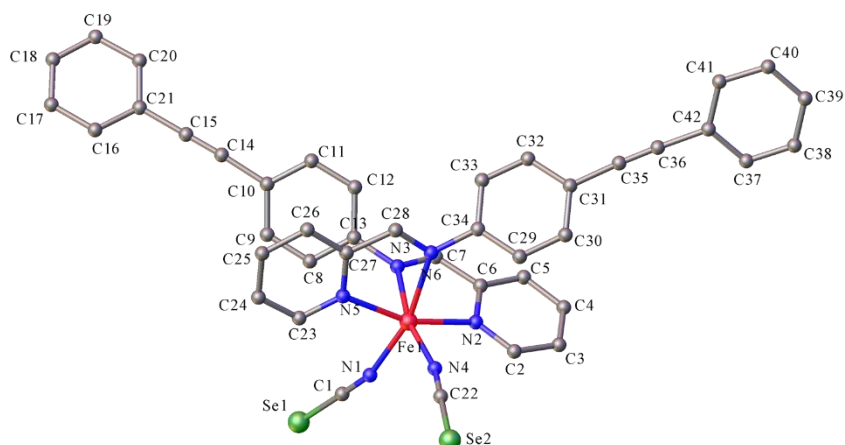


Figure 8: Unité asymétrique avec le nom de chaque atome de la phase I de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS, monoclinique  $P2_1/c$ , à température ambiante.

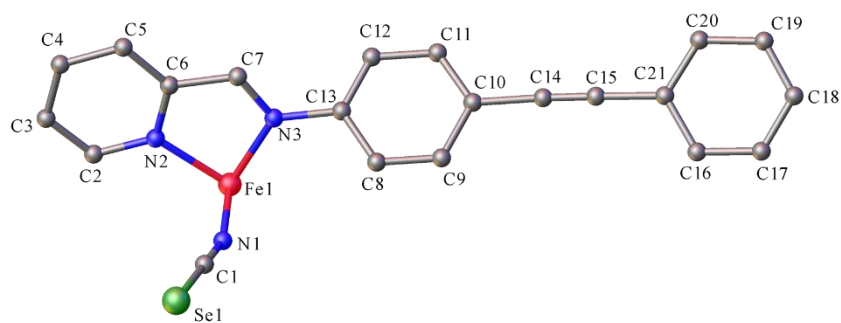


Figure 9: Unité asymétrique avec le nom de chaque atome de la phase I de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état BS orthorhombique  $Pccn$ , à 230 K.

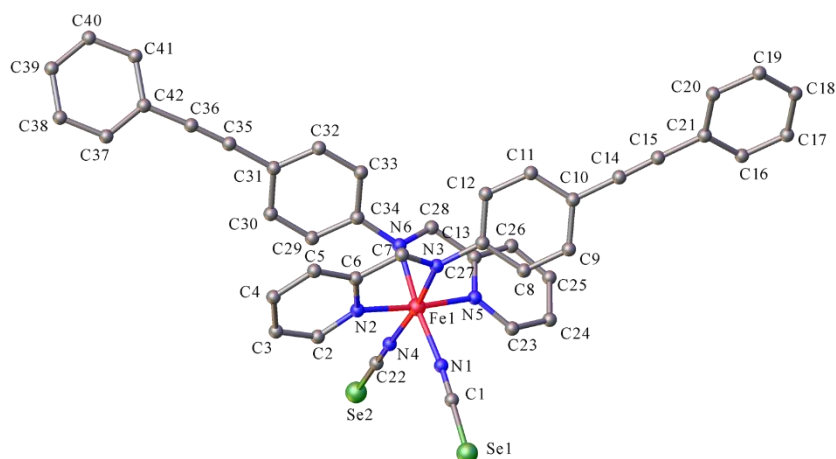


Figure 10: Unité asymétrique avec le nom de chaque atome de la phase II de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  dans l'état HS, monoclinique  $P2_1/c$ , à température ambiante.

#### Annexe 4 : Optimisation du protocole expérimental de diffraction des rayons-X sur poudre.

L'analyse des diffractogrammes de poudre obtenu par diffraction des rayons X étant très fine, il a été nécessaire de mettre en place un protocole de mesure spécifique et d'adapter les paramètres du diffractomètre afin de mesurer les intensités le plus précisément possible.

Le diffractomètre utilisé est un PANalytical X'Pert Pro, à géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  avec une source de rayons X : Cu- $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ , un monochromateur avant au Ge (111) et un détecteur multicanaux : X'Celerator. La poudre a été placée sur un porte-échantillon avec un wafer de silicium, ne donnant aucun signal sous le faisceau de rayons X, de 15 mm de diamètre. La poudre a été déposée sur le wafer de silicium et son niveau a été égalisé à l'aide d'une lame de rasoir afin d'éviter les effets d'orientation préférentielle. Les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés entre 4 et 40° en  $2\theta$ .

Nous avons cherché quelle fente de divergence utiliser afin que seule la poudre soit éclairée par le faisceau de rayons X quel que soit l'angle du faisceau incident, sachant que le faisceau est divergent et donc que la zone éclairée la plus large est à bas  $\theta$ . Nous avons donc calculé la zone éclairée à 4° et 40° avec une fente de divergence de  $1/8^\circ$ . Les détails du calcul sont donnés dans les **figures 11** et **12**. Le temps d'exposition est ajusté en fonction de l'échantillon analysé mais est généralement de 2 500s. Enfin, pour limiter le bruit de fond, les fenêtres de réception en énergie du détecteur ont été partiellement fermées afin de filtrer le signal provenant de la fluorescence du fer.

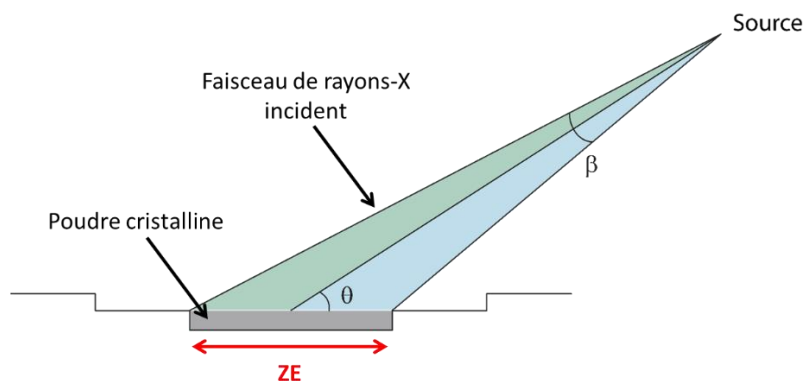


Figure 11 : Schéma représentant la zone éclairée ZE par le faisceau de rayon X (divergent) lors d'une expérience de diffraction sur poudre.

Pour calculer la largeur de la zone éclairée, ZE, nous avons modélisé le faisceau incident par un triangle dont le sommet est la source. La bissectrice de l'angle  $\beta$  au sommet forme avec la surface de la poudre un angle  $\theta$ . Nous avons séparé le faisceau incident en deux triangles, comme représenté ci-dessus et nous avons calculé la longueur de la base de chaque triangle.



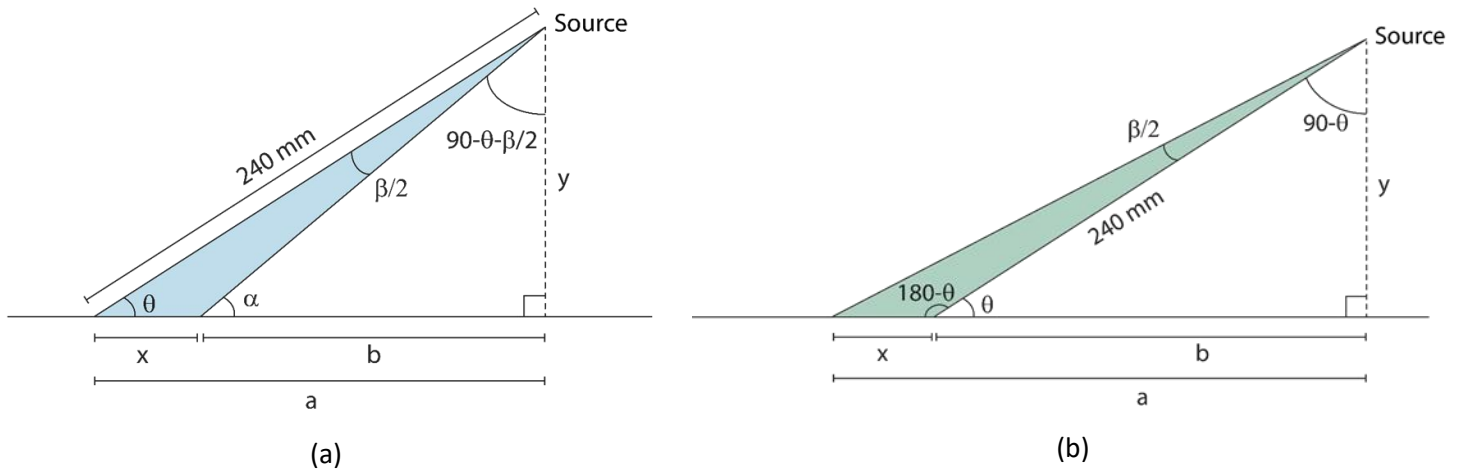


Figure 12: Schéma représentant la division en deux triangles de la zone éclairée par le faisceau de rayons X

Dans le premier triangle (**figure 12.a**), où  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\beta$  l'angle issue de la fente de divergence, nous cherchons à calculer  $x$ .

$$\begin{aligned} x &= a - b = (\cos \theta \times 240) - \tan\left(90 - \theta - \frac{\beta}{2}\right) \times y \\ &= (\cos \theta \times 240) - \tan\left(90 - \theta - \frac{\beta}{2}\right) \times 240 \times \sin \theta \end{aligned}$$

Pour  $\beta = 0,125^\circ$  (fente  $1/8^\circ$ ),  $x = 7,3$  mm si  $\theta = 2^\circ$  ( $2\theta = 4^\circ$ ) et  $x = 0,8$  mm si  $\theta = 20^\circ$  ( $2\theta = 40^\circ$ ).

Dans le deuxième triangle (**figure 12.b**), où  $\theta$  est aussi l'angle de diffraction et  $\beta$  l'angle issue de la fente de divergence, nous cherchons à calculer  $x$ .

$$\begin{aligned} x &= a - b = \left(\tan\left(90 - \theta + \frac{\beta}{2}\right) \times y\right) - \cos \theta \times 240 \\ &= \left(\tan\left(90 - \theta + \frac{\beta}{2}\right) \times 240 \times \sin \theta\right) - \cos \theta \times 240 \end{aligned}$$

Pour  $\beta = 0,125^\circ$  (fente  $1/8^\circ$ ),  $x = 7,7$  mm pour  $\theta = 2^\circ$  ( $2\theta = 4^\circ$ ) et  $x = 0,8$  mm pour  $\theta = 20^\circ$  ( $2\theta = 40^\circ$ ).

On a  $ZE = x_1 + x_2$  et donc  $ZE = 15$  mm à  $2\theta = 4^\circ$  et  $1,6$  mm à  $2\theta = 40^\circ$  avec une fente de divergence de  $1/8^\circ$ . Nous avons donc toujours utilisé un porte échantillon ayant un diamètre de 15 mm et nous avons toujours enregistré les diffractogrammes avec une fente de divergence  $1/8$ .

## Annexe 5 : Affinement Rietveld sur Jana 2006 et sur Full Prof.

L'exploitation des diffractogrammes de poudre a été réalisée avec deux logiciels différents, Jana 2006 et FullProf, et deux approches différentes, utilisation des paramètres fondamentaux et d'un fichier de résolution instrumentale.

Les structures HS et BS étant connues grâce aux expériences de diffraction sur monocristal, il a été possible d'effectuer des affinements Rietveld pour chacun des diffractogrammes quelle que soit l'approche choisie. La méthode Rietveld est une méthode d'affinement quantitative permettant de déterminer les fractions massiques des différentes phases dans le cas d'un mélange. Par ailleurs, il est possible de procéder à une analyse microstructurale (taille des domaines cohérents et microdéformations) en tenant compte de l'élargissement des pics de Bragg. En effet, la forme des pics de diffraction est modélisée à l'aide de la fonction Thompson-Cox Hastings Pseudo-Voigt<sup>[3]</sup>, combinaison linéaire de fonctions Gaussienne et Lorentzienne. De manière empirique, il a été admis que l'élargissement des pics de Bragg dû à la taille des domaines cohérents est un élargissement Lorentzien, alors que l'élargissement des pics de Bragg dû aux microdéformations est un élargissement Gaussien. La faible cristallinité des composés moléculaires a pour conséquence un effondrement de l'intensité du diffractogramme à haut  $\theta$ . Ceci implique que la contribution des microdéformations à l'élargissement des pics de Bragg, avec une dépendance en  $1/\tan\theta$ , est difficile à évaluer car elle devient significative uniquement aux angles élevés. L'élargissement des pics de Bragg est donc essentiellement lié aux tailles des domaines cohérents, dont la dépendance est en  $1/\cos\theta$ .

Afin de distinguer la contribution provenant de l'échantillon de la contribution instrumentale, à l'élargissement des pics de Bragg, deux approches sont possibles. La première est celle des paramètres fondamentaux (Jana 2006) et la deuxième est celle utilisant un fichier de résolution instrumentale (FullProf). Ce fichier de résolution instrumentale est préparé à l'aide du diffractogramme d'un composé de référence, ici le  $\text{LaB}_6$ , enregistré avec le même protocole expérimental que les poudres cristallines étudiées. Les paramètres fondamentaux et le fichier de résolution instrumentale sont donnés dans le **tableau 1**.

Tableau 1: Contribution instrumentale avec l'approche des paramètres fondamentaux pour Jana 2006 et avec le fichier de résolution instrumentale pour Full Prof.

Jana 2006		Full Prof	
Paramètres fondamentaux		Fichier résolution instrumentale	
Primary radius (mm)	240	$U_{ins}$	0,002099
Secondary radius (mm)	240	$V_{ins}$	-0,000995
Receiving Slit width (mm)	0,07	$W_{ins}$	0,001642
Fixed Divergence slit angle (°)	0,125	$X_{ins}$	0,011604
Source length (mm)	12	$Y_{ins}$	0,004956
Sample length (mm)	10	$Z_{ins}$	0,0
RS length (mm)	15	zero	0,014330
Primary soller (°)	2,3		
Secondary soller (°)	2,3		

Les affinements Rietveld ont été faits sans affiner la position des atomes, les structures cristallines étant connues grâce aux mesures sur monocristal. Un polynôme de Chebyshev à cinq coefficients a été utilisé pour modéliser le bruit de fond. Les paramètres de maille de chacune des phases ont été affinés d'abord séparément puis simultanément. Un paramètre de « déplacement » ayant une dépendance en  $\cos \theta$ , a été affiné si nécessaire (lorsque la préparation de l'échantillon ne coïncide pas parfaitement au niveau de  $2\theta = 0$ ). Les profils des raies ont été modélisés en utilisant une fonction Thompson-Cox Hastings Pseudo-Voigt, en affinant uniquement la contribution Lorentzienne de la taille des domaines cohérents et la contribution Gaussienne des microdéformations. Dans un premier temps, les profils des raies des deux phases ont été contraints à être identiques puis affinés séparément lorsque la qualité des diffractogrammes le permettait.

Les affinements des mêmes diffractogrammes traités avec les deux approches différentes, donnent le même résultat, c'est-à-dire des proportions de phases identiques et des paramètres microstructuraux semblables. Ceci valide les deux méthodes.

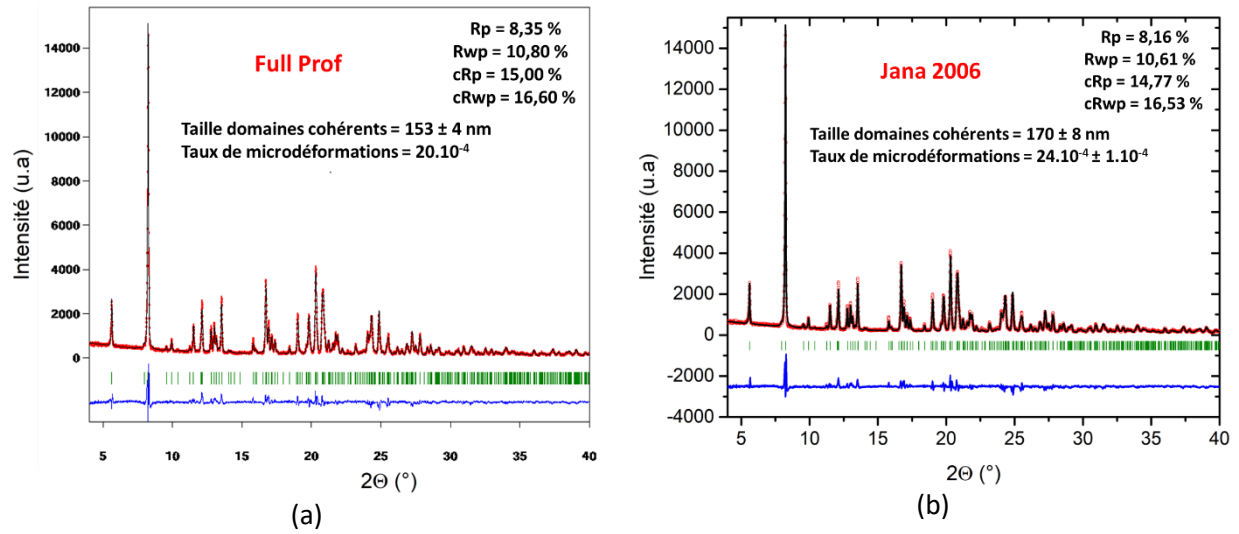


Figure 13: Diffractogramme expérimental de  $[Fe(PM-PeA)_2(NCSe)_2]$  dans l'état HS enregistré à température ambiante (cercles rouges), calculés (ligne noire) et différence (ligne bleue) affiné avec (a) logiciel FullProf et (b) le logiciel Jana2006, avec en trait verts les positions des pics de Bragg

## Annexe 6 : Fichier de calibration pour le diffractomètre Rigaku MM007

Comme il a été expliqué dans le manuscrit, compte-tenu des appareils à disposition au laboratoire et de l'intervalle de température étudié, les expériences de diffraction des rayons X sur poudre à température variable ont été effectuées sur un appareil initialement dédié aux monocristaux. Pour tenir compte de la contribution instrumentale, ici assez importante, à l'élargissement des pics de Bragg du diffractogramme de poudre, nous avons établi un fichier de calibration. Pour cela, nous avons enregistré un diffractogramme du silicium (NIST SRM 640e), choisi comme calibrant, dans des conditions expérimentales très proches de celles utilisées pour l'étude de la poudre de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  (**tableau 2**). Un capillaire en verre de 0,3 mm de diamètre a été utilisé. Il a été fixé sur le goniomètre avec une colle époxy résistant à haute température (500 K), l'Araldite® 2013.

Tableau 2: Stratégie de collecte pour enregistrer le diffractogramme du silicium (NIST SRM 640°) à température ambiante.

	Dx (mm)	$\omega$ (°)	$\varphi$ (°)	$\chi$ (°)	$t_{\text{exp}}$ (s)	°/image (°)	Longueur du $\varphi$ scan (°)
<b>1<sup>er</sup> <math>\varphi</math> scan</b>	127,4	180	0	0	600	180	180

L'image de diffraction a ensuite été intégrée à l'aide du logiciel 2DP (2D Data Processing, Rigaku). La position du détecteur et la position du centre du faisceau de rayons X ont été affinées (distance détecteur = 127,32 mm ; X = 3245 ; Y = 1276,5). Ces paramètres ont ensuite été utilisés pour intégrer les images et extraire les diffractogrammes de poudre de  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Le diffractogramme du silicium a ensuite été affiné à l'aide du logiciel Jana 2006 afin d'extraire la contribution instrumentale. La taille des domaines cohérents du NIST 640e est estimée à 0,4  $\mu\text{m}$  et le taux de microdéformations est considérée comme nul. Ainsi, nous avons pu remonter à la valeur du paramètre LX associée dans Jana 2006, à l'élargissement des pics de Bragg dû à la taille des domaines cohérents du silicium (LX = 1,40485). Seuls les paramètres LX, GW et LY ont ensuite été affinés, les paramètres de maille ayant été fixés ( $a = 5,43118 \text{ \AA}$ ). La contribution instrumentale a été déterminée (**tableau 3**).

Tableau 3: Contribution instrumentale à l'élargissement des pics de Bragg déterminée à l'aide du NIST 640° pour l'appareil Rigaku MM007.

Fichier résolution instrumentale	
<b>GU<sub>ins</sub></b>	0
<b>GV<sub>ins</sub></b>	0
<b>GW<sub>ins</sub></b>	79,99453
<b>LX<sub>ins</sub></b>	1,6809
<b>LY<sub>ins</sub></b>	2,585303

## Annexe 7 : Procédure d'intégration des données IECB

Les diffractogrammes enregistrés sur l'appareil Rigaku MM007 ont été extraits à l'aide du logiciel 2DP (2D Data Processing, Rigaku), en utilisant les paramètres déterminés à l'aide du Silicium (NIST 640e). Les paramètres d'intégration sont les suivants :

<b>D (mm)</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b><math>\beta</math></b>
127,32	3245	1276,5	[4,65 – 50]	[113 – 247]

## Annexe 8 : Liste des facteurs de reliabilité des affinements Rietveld en variation de température pour les poudres A, B et C.

<b>Poudre A</b>	<b>Température (K)</b>	<b>Rp (%)</b>	<b>wRp (%)</b>	<b>cRp (%)</b>	<b>cwRp (%)</b>
Refroidissement	100	1,59	2,2	10,27	9,78
Refroidissement	130	1,46	2,01	9,17	8,79
Refroidissement	150	1,6	2,2	9,86	9,49
Refroidissement	170	1,57	2,16	9,66	9,28
Refroidissement	180	1,53	2,11	9,47	9,12
Refroidissement	190	1,5	2,09	9,3	9,05
Refroidissement	200	1,61	2,19	9,88	9,44
Refroidissement	210	1,63	2,19	10,09	9,54
Refroidissement	215	1,54	2,09	9,43	9,13
Refroidissement	220	1,5	2,03	9,25	8,96
Refroidissement	225	1,42	1,94	8,9	8,72
Refroidissement	230	1,36	1,87	8,43	8,46
Refroidissement	235	1,26	1,7	7,93	7,8
Refroidissement	240	1,21	1,63	7,71	7,59
Refroidissement	245	1,22	1,63	7,77	7,57
Refroidissement	250	1,15	1,56	7,4	7,23
Refroidissement	255	1,07	1,51	6,89	6,92
Refroidissement	260	1,14	1,62	7,49	7,51
Refroidissement	265	1,16	1,6	7,66	7,39
Refroidissement	270	1,41	1,84	9,25	8,5
Refroidissement	300	1,11	1,56	7,52	7,37
Refroidissement	330	0,75	1,08	9,2	8,42
Refroidissement	380	1	1,33	12,24	10,33
Chauffage	120	1,99	2,6	12,35	11,22
Chauffage	140	1,71	2,33	10,69	10,08
Chauffage	160	1,67	2,23	10,34	9,62
Chauffage	180	1,74	2,33	10,8	10,06
Chauffage	200	1,74	2,3	10,79	9,91
Chauffage	220	1,59	2,18	9,84	9,37
Chauffage	240	1,6	2,14	10,01	9,29
Chauffage	250	1,73	2,29	10,89	9,96
Chauffage	260	1,59	2,12	10,04	9,32
Chauffage	270	1,81	2,35	11,34	10,26
Chauffage	275	1,76	2,33	11,31	10,36
Chauffage	280	1,91	2,45	12,06	10,75
Chauffage	285	1,76	2,32	11,24	10,32
Chauffage	290	1,7	2,23	10,94	10,04
Chauffage	295	1,45	1,95	9,4	9,06
Chauffage	300	1,15	1,55	7,46	7,37

Annexes

Chauffage	305	1,2	1,58	7,79	7,48
Chauffage	310	1,31	1,67	8,68	7,96
Chauffage	315	1,11	1,46	7,32	6,95
Chauffage	320	0,99	1,43	6,51	6,72
Chauffage	325	1,2	1,61	7,83	7,53
Chauffage	330	1,19	1,61	7,85	7,57
Chauffage	340	1,21	1,62	7,97	7,58
Chauffage	350	1,11	1,52	7,39	7,21
Chauffage	360	1,13	1,56	7,57	7,38
Chauffage	370	1,13	1,61	7,57	7,62
Chauffage	380	1,22	1,73	8,18	8,21



<b>Poudre B</b>	<b>Température (K)</b>	<b>Rp (%)</b>	<b>wRp (%)</b>	<b>cRp (%)</b>	<b>cwRp (%)</b>
Refroidissement	100	1,2	1,6	11,03	9,49
Refroidissement	150	1,14	1,53	10,47	9,1
Refroidissement	200	1,1	1,49	9,83	8,63
Refroidissement	220	1,23	1,69	9,53	8,62
Refroidissement	225	1,09	1,5	8,35	7,62
Refroidissement	230	1,07	1,47	8,32	7,61
Refroidissement	235	1,09	1,47	8,37	7,52
Refroidissement	240	1	1,39	7,97	7,42
Refroidissement	245	0,91	1,28	7,06	6,75
Refroidissement	250	0,95	1,29	7,61	7,07
Refroidissement	255	0,94	1,28	7,52	7,04
Refroidissement	260	0,8	1,1	6,25	6,05
Refroidissement	265	0,81	1,08	6,5	6,13
Refroidissement	270	0,75	0,98	6,18	5,79
Refroidissement	275	0,76	1	6,58	6,07
Refroidissement	280	0,92	1,23	8,16	7,51
Refroidissement	290	0,84	1,16	8,04	7,61
Refroidissement	300	0,92	1,25	8,48	7,85
Refroidissement	320	0,88	1,2	8,59	7,93
Refroidissement	350	1,02	1,41	9,17	8,6
Refroidissement	380	1,02	1,39	8,04	7,62
Chauffage	125	1,25	1,66	11,88	10,16
Chauffage	175	1,17	1,62	9,94	8,93
Chauffage	225	1,13	1,54	9,48	8,47
Chauffage	250	1,17	1,58	9,92	8,72
Chauffage	270	1,16	1,59	9,64	8,68
Chauffage	280	1,32	1,77	11,39	9,93
Chauffage	285	1,1	1,54	10,12	9,15
Chauffage	290	1,11	1,59	10,37	9,55
Chauffage	295	0,97	1,31	8,34	7,38
Chauffage	300	1,02	1,38	9,33	8,41
Chauffage	305	0,87	1,16	8,49	7,76
Chauffage	310	0,79	1,04	7,2	6,68
Chauffage	315	0,75	0,99	7,15	6,68
Chauffage	320	0,75	0,97	7,06	6,48
Chauffage	325	0,76	1,02	7,94	7,41
Chauffage	330	0,75	1,05	7,91	7,63
Chauffage	335	0,72	1,01	8,16	7,81
Chauffage	340	0,76	1,07	8,57	8,21
Chauffage	360	0,79	1,16	9,03	8,94
Chauffage	380	0,79	1,17	9,65	9,7

<b>Poudre C</b>	<b>Température (K)</b>	<b>Rp (%)</b>	<b>wRp (%)</b>	<b>cRp (%)</b>	<b>cwRp (%)</b>
Refroidissement	100	1	1,37	14,18	10,98
Refroidissement	200	0,85	1,21	11,12	9,16
Refroidissement	245	0,72	1,01	9,18	7,54
Refroidissement	250	0,74	0,99	9,54	7,47
Refroidissement	255	0,72	0,99	9,21	7,52
Refroidissement	260	0,68	0,92	8,65	7,07
Refroidissement	265	0,67	0,92	8,5	7,12
Refroidissement	270	0,61	0,85	7,73	6,71
Refroidissement	275	0,59	0,79	7,54	6,55
Refroidissement	280	0,6	0,81	7,91	6,99
Refroidissement	285	0,62	0,85	8,2	7,11
Refroidissement	290	0,65	0,86	8,48	7,07
Refroidissement	295	0,65	0,86	8,61	7,1
Refroidissement	300	0,67	0,87	9,05	7,29
Refroidissement	310	0,66	0,86	9,11	7,35
Refroidissement	320	0,69	0,9	9,48	7,68
Refroidissement	340	0,67	0,86	9,22	7,34
Refroidissement	360	0,68	0,87	9,49	7,5
Refroidissement	380	0,7	0,88	9,64	7,61
Chauffage	150	0,91	1,28	11,88	9,6
Chauffage	200	0,91	1,29	11,34	9,32
Chauffage	225	0,84	1,17	10,43	8,39
Chauffage	250	0,8	1,1	9,69	7,85
Chauffage	260	0,8	1,11	9,69	7,84
Chauffage	270	0,84	1,16	10,08	8,19
Chauffage	280	0,85	1,2	10,3	8,49
Chauffage	290	0,86	1,24	10,4	8,78
Chauffage	295	0,88	1,3	10,69	9,22
Chauffage	300	0,92	1,36	11,21	9,64
Chauffage	305	0,99	1,47	12,21	10,48
Chauffage	310	0,9	1,21	11	8,69
Chauffage	315	0,86	1,12	10,82	8,55
Chauffage	320	0,69	0,94	8,63	7,44
Chauffage	325	0,66	0,86	8,07	6,93
Chauffage	330	0,71	0,94	8,85	7,7
Chauffage	335	0,6	0,82	7,5	6,72
Chauffage	340	0,6	0,8	7,39	6,43
Chauffage	345	0,61	0,81	7,56	6,53
Chauffage	350	0,6	0,8	7,43	6,43
Chauffage	370	0,7	0,92	8,69	7,34
Chauffage	380	0,57	0,78	7,16	6,21

Annexe 9 : Liste des facteurs de reliabilité des affinements Rietveld en variation de pression à température ambiante, 313 K, 333 K et 353 K.

**A température ambiante :**

Pression (GPa)	Rp (%)	wRp (%)	cRp (%)	cwRp (%)
0,0199	13,35	26,38	19,95	28,22
0,01266	12,03	24,84	19,08	28,54
0,0199	11,55	23,83	19,67	28,33
0,02245	12,19	26	23,02	32,38
0,02608	11,41	22,36	21,26	26,99
0,03119	11,6	24,65	21,89	28,32
0,03631	12,81	26,3	23,28	14,27
0,0425	11,44	23,76	21,39	27,14
0,0425	11,29	23,68	20,83	27,58
0,0425	11,78	24,37	21,8	28,75
0,0425	12,67	26,77	22,41	26,01
0,0425	12,25	25,49	22,47	29,17
0,0425	12,87	26,36	24,39	31,19
0,0425	12,52	25,64	22,44	25,24
0,0425	13,18	26,37	23,94	28,86
0,0425	13,9	26,03	24,36	24,15
0,05385	13,75	26,49	24,47	25,76
0,06264	11,33	20,86	23,49	26,17
0,07145	9,73	16,86	19,76	22,98
0,08028	9,37	16,56	18,98	22,49
0,10121	9,77	18,53	19,9	25,18
0,10748	9,41	16,66	18,77	20,97
0,11637	9,72	17,35	19,64	23,47
0,12157	10,09	17,61	19,82	22,36
0,12787	10,03	18,15	19,61	23,7
0,13679	10,09	17,34	20,24	18,34
0,15205	9,99	16,48	20,29	21,87
0,1573	10,08	17,06	20,46	21,44
0,16736	9,78	16,56	19,55	20,74
0,18535	10,26	18,16	20,78	25,12
0,20076	10,72	19,52	22,37	27,49
0,21246	10,11	17,94	20,46	23,08
0,22528	10,24	17,99	20,34	22,45
0,23548	10,44	17,81	20,83	23,96
0,24569	10,38	17,35	20,7	23,37
0,27042	10,54	18,28	21,22	24,42
0,30829	10,72	18,36	21,68	17,69
0,35843	10,51	18,36	20,78	23,87
0,40469	10,37	17,83	19,94	21,44

Annexes

0,44902	11,8	22,2	23,01	27,21
0,5343	10,76	20,23	20,43	24,53
0,72727	11,38	21,55	21,64	26,29
0,88999	19,5	28,71	17,58	23,67
0,91886	11,53	21,86	21,56	22,43

**A 313 K :**

Pression (GPa)	Rp (%)	wRp (%)	cRp (%)	cwRp (%)
0,01381	4,81	9,27	17,93	18,76
0,00255	3,73	7,98	16,91	18,12
0,00255	3,76	8,73	17,28	20,01
0,00255	3,58	8,11	16,55	18,49
0,00255	3,63	8,2	16,66	18,46
0,00255	3,78	8,63	17,49	19,2
0,00872	3,91	9,42	18,58	21,49
0,00872	5,14	10,72	22,51	24,1
0,02362	4,5	11,05	22,03	25,69
0,00764	4,53	10,11	19,68	21,26
0,00764	5,72	12,97	21,6	25,5
0,00764	5,40	11,4	20,11	18,41
0,01636	6,23	12,64	16,82	20,21
0,02297	6,63	12,77	17,41	20,56
0,02915	6,78	12,35	17,78	12,43
0,02915	7,05	12,27	18,05	18,65
0,07525	7,08	14,51	16,99	19,6
0,11178	6,55	11,82	15,68	17,59
0,13068	6,67	13,98	16,28	21,52
0,137	7,03	13,99	16,46	20,04
0,14224	6,81	13,65	16,46	20,87
0,17397	7,08	15,57	16,82	21,16
0,18562	6,71	12,95	15,74	18,19
0,20104	7,43	14,53	17,82	20,67
0,23313	7,19	14,05	16,6	17,82
0,26966	7,56	15,85	17,7	17,46
0,26966	8,01	15,88	18,52	19,37
0,29453	8,03	16,07	19,17	23,41
0,30915	8,13	15,92	18,67	21,98
0,32877	8,26	15,75	19,45	20,47
0,36708	8,66	17,31	20,53	22,7
0,37368	8,38	15,6	19,83	21,79
0,40956	8,47	15,74	19,45	21,71
0,45236	8,71	15,83	20,57	22,02
0,46577	8,61	15,72	19,93	21,52
0,51976	8,86	16,98	21,09	24,77
0,5993	9,05	16,26	20,9	21,83
0,67011	8,56	16,06	18,95	19,71

**A 313 K :**

Pression (GPa)	Rp (%)	wRp (%)	cRp (%)	cwRp (%)
0,45918	7,21	14,14	21,49	25,52
0,45918	7,18	14,51	21,51	25,85
0,72362	5,46	12,94	17,98	22,76
0,65031	6,44	15,85	23,27	31,29
0,65031	7,11	17,51	26,66	36,53
0,65031	5,65	13,49	20,25	25,68
1,21546	5,78	16,07	20,81	31,84
1,3309	6,58	14,07	21,78	25,58
1,47287	7,05	14,86	23,54	27,13
1,90782	7,27	17,07	24,92	31,94
1,90782	6,36	14,71	21,01	26,14
1,94534	6,41	15,03	21,27	28,23
2,03591	6,85	15,81	22,47	28,89
2,28191	7,33	18,86	23,98	34,02
2,39546	6,8	15,05	20,96	25,99
2,39546	7,53	18,59	25,3	35,07
2,39546	6,94	16,81	22,36	29,99
2,59381	7,09	17,56	23,07	28,43
2,62064	7,75	18,42	25,92	33,45
2,50228	7,79	18,3	26,33	34,18
2,50228	7,21	16,46	23,14	28,79
2,78856	7,34	16,7	23,47	27,23
2,78856	7,16	16,71	22,74	28,33
2,88057	7,27	16,7	23,91	31,06
3,35432	7,41	16,61	23,8	26,39
3,45867	7,6	18,84	24,5	30,39
3,71121	7,76	16,95	24,84	24,54
4,21977	7,63	17,03	24,25	28,5
4,90742	7,9	17,17	25,77	31,8
5,09875	8,14	17,67	25,59	30,45
6,67168	7,76	16,73	25,23	29,98

**A 333 K :**

Pression (GPa)	Rp (%)	wRp (%)	cRp (%)	cwRp (%)
0,14908	10,29	21,08	16,44	24,7
0,19619	7,28	13,58	13,35	16,56
0,30938	8,18	14,65	14,85	16,95
0,30938	9,34	17,84	17,45	20,26
0,30938	8,74	15,06	15,74	18,07
0,64649	9,23	16,72	16,31	19,37
1,03779	9,59	18,19	16,66	20,74
1,57025	9,14	16,69	15,4	17,01
2,21433	10,14	18,92	16,86	20,32
3,00824	11,94	22,81	19,96	24,45
3,27033	12,92	23,69	21,93	25,32
3,25879	11,75	21,1	19,86	23,69
3,86864	12,45	21,96	21,25	23,59
4,21741	12,3	22,84	20,74	26,48
4,96125	12,58	21,96	21,32	25,37
5,97339	14,09	24,75	23,53	29,79
8,04307	13,32	25,17	21,58	30,53
15,13031	17,64	30,82	26,35	33,8
22,62308	23,25	39,39	35,58	28,68
22,65903	22,9	38,55	34,43	39,75

## Annexe 10 : Articles publiés au cours de ce travail de thèse

Au cours de ce travail de thèse, cinq articles ont été publiés :

**E. Tailleur**, M. Marchivie, N. Daro, G. Chastanet, P. Guionneau, Thermal spin-crossover with a large hysteresis spanning room temperature in a mononuclear complex, *Chem Commun*, 2017, 53, 4763-4766.

DOI: 10.1039/C7CC01806A

**E. Tailleur**, M. Marchivie, P. Rosa, J.P. Itié, N. Daro, P. Guionneau, Pressure-induced Spin-CrossOver features at variable temperature revealed by in situ Synchrotron Powder X-Ray Diffraction, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 14495-14499

DOI: 10.1002/chem.201802828

S. Lakhloufi, **E. Tailleur**, W. Guo, F. LeGac, M. Marchivie, M-H. Lemée-Cailleau, G. Chastanet, P. Guionneau, Mosaicity of spin-crossover crystals, *Crystals*. **2018**, 8, 363.

DOI: 10.3390/cryst8090363

S. Poirier, **E. Tailleur**, H. Lynn, C. Reber, Characterization of Pd...H-C interactions in bis-dimethyldithiocarbamate palladium(II) and its deuterated analog by luminescence spectroscopy at variable pressure, *Dalton Trans*, **2016**, 45, 10883-10886.

DOI: 10.1039/c6dt01574c

S. Poirier, **E. Tailleur**, H. Lynn, P. Guionneau, M. Marchivie, M. Probert, C. Reber, Variation of M...H-C interactions in square-planar complexes of nickel(II), palladium(II), and platinum(II) probed by luminescence spectroscopy and X-ray diffraction at variable pressure, *Inorg Chem.* **2018**, 57, 13, 7713-7723.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00724

Les trois premiers articles se rapportent à une partie du travail présenté dans ce manuscrit. Les deux derniers sont issus d'une collaboration débutée au cours de mon stage de master à l'université de Montréal dans le groupe de recherche du professeur Christian Reber. Les différents articles sont présentés ci-après.







## **Titre : Cristaux et polycristaux à transition de spin : Relations structure-propriétés multi-échelles et multi-contraintes (T, P)**

**Résumé :** Une large hystérèse centrée autour de la température ambiante constitue l'un des objectifs principaux de la recherche sur les matériaux commutables fonctionnels. Dans le domaine très étudié de la conversion de spin, un tel comportement apparaît très rarement. Un nouveau composé, le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$  présentant une large hystérèse autour de la température ambiante a été synthétisé, sous forme de monocristal et de poudre. Ce composé a été la base de deux axes de recherche. Le premier concerne l'étude multi-échelles des relations structure-propriétés en combinant la diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, à température variable. Un focus tout particulier a été fait sur l'échelle microstructurale, très peu explorée à ce jour. Pour la première fois, la taille des domaines cohérents et le taux de microdéformations, ont été quantifiés pour un composé moléculaire discret à conversion de spin. Le deuxième axe concerne l'investigation de la transition de spin induite par la pression. L'étude *in situ* par diffraction des rayons X sur monocristal a permis une caractérisation complète de la structure cristalline des deux états de spin, sous pression. Par la suite, un suivi fin de la transition de spin, révélant une piezo-hystérèse, a été fait grâce à la diffraction des rayons X sur poudre, sous pression *in situ* à l'aide du rayonnement synchrotron. Les expériences couplant pression et température ont donné accès à des informations cruciales, telles que la variation des modules d'élasticité avec la température, les effets de la température sur la pression de transition, le caractère coopératif de la transition et la largeur de la piezo-hystérèse.

**Mots clés :** Transition de Spin, Cristallographie, Pression, Synchrotron, Microstructure, Polymorphisme.

---

## **Title: Spin-Crossover crystals and polycrystals: multi-scales and multi-constraints (T, P) structure-properties relationships**

**Abstract:** Spin crossover (SCO) compounds with a large hysteresis centered around room temperature (RT) are being constantly pursued although such behavior is very rare and most often noticed in coordination networks. In this context, a new molecular discrete compound, the complex  $[\text{Fe}(\text{PM-PeA})_2(\text{NCSe})_2]$ , showing a large SCO hysteresis spanning RT has been synthesized in both single-crystal and powder forms. Then, two research lines emerged. The first one concerns the multi-scales study of the structure-properties relationships, combining single-crystal and powder X-ray diffraction at variable temperature. A particular focus has been made on the microstructural scale, almost unexplored until now. For the first time, the coherent domain sizes and the micro-deformation rate has been quantified for a molecular discrete SCO compound. The second part of this work investigates in detail the pressure-induced SCO. The *in situ* single-crystal X-ray diffraction studies has been carried out to perform a complete characterization of the crystal structure under pressure. Thereafter, an accurate high-pressure X-ray diffraction measurement on the powder, with a synchrotron radiation, provides a fine track of the pressure-induced SCO and showed a piezo-hysteresis. Experiments coupling pressure and temperature brought crucial information pertaining to variation of bulk moduli with temperature, the piezo-hysteresis width, the temperature dependence of the pressure transition and pressure-induced SCO abruptness, are provided in detail for the first time.

**Keywords :** Spin-crossover, Crystallography, Pressure, Synchrotron, Microstructure, Polymorphism

---

### **Unité de recherche**

[ICMCB, UMR 5026, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer 3600 Pessac]