



HAL
open science

Influence de l'environnement sur la commutation et la bistabilité thermique de micro- et de nanoparticules à transition de spin

Jérôme Laisney

► **To cite this version:**

Jérôme Laisney. Influence de l'environnement sur la commutation et la bistabilité thermique de micro- et de nanoparticules à transition de spin. Chimie inorganique. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112002 . tel-02528816

HAL Id: tel-02528816

<https://theses.hal.science/tel-02528816>

Submitted on 2 Apr 2020

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.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay

Discipline : Chimie

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 23/01/2015

par

Jérôme LAISNEY

Influence de l'environnement sur la commutation et la bistabilité thermique de micro-, nanoparticules à transition de spin

Directeur de thèse : Marie-Laure BOILLOT Directrice de Recherches (Université Paris-Sud)

Composition du jury :

<i>Président du jury :</i>	Talal MALLAH	Professeur (Université Paris-Sud)
<i>Rapporteurs :</i>	Andreas HAUSER	Professeur (Université de Genève, Suisse)
	Sébastien PILLET	Chargé de Recherches (Université de Lorraine)
<i>Examineurs :</i>	Azzedine BOUSSEKSOU	Directeur de Recherches (Université Paul Sabatier)
	Cristian ENACHESCU	Docteur (« Alexandru Ioan Cuza » University, Iasi, Roumanie)
<i>Membre invité :</i>	Denis MORINEAU	Directeur de Recherches (Université de Rennes 1)

Résumé

Les composés à transition de spin forment une classe spécifique de matériaux pour lesquels la commutation de l'état de spin du centre métallique peut être pilotée par divers stimuli (T, P, irradiation lumineuse, ...) et s'accompagne de changements remarquables des propriétés physiques (magnétiques, optiques, structurales ou encore vibrationnelles). Ils se distinguent des autres matériaux commutables par l'observation, pour un certain nombre d'entre eux, de processus coopératifs à l'état solide, donnant lieu à l'ouverture d'une hystérèse thermique (bistabilité) particulièrement intéressante pour le stockage de l'information. Un des challenges technologiques actuels est de réduire la taille des matériaux susceptibles d'application et de les mettre en forme au sein de dispositifs sans altérer pour autant leurs propriétés. Cet axe de recherche, développé par plusieurs équipes de recherche, vise à déterminer la taille limite des systèmes commutables capables de stocker une information et par conséquent, à comprendre l'effet de la taille sur la coopérativité et la bistabilité. Les objectifs de la thèse ont été d'élaborer des micro- et nanoparticules à conversion de spin à partir de composés moléculaires présentant une transition de spin du premier ordre à l'état massif, puis d'étudier et analyser l'influence de la taille et de la matrice dispersante sur les processus de transition de spin.

Après un premier chapitre introductif portant sur les matériaux à transition de spin, les méthodes de nanochimie et de mise en forme, le deuxième chapitre décrit l'élaboration de particules des composés $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) et $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$ ($R = \text{Me}, \text{Et}$). Comme la technique de précipitation rapide convient pour des composés ioniques, son application à $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2$ composé neutre, a nécessité la mise au point d'une synthèse indirecte de particules, basée sur l'extraction de ligand de précurseurs solubles, et le contrôle via des paramètres expérimentaux, des étapes de nucléation-croissance du produit neutre. De nouvelles particules de composés ioniques de $\text{Fe}(\text{III})$ $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$ ($R = \text{Me}, \text{Et}$) et des films minces contenant ces particules dispersées dans un polymère de PVP ont été préparées. Les études magnétique et optique de ces films montrent que la matrice et la mise en forme modifient toujours les caractéristiques de la transition de spin des particules.

La deuxième partie des travaux a été consacrée à l'étude des effets d'environnement. L'interaction entre des microparticules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ et des matrices vitreuses ($T_g > T_{1/2}$; $T_{1/2}$, étant la température de transition) peut conduire à l'ouverture d'un large cycle d'hystérésis, déplacé vers les plus basses températures. Cette zone de bistabilité a été examinée à l'aide de la méthode FORC (First-Order Reversal Curves), des mesures magnétiques et un modèle théorique. L'analyse a permis d'établir l'existence de composantes réversibles attribuées aux interactions élastiques à l'interface matrice/particule et au changement de volume de la particule à transition de spin. Des mesures de Calorimétrie Différentielle à Balayage Modulée ont fourni des informations complémentaires.

L'étude des effets de matrice et de taille a été poursuivie avec des micro- et nanocristaux de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ dispersés dans des polymères ou des liquides moléculaires formant des verres à

basse température. Avec des matrices et des conditions expérimentales variées, il apparaît deux types d'effet suivant l'état de spin des particules lors de la transition vitreuse de la matrice. L'encapsulation dans des verres rigides de particules haut-spin ($T_{1/2} < T_g$) ou bas-spin ($T_{1/2} > T_g$) donnent lieu à des conversions de spin déplacées respectivement vers les plus basses ou plus hautes températures, éventuellement des processus coopératifs avec hystérésis. Le renforcement de la coopérativité et la bistabilité observés dans le second cas ont été interprétés comme résultant des contraintes mécaniques vis-à-vis du changement de volume BS-HS de la particule. Enfin, le changement d'état de la matrice induit par des étapes de trempe (ou recuit) en-dessous (au-dessus) de la température de transition vitreuse, a été exploité pour moduler ces effets.

A partir de ces résultats et dans la perspective d'une application, de nouvelles études de composites ont été engagées avec des complexes présentant une transition de spin proche de la température ambiante. Le choix de la matrice dispersante selon certains critères (nature chimique, température de transition vitreuse) a permis de retrouver certains effets.

Mots-clés :

Transition de spin, commutation, coopérativité, bistabilité, composés moléculaires, particules, précipitation rapide, matrice, composite, polymères, verres, pression, trempe, recuit.

Abstract

Spin-transition compounds are a class of materials for which the spin-state switching of the metal center can be controlled by various stimuli (T, P, light irradiation,...) and produces dramatic changes of physical properties (magnetic, optical, structural or vibrational). With respect to the set of switchable materials, a number of spin-transition compounds exhibit at solid-state cooperative processes and thermal hysteresis loops (bistability), particularly suitable for information storage. One of the current technological challenges is to integrate in devices such potentially interesting materials without altering their properties. The goal of the research, recently developed by several teams, is to determine the smaller size of object in which an information can be stored, and thus to understand the effect of downsizing on cooperativity and bistability. Therefore, the objectives of the Ph-D thesis were (i) to synthesize spin-crossover nano- and microparticles from molecular materials that in the form of bulk undergo a first-order phase transition; (ii), to investigate the importance of particles size and matrix effects on the spin-transition process.

After a first chapter in which the spin crossover materials are introduced, the second chapter describes the synthesis of particles of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) and $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{E}$) compounds. As the fast precipitation technique essentially suits for ionic compounds, its application to neutral ones like $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2$, has been made possible by an indirect syntheses based on the ligand extraction from soluble precursors and the control of nucleation and growth processes of neutral products via experimental parameters. New particles of $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ and thin films containing them after their dispersion in a polymeric matrix (PVP) have been prepared. The study of these films with UV-vis and magnetic measurements has raised the issue of the impact of the polymeric matrix and processing on the spin transition properties of these particles.

The second part of the manuscript focuses on the interaction between the spin-crossover particles and the dispersing medium. This interaction between microparticles of $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ and glassy matrices ($T_g > T_{1/2}$, $T_{1/2}$, being the transition temperature) may result in the observation of large hysteresis loops shifted towards lower temperatures. This bistability has been examined with the FORC (First-Order Reversal Curves) method, magnetic measurements and a theoretical model. This analysis has shown the existence of reversible components associated to the particles/matrix interactions and the change of volume of spin-crossover particles. Measurements based on calorimetric investigations have provided additional characterizations.

In a third part, the study of matrix and size effect has been pursued with micro- and nanocrystals of $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ encapsulated in polymeric or molecular liquids which form glasses at sufficiently low temperature. From the study of various matrices and experimental conditions, it appears that two effects can be distinguished according to the spin state of particles upon the glass transition of the matrix. The encapsulation in rigid glasses of high spin ($T_{1/2} < T_g$) or low spin ($T_{1/2} > T_g$) particles give rise to transitions shifted towards lower or higher temperature respectively, possibly

with cooperativity and hysteresis. The reinforcement of cooperativity and the bistability observed in the second case have been accounted for by the effect of the mechanical stress exerted by the glassy matrix on the particle volume. In addition, it has been shown that a thermal treatment of matrices (quenching or annealing steps below or above the glass transition) results in the modulation of the matrix effects.

Finally, in the last chapter, a few composites including compounds undergoing a spin transition close to room temperature have been shortly investigated in presence of dispersing matrices. The choice of the matrices characteristics (chemical nature, glass transition temperature) has allowed some of these effects to be observed.

Keywords :

Spin transition, commutation, cooperativity, bistability, molecular compounds, particles, fast precipitation, matrix, composite, polymers, glass, pressure effects, quenching, annealing.

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein de l'Equipe de Chimie Inorganique de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (UMR 8182) de l'Université Paris-Sud.

Je tiens à remercier tout d'abord le Professeur Talal Mallah pour m'avoir accueilli au sein de l'Equipe de Chimie Inorganique.

Je remercie très chaleureusement ma directrice de thèse, le Docteur Marie-Laure Boillot, pour ses précieux conseils et son aide tout au long de cette thèse.

Je remercie également le Professeur Andreas Hauser et le Docteur Sébastien Pillet ainsi que tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Merci à toutes les équipes avec qui j'ai collaboré et qui m'ont permis d'effectuer les différentes analyses des composés avec du matériel de qualité. Je pense en particulier à l'équipe du Docteur Azzedine Bousseksou du Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse et à l'équipe du Docteur Cristian Enachescu de la Faculté de Physique de Iasi en Roumanie.

Je n'oublie bien sûr pas les autres membres de l'équipe qui, de par leur enthousiasme et leur bonne humeur, m'ont permis de vivre une thèse très agréable. Je remercie en particulier Olga et Lam, mon équipe dans l'équipe, pour leur amitié, leurs conseils, leurs encouragements tout au long de cette thèse. Je tiens à remercier également Baptiste pour ces 3 années de vie de commune (il est temps de se séparer maintenant!). Je pense également aux anciens thésards et post-doc du laboratoire (Antoine, Etienne, Nathalie, Stéphanie, Juliette, Luke, Marta, Juan-Manuel...) qui m'ont accueilli dans une ambiance chaleureuse, à ceux qui les ont tour à tour succédés (Virgile, Gabriella, Charlotte, Robinson, Christian, Mauri...), aux stagiaires qu'il a fallu former au rituel du bombardier (Jäger bomb!), aux nouveaux thésards à qui je passe le relais en espérant qu'ils sauront transmettre et conserver cette ambiance fraternelle au laboratoire (Benjamin, Marie, Salomé, Alice, à vous de jouer de maintenant !).

Cette thèse ne vient pas seulement conclure ces 3 dernières années de travail mais tout un long parcours. Ainsi je voudrais remercier toutes les personnes fabuleuses que j'ai pu rencontrer à travers le monde, durant toutes ces années, qu'elles soient professeurs au collège ou lycée, camarades de classe ou de promotion, amis d'enfance, enseignants-chercheurs...Merci pour m'avoir, de près ou de loin, passionné pour les sciences, aidé et encouragés à poursuivre dans cette voie malgré tous les obstacles et les moments de doutes qu'il a pu y avoir. Un grand merci en particulier à mes amis les plus proches (« my man » Elie, Julie, Quentin, Maud, Chris, Ludo, Alex, ...) pour avoir su me relever et me

reconstruire après l'expérience un peu traumatisante de la prépa. La route a été longue et souvent accidentée mais vous avoir à mes côtés me donne la force et le courage nécessaire pour surmonter les épreuves et aller au bout. Merci d'être là!

Rien de tout cela n'aurait été possible sans les encouragements, les sacrifices et l'éducation que m'ont donnés mes parents, je vous en suis infiniment reconnaissant et j'espère en retour vous avoir rendu fier avec ce titre de Docteur. Je voudrais également remercier ma famille au sens plus large, mon frère, mes cousins et cousines, oncles et tantes, pour l'amour, la patience, les bons moments... Merci à ceux qui m'ont vu grandir et qui ne sont malheureusement plus là pour partager ma joie, je pense souvent à vous, j'espère ne pas vous avoir trop déçu.

Enfin, je voudrais remercier une personne qui a pris une place très importante dans mon cœur. Merci à Mégane pour avoir cru en moi plus que je n'y croyais moi-même. Merci pour ta présence rassurante, ton amour et ton soutien tout au long de la rédaction de cette thèse qui m'ont permis de tenir le coup et de donner le meilleur de moi-même pour faire le plus beau travail possible.

Pardon à tous ceux et celles que j'ai pu oublier (la liste est bien trop longue!) mais je suis sûr que vous savez qui vous êtes et que vous saurez vous fondre dans l'une des phrases qui précède...

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Généralités sur les matériaux à transition de spin	7
1. Phénomène de transition de spin.....	9
1.1. Découverte et généralités	9
1.2. Familles de composés.....	12
1.2.1. Composés moléculaires	12
1.2.2. Polymères de coordination	13
1.2.3. Paramètres chimiques influant sur les propriétés de la transition.....	17
1.3. Transition de spin thermo-induite : Aspects thermodynamiques et coopérativité	21
1.3.1. Grandeurs thermodynamiques et domaine de stabilité des états de spin.....	22
1.3.2. Modèles décrivant les transition thermo-induites.....	23
1.3.2.1. Modèle de Slichter et Drickamer (1972).....	23
1.3.2.2. Modèle de Sorai et Seki	25
1.4. Transition de spin induite par la pression.....	27
1.5. Transition de spin photo-induite.....	29
1.5.1. Effet LIESST et reverse-LIESST	30
1.5.2. Effet LD-LISC.....	31
2. Vers l'insertion des matériaux à transition de spin au sein de dispositifs électroniques moléculaires	33
2.1. Apport des nanosciences et études de nanoparticules	33
2.2. Elaboration de nanoparticules	33
2.2.1. Contrôle des étapes de nucléation et croissance.....	34
2.2.2. Techniques de préparation.....	36
2.2.2.1. Techniques micellaires.....	36
2.2.2.2. Procédé Sol-gel	39
2.2.2.3. Technique de précipitation rapide.....	41
2.3. Effets de taille sur les propriétés de transition.....	43
2.4. Impact de l'environnement sur les propriétés de transition de spin	45
2.4.1. Dispersion au sein de matrices polymériques.....	49
2.4.2. Dispersion au sein de matrices moléculaires	50
2.5. Mise en forme des matériaux à transition de spin	53
2.5.1. Mise en forme au sein de films minces	53
2.5.1.1. Films minces par la technique Langmuir-Blodgett	54
2.5.1.2. Films minces par Spin-Coating, Dip-Coating et Drop-Casting	55

2.5.1.3. Croissance séquentielle sur un substrat	55
2.5.1.4. Dépôt par sublimation	56
2.5.2. Micro- et nano-patterning	57
Conclusion.....	60
Références	61
Chapitre II : Mise sous forme de particules de composés à transition de spin	67
Introduction	69
1. Elaboration de particules de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$	70
1.1. Transformation du précurseur $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ à l'état massif par voie thermique	71
1.2. Synthèse de particules à partir du précurseur ionique $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$	72
1.2.1. Etude du précurseur en solution	73
1.2.2. Technique de précipitation dans un anti-solvant appliquée à une solution saturée de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$	76
1.3. Caractérisation des particules	80
1.4. Etude des propriétés de transition de spin des particules	85
1.5. Résultats et discussion.....	95
2. Elaboration de microparticules de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$	96
3. Elaboration de particules de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$	100
3.1. Particules du composé $[\text{Fe}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$	101
3.2. Particules du composé $[\text{Fe}(3\text{-OMeSalMEen})_2]\text{PF}_6$	105
4. Mise en forme et étude de nanocristaux de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$	109
4.1. Contexte de l'étude.....	109
4.2. Fabrication de films minces / dispersion au sein d'une matrice polymérique (PVP).....	109
4.3. Etude des propriétés électroniques de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$	111
4.3.1. Propriétés d'absorption UV-visible en solution	111
4.3.2. Propriétés d'absorption UV-visible des particules dispersées dans le PVP	112
Conclusion.....	115
Références	117
Chapitre III : Effets d'environnement sur la transition de spin de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$: études expérimentales et modélisation	119
Introduction	121
1. Méthode FORC.....	123
1.1. Principe de la technique	123
1.2. Application de la méthode FORC aux composé à transition de spin.....	125

1.3. Analyse de la forme des cycles d'hystérèses mineurs : estimation des composantes réversibles et irréversibles	125
2. Analyse des courbes FORC des particules de Fe(phen) ₂ (NCS) ₂ dispersées dans une matrice moléculaire.....	128
3. Simulation des courbes FORC à partir d'un modèle de type champ moyen	131
4. Mesures calorimétriques de Fe(phen) ₂ (NCS) ₂ sous forme de poudre dispersée dans le glycérol	134
4.1. Mesures DSC d'une poudre polycristalline de Fe(phen) ₂ (NCS) ₂	134
4.2. Mesures DSC de la matrice dispersante (glycérol).....	136
4.3. Mesures DSC de Fe(phen) ₂ (NCS) ₂ dispersé dans le glycérol.....	137
4.4. Résultats et discussion	138
Conclusion.....	141
Références	142

Chapitre IV : Effets d'environnement sur la transition de spin du composé

[Fe^{III}(3-OMeSalEen)₂]PF₆.....	145
Introduction	147
1. Caractéristiques des matrices et conditions expérimentales	147
1.1. Matrices	147
1.2. Conditions suivies pour les mesures magnétiques.....	150
2. Influence de la matrice sur la transition de spin de microparticules.....	150
3. Effets d'environnement en relation avec la taille des particules.....	156
4. Influence de l'état de la matrice.....	162
4.1. Effets de vieillissement de la matrice	162
4.2. Effets de trempe et de recuit de la matrice.....	164
4.2.1. Cas du butanol.....	164
4.2.2. Cas de la paratone	165
5. Influence du rapport massique particule/matrice.....	166
6. Effets d'environnement testés avec de larges cristaux.....	167
6.1. Cas de la poudre polycristalline étudiée par mesure magnétique	167
6.2. Cas du monocristal étudié par diffraction des RX	168
7. Etudes complémentaires	171
8. Discussion des résultats	174
Conclusion.....	179
Références	180

Chapitre V : Comportement sous pression du composé [Fe^{III}(3-OMeSalEen)₂]PF₆	183
Introduction	185
1. Mesures Raman.....	185
1.1. Mesures Raman à P _{atm}	186
1.2. Mesures Raman sous pression (T _{amb})	188
2. Mesures RX sous pression (T _{amb}).....	189
3. Mesures magnétiques.....	193
3.1. Mesures magnétiques à P _{atm}	193
3.2. Mesures magnétiques en fonction de la pression	194
4. Estimation de la pression exercée par la matrice	196
Conclusion.....	196
Références	197
Chapitre VI : Etude d'un composite ayant une transition de spin proche de la température ambiante	199
Introduction	201
1. Dispersion de microparticules de Fe(phen) ₂ (NCSe) ₂ dans le glycérol, l'o-terphényl et le D-sorbitol.....	201
2. Dispersion de microparticules de [Fe(3-OMeSalMeen) ₂]PF ₆ dans le PMMA.....	205
Conclusion.....	208
Références	208
Conclusions générales	209
Annexes	215

Introduction

Introduction

Les matériaux moléculaires commutables, dont font partie les composés à transition de spin, sont des matériaux qui présentent, suivant les conditions expérimentales, deux états électroniquement différents, stables et mesurables par divers techniques. Du fait de leur caractère bistable, ces matériaux suscitent un grand intérêt tant en recherche fondamentale qu'appliquée pour de nombreuses applications potentielles dans le domaine de l'optique ou de l'électronique moléculaire. Un des challenges technologiques actuels est de mettre en forme ces matériaux au sein de dispositifs sans altérer pour autant leurs propriétés de bistabilité et de commutation.

Les composés à transition de spin forment une classe spécifique de matériaux pour lesquels la commutation de l'état de spin du centre métallique peut être pilotée par divers stimuli (T, P, irradiation lumineuse, ...) et s'accompagne de changements remarquables des propriétés physiques (magnétiques, optiques, structurales ou encore vibrationnelles). Ce type de matériau se distingue des autres matériaux commutables par l'observation, pour un certain nombre d'entre eux, de processus coopératifs à l'état solide, donnant lieu à l'apparition d'une hystérèse thermique (bistabilité à l'origine d'un effet mémoire), particulièrement intéressant pour le stockage de l'information.¹ Le Laboratoire de Chimie Inorganique à l'Université Paris Sud fondé en 1976 par Olivier Kahn, grand pionnier dans le domaine du magnétisme moléculaire, possède un solide savoir-faire concernant l'étude et l'élaboration de ces matériaux.

Pour tirer profit de ces particularités, un axe de recherche a récemment été développé par plusieurs équipes de recherche pour réduire la taille des matériaux, étudier son effet sur la coopérativité et la bistabilité, puis déterminer la taille limite des systèmes capables de stocker une information. Dans la littérature, les premières nanoparticules à transition de spin ont été synthétisées avec des polymères de coordination (la famille des composés de Fe(II)-triazole et les analogues des clathrates d'Hofmann)² et une approche de type bottom-up (contrôle des processus de nucléation et croissance en milieu confinant). Les travaux concernant les nanoparticules à transition de spin de nature purement moléculaire ont été menés au laboratoire.³⁻⁵ Pour ces solides stabilisés par des interactions supramoléculaires, une méthode de précipitation rapide en présence de polymères a été développée.

Bien que les prédictions théoriques prédisent la perte du caractère bistable au cours de la miniaturisation des composés, une bistabilité a été expérimentalement détectée pour des très petits objets de diamètre ~ 4 nm obtenus par assemblage séquentiel au sein du chitosan.⁶

Ce résultat ainsi que d'autres plus récents^{7, 8} montrent que le comportement magnétique de ces nanomatériaux est complexe et ne dépend pas seulement de la taille des objets mais également de leur nature chimique, de leur mode d'élaboration et de l'environnement dans lequel ils sont dispersés.

Nous allons étudier dans ce manuscrit l'influence du milieu dispersant, du confinement et du traitement de l'échantillon (mode d'élaboration, traitement thermique) sur les propriétés des matériaux composites.

Les objectifs de la thèse sont :

- d'élaborer des particules de tailles contrôlées à l'échelle micro- et nanométrique, à partir de composés moléculaires présentant une transition de spin coopérative à l'état massif.
- d'examiner l'influence de l'environnement sur les nanomatériaux à transition de spin en les plaçant dans différentes matrices (polymériques, moléculaires) sélectionnées en fonction de leurs caractéristiques chimiques et physiques.
- d'exploiter éventuellement ces effets afin de moduler les caractéristiques de la transition de spin par le choix de l'environnement.

Après un premier chapitre de ce manuscrit introduisant les matériaux à transition de spin, le second chapitre décrira la synthèse de nanoparticules de composés moléculaires de Fe(II) et de Fe(III), qui présentent des transitions de spin coopératives. Des particules mises en forme au sein de films minces transparents seront caractérisées pour des travaux menés en collaboration avec l'équipe du Prof. E. Collet (Institut de Physique de Rennes) sur le mécanisme et la dynamique de photocommutation ultra-rapide à l'état solide.

Les troisième, quatrième et cinquième chapitres porteront sur les effets d'environnement. Les interactions entre la matrice dispersante et les particules seront analysées à l'aide en particulier de la méthode FORC (First Order Reversal Curves), spécifique pour l'étude des comportements hystériques. Les travaux présentés sont menés en collaboration avec les équipes des Prof. A. Stancu et C. Enachescu (Faculté de Physique, Iasi, Roumanie), Dr A. Bousseksou et G. Molnar (LCC, Toulouse), Dr H. Shepherd (Université de Bath, Grande Bretagne) et Dr D. Morineau (IPR, Rennes).

Enfin, nous étudierons dans un dernier chapitre les effets d'environnement intervenant pour des systèmes moléculaires dont les transitions sont centrées à des températures proches de la température ambiante.

Références

1. O. Kahn, *Molecular magnetism*, 1993.
2. A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon and W. Nicolazzi, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3313-3335.
3. Thèse A. Tissot, Université Paris Sud, 2011.
4. A. Tissot, J.-F. Bardeau, E. Riviere, F. Brisset and M.-L. Boillot, *Dalton Transactions*, 2010, **39**, 7806-7812.
5. A. Tissot, R. Bertoni, E. Collet, L. Toupet and M.-L. Boillot, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 18347-18353.
6. J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár and A. Bousseksou, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 8236-8240.
7. Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stephan, A. Bousseksou, L. Catala and T. Mallah, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 11501-11503.
8. P. Durand, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hebert, J. Ghanbaja, L. Aranda and D. Schaniel, *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1**, 1933-1942.

Introduction

Chapitre I

Matériaux à Transition de Spin

1. Phénomène de transition de spin.

1.1. Découverte et généralités.

Le phénomène de transition de spin a été découvert par Cambi et al.¹ en 1931 avec une série de complexes de Fe(III) à ligands dithiocarbamate. La mesure de la susceptibilité magnétique à la température ambiante a montré que certains complexes étaient dans un état électronique bas-spin (BS, $S = 1/2$) tandis que d'autres étaient dans l'état haut-spin (HS, $S = 5/2$). Par ailleurs, une famille de matériaux moléculaires présentait un comportement qui évoluait progressivement de l'état HS à température ambiante vers l'état BS à basse température. C'est environ 30 ans plus tard que le phénomène a été mieux appréhendé suite à sa rationalisation avec la théorie du champ de ligand et il a fait alors l'objet de nombreux travaux de recherches.

La transition HS \leftrightarrow BS se produit pour des complexes d'ions de métaux de transition de configuration électronique $3d^4-3d^7$ placés dans un environnement octaédrique. Du fait de la levée de dégénérescence des orbitales 3d, les ions métalliques peuvent se présenter sous deux états de spin électroniques différents selon la force du champ de ligand (Δ_0) et l'énergie d'appariement des électrons (P) :

- **Un état bas-spin (BS)** lorsque le champ de ligand est fort comparé à l'énergie d'appariement des électrons ($\Delta_0 > P$). Dans le cas d'un complexe de Fe(II), tous les électrons sont appariés et la configuration électronique (t_2^6) conduit à un spin total nul ($S = 0$).
- **Un état haut-spin (HS)** quand le champ de ligand est faible comparé à l'énergie d'appariement des électrons ($\Delta_0 < P$). Dans ce cas, les orbitales d sont peuplées suivant la règle de Hund. La configuration électronique du Fe(II) est ($t_2^4 e^2$) et le spin total S est égal à 2.

Dans le cas particulier où la force du champ de ligand et l'énergie d'appariement des électrons sont (relativement) proches en énergie (ΔE de l'ordre de $k_B T$), il est possible d'observer une interconversion par application d'un stimuli extérieur comme une variation de température, de pression, par irradiation lumineuse ou encore par application d'un champ magnétique.

La figure 1 ci-dessous représente la levée de dégénérescence des orbitales d métalliques pour un complexe de Fe(II) placé en symétrie octaédrique.

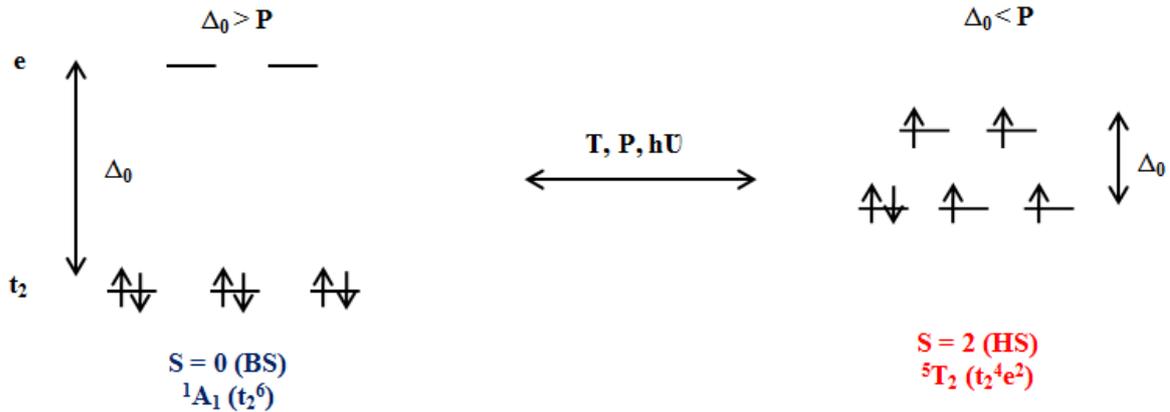


Figure 1 - Levée de dégénérescence des orbitales d dans le cas d'un complexe de fer(II) en géométrie octaédrique.

Le passage d'un état à un autre s'accompagne du changement notable de la plupart des propriétés physiques observables à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation :

- Changement des propriétés **magnétiques** du matériau. Passage d'un état bas-spin diamagnétique à un état haut-spin dans le cas d'un complexe de Fe(II). *Techniques de caractérisation associées : mesure de la susceptibilité magnétique, spectroscopie Mössbauer, Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).*
- Changement des propriétés **structurales**. Le peuplement des orbitales t_2 antiliantes entraîne l'allongement de la distance entre le métal et l'atome donneur du ligand. Pour un complexe de Fe(II), l'allongement de la liaison métal-ligand est de l'ordre de $\Delta r = r_{HS} - r_{BS} = 0.2 \text{ \AA}$. A l'état solide et en particulier dans le cristal, l'allongement de cette distance se traduit par la variation du volume moléculaire et des paramètres de maille. *Techniques de caractérisation associées : Diffraction des rayons X sur poudre et monocristal.*
- Les propriétés **vibrationnelles** sont également affectées par le changement de l'état de spin. Le changement de distance métal-ligand et de l'édifice de coordination produisent de nombreuses variations, en particulier des bandes de vibration des liaisons M-L, celles-ci sont plus hautes en énergie dans l'état BS que HS (raccourcissement de la liaison dans la forme BS). *Techniques de caractérisation associées : spectrométrie infrarouge, Raman.*
- Changement des propriétés **électroniques** (variation de l'absorption électronique, de la constante diélectrique du matériau) et optique. *Techniques de caractérisation associées : spectrométrie UV-vis, mesure diélectrique.*

Bien que l'origine du phénomène de transition de spin soit purement moléculaire, le comportement observé expérimentalement dépend de l'agencement des molécules à l'état solide et en particulier de leurs interactions.^{2,3} Les sites interagissent via des interactions de type π , contacts de van der Waals, liaisons hydrogène, ..., par conséquent le changement de volume et la distorsion de la molécule au cours de la commutation de spin se transmettent mécaniquement par des contraintes élastiques aux plus proches voisins.

La figure 2 ci-dessous illustre les principales courbes expérimentalement observées lors du changement de spin thermo-induit. En l'absence d'interactions (molécules en solution), la conversion de l'état BS vers l'état HS est graduelle et suit une loi de type Boltzmann (figure 2a). Quand la force des interactions intermoléculaires dépasse une certaine valeur, le phénomène peut devenir coopératif. La transition thermo-induite est non seulement abrupte (figure 2b) mais peut également présenter une boucle d'hystérésis (« effet mémoire », figure 2c). Dans certains cas, une transition multi-étape (figure 2d) est observée. La transition peut être plus ou moins complète suivant l'absence ou la présence d'espèces piégées dans un état de spin donné (valeurs limites à basse ou haute température) (figure 2e).

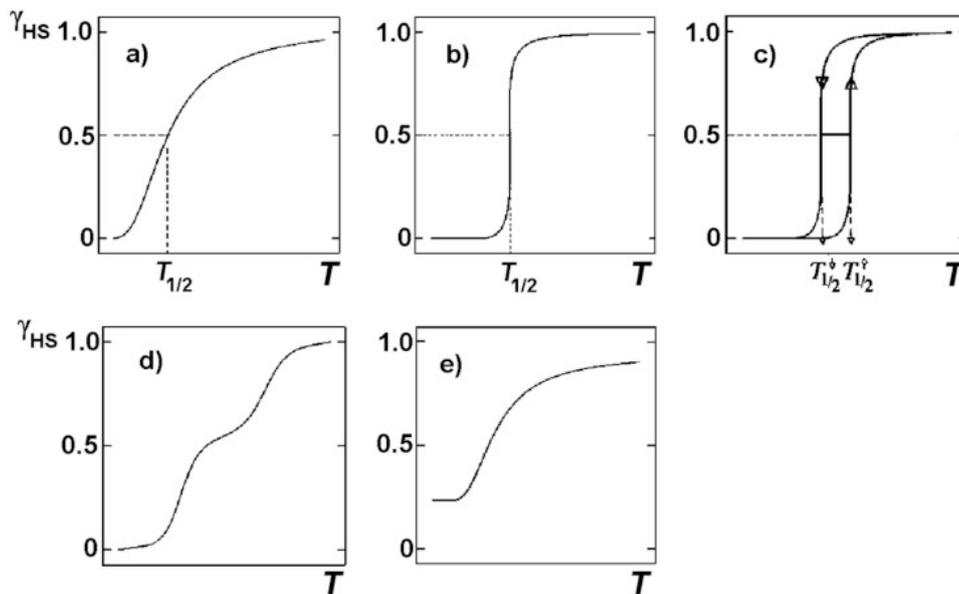


Figure 2 - Différents comportements observés au cours de la transition de spin thermo-induite.⁴

Le caractère bistable associé à l'observation d'une hystérésis thermique confère aux matériaux à transition de spin un grand intérêt tant du point de vue applicatif que fondamental. En effet, dans le domaine de température correspondant à l'hystérésis, le système se trouve initialement dans un état « zéro » ou « un », et une faible perturbation extérieure sous la forme d'une petite fluctuation de

température permet de façon contrôlée et réversible de changer cet état et donc de stocker une information. Cette bistabilité est intéressante pour des applications en tant que capteur ou pour le stockage de l'information à condition de mettre en forme ces matériaux au sein de dispositifs. Aussi, un effort de recherche est actuellement mis en œuvre pour réduire la taille des particules à transition de spin et étudier son effet sur les propriétés de commutation, en particulier thermo- et photo-induites.

1.2. Plusieurs familles de composés.

1.2.1. Composés moléculaires.

Les premiers complexes de Fe(II) présentant une transition de spin thermo-induite ont été obtenus en 1964 par Baker et Bobonitch.^{5, 6} Il s'agissait des complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; phen = 1,10-phénanthroline) et $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ (bipy = bipyridine) dont les propriétés de commutation thermo-, photo- ou piezo-induite ont été très largement étudiés par la suite.⁷⁻¹¹ Depuis, de nombreux exemples de complexes de Fe(II) et de Fe(III) présentant une transition de spin ont été reportés dans la littérature ainsi que des complexes d'autres métaux de transition comme le Co(III), le Cr(II) ou le Mn(II).¹² Ces composés moléculaires se présentent sous la forme de monomères mais certains peuvent posséder également plusieurs centres métalliques (dimères, oligomères). La sphère de coordination des complexes est constituée généralement de ligands à groupements électro-donneurs (N, O ou S) avec une denticité variable.

Le caractère coopératif du processus provient des interactions élastiques à l'état solide, celles-ci étant fonction des interactions entre les molécules. Plus ces interactions intermoléculaires sont importantes, plus la transition présente un caractère coopératif avec parfois l'ouverture d'un cycle d'hystérésis comme le montre la figure 3 ci-dessous. L'importance des interactions de type π et de l'empilement dans le solide sur le caractère de la transition est illustré pour une série de trois composés de type $\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2$: $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ (btz = 2,2'-bithiozoline, ligand aliphatique),¹³ $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (phen = 1,10-phénanthroline),¹⁴ $[\text{Fe}(\text{dppz})_2(\text{NCS})_2]$.pyridine (dppz = dipyrido[3,2-a :2'3'-c]phenazine).¹⁵

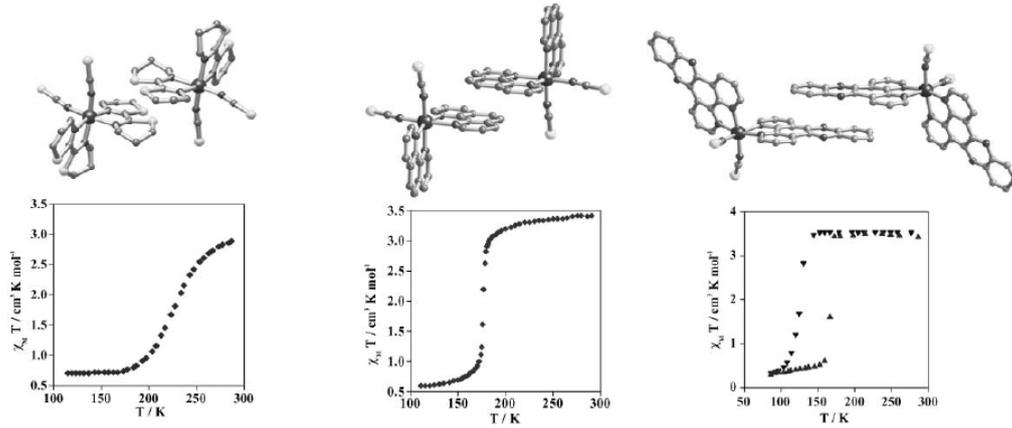


Figure 3 - Interactions intermoléculaires pour trois complexes présentant une transition de spin graduelle dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ (à gauche), coopérative sans hystérèse pour le complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (milieu), coopérative avec cycle d'hystérésis pour le composé $[\text{Fe}(\text{dppz})_2(\text{NCS})_2].\text{pyridine}$ (à droite).¹⁶

1.2.2. Polymères de coordination.

Plus récemment, une nouvelle famille de matériau à transition de spin a vu le jour et a été très étudiée depuis lors du fait du caractère fortement coopératif de la transition, il s'agit des polymères de coordination. Contrairement aux composés moléculaires dont les sites à transition sont liés par des interactions faibles (contacts de van der Waals, interactions π , liaisons hydrogènes), les centres métalliques sont connectés entre eux de manière infinie par des liaisons de covalence dans au moins une dimension de l'espace. Ainsi, la variation de volume lié au changement de l'état de spin d'un site se répercute directement aux plus proches voisins, ce qui se traduit par une coopérativité accrue dans ces matériaux. Ainsi, de très nombreux composés de cette série présentent une transition de spin avec un cycle d'hystérésis à la température ambiante. Nous pouvons classer ces matériaux selon leur dimensionnalité : les polymères de coordination 1D (chaînes linéaires : famille des triazoles¹⁷ et des tétrazoles¹⁸), les polymères de coordination 2D ou 3D (réseaux de coordination,¹⁹⁻²² dérivés analogues aux clathrates d'Hofmann²³).

1.2.2.1. Polymères de coordination 1D (famille des triazoles).

La formule générale de ces composés est $[\text{Fe}(\text{H-trz})_2(\text{trz})]$ ou $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3](\text{A})_2 \cdot n\text{Solvent}$ ($\text{R-trz} = 4\text{-R-1,2,4-triazole}$ (voir figure 4a), $\text{A}^- = \text{contre-anion}$). Pour tous ces composés, la structure à l'état BS consiste en des chaînes linéaires dans lesquelles les atomes de fer sont triplement liés au groupement N-donneur situés en positions 1 et 2 du ligand Rtrz (voir figure 4b). La première sphère de coordination est constituée de 6 atomes d'azote et forme un octaèdre régulier. Des molécules de solvants ou le contre-ion sont confinées entre les chaînes et assurent les interactions entre celles-ci. Ces liens permettent la propagation des effets élastiques, conduisant à l'observation de larges cycles d'hystérésis.

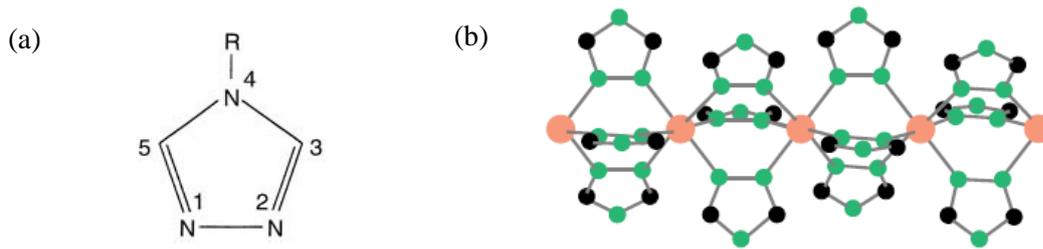


Figure 4 - (a) Représentation du ligand 4-R-1,2,4-triazole. (b) Structure de la chaîne polymérique $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]$.²⁴

Le premier composé de ce type, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, a été obtenu en 1977 par Haasnoot et al.²⁵ et présente une hystérèse thermique d'une largeur de 40 K ($T_\uparrow = 385$ K et $T_\downarrow = 345$ K). D'autres composés similaires avec des propriétés aussi intéressantes ont été obtenus en faisant varier le groupement R par divers substituants ou encore le solvant ou encore le contre-ion.^{17, 18} La figure 5 montre le large cycle d'hystérésis ainsi que le thermochromisme associé à la transition de spin, du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ passant du violet lorsqu'il est à l'état bas spin à blanc dans l'état haut spin.

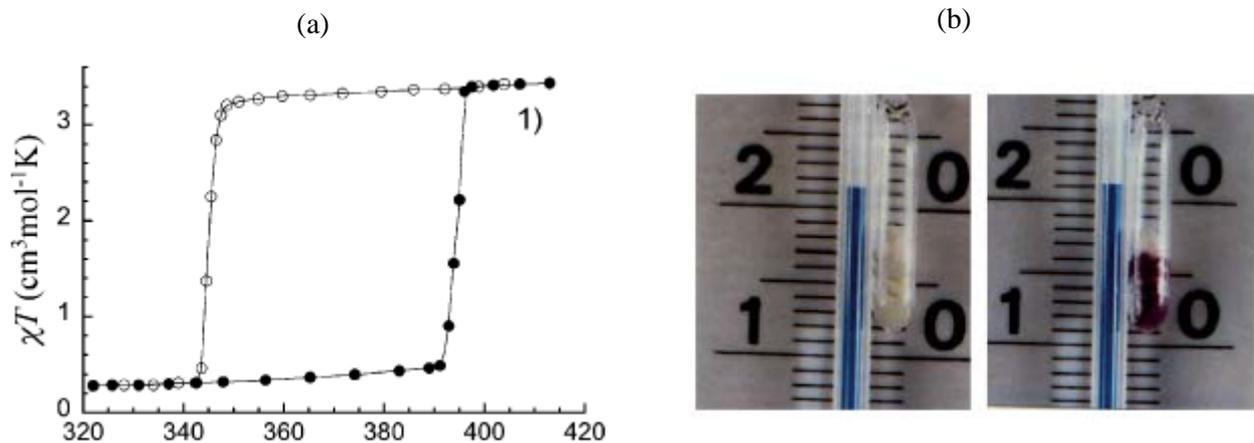


Figure 5 - (a) $\chi_{\text{M}}T$ vs T pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (b) thermochromisme associée à la transition de spin.²⁶

Enfin, un dernier point pour ces composés : du fait de leur faible solubilité et du faible contrôle de leur cristallinité, ces composés ont été isolés sous forme de poudre microcristalline, il s'est avéré très difficile d'obtenir une structure cristallographique. Cependant, une étude récente²⁷ décrit l'obtention de monocristaux et la résolution de la structure cristallographique du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Cette étude a confirmé la structure décrite précédemment et qui avait été résolue à partir d'autres techniques comme par des techniques d'absorption X ou par diffraction des rayons X²⁸⁻³⁰ sur des composés analogues à base de Cu(II).³¹

Un autre moyen de renforcer les interactions élastiques entre les sites à transition de spin est d'augmenter la dimensionnalité en utilisant des ligands multidentes pouvant se lier à des ions métalliques dans plusieurs directions de l'espace.

1.2.2.2. Polymères de coordination 2D et 3D.

- Polymères de Coordination 2D.

Des ligands multidentes à base de triazole ou de tétrazole ont été élaborés dans le but de créer des réseaux de coordination de plus haute dimensionnalité. Le premier exemple de réseau 2D obtenu à partir de ces ligands, $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (btr = 4-4'-bis-1,2,4-triazole), a été découvert par Vreugdenhil et al.³² en 1990. Des monocristaux ont été obtenus et une étude cristallographique a ainsi pu être menée (Fig. 6a). Dans cette structure, le fer se situe au sein d'un octaèdre distordu dont les positions équatoriales sont occupées par 4 ligands btr connectant deux atomes de fer et formant ainsi un feuillet. Les deux groupements NCS^- occupent les positions axiales de l'octaèdre. Le composé présente une transition de spin fortement coopérative centrée à 134 K avec un cycle d'hystérésis d'une largeur de 21 K (Fig. 6b).

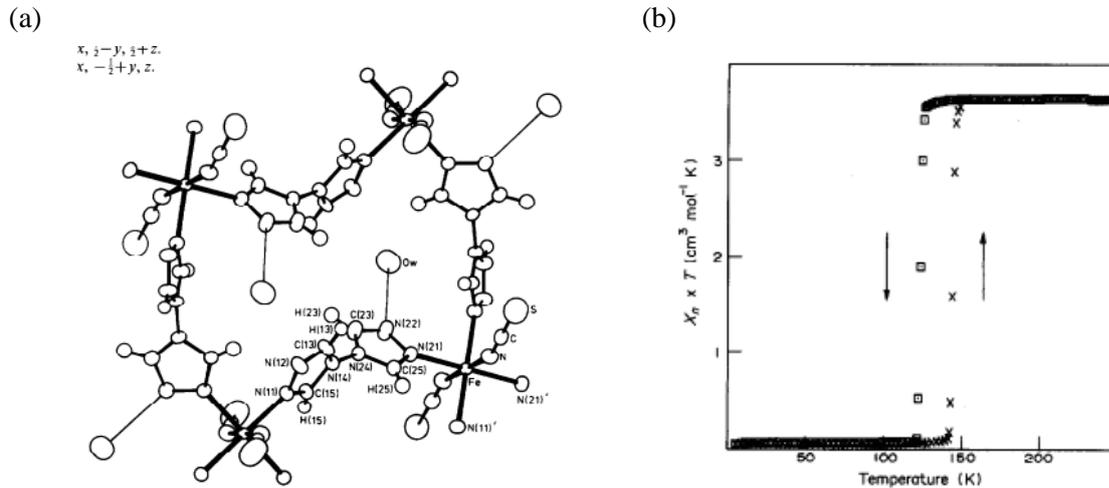


Figure 6 – (a) Structure cristallographique du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b) Propriétés magnétiques de ce composé.³²

L'introduction de ligands comme les cyanométallates capables de coordiner les sites dans les deux directions de l'espace a été fructueuse. La structure observée dans les clathrates d'Hofmann de formule générale $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ s'est avérée particulièrement intéressante notamment pour leurs porosités.³³⁻³⁵

Le premier composé à transition de spin analogue aux clathrates d'Hofmann a été reporté en 1996 par Kitazawa et al.³⁶ Il s'agit du composé $\{\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ dans lequel les atomes de Fe(II) se

situent dans un pseudo-octaèdre de coordination dont les positions équatoriales sont occupées par CN^- appartenant aux groupes $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^-$ et les positions axiales occupées par les pyridines. Ce réseau forme des feuillets 2D infinis comme le montre la figure 7a. Ce composé présente une transition de spin coopérative avec une boucle d'hystérésis ($\Delta T = 10 \text{ K}$) centrée à 190 K (Fig. 7b).

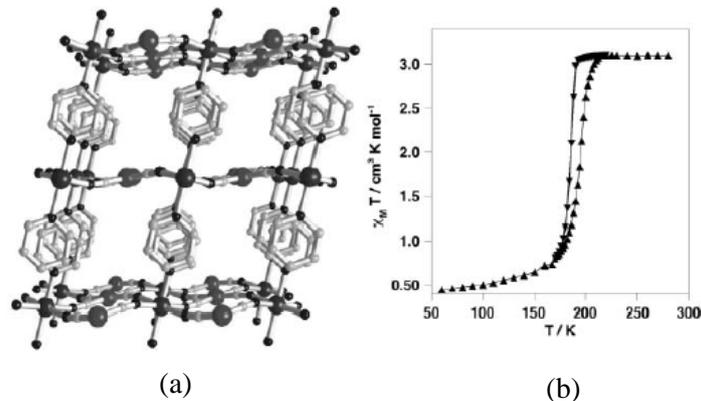


Figure 7 - (a) Vue schématique du composé $\{\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ (b) Propriétés magnétiques.³⁶

La chimie de cette famille de composés 2D a été développée en faisant varier la nature du métallo-cyanate anionique, comme par exemple les composés $\{\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]^- \}$ et $\{\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]^- \}$.³⁷

- Polymères de coordination 3D.

En 2001, l'équipe de J. A. Réal de l'Université de Valence en Espagne a élaboré des polymères de coordination 3D à transition de spin, basé sur les clathrates d'Hofmann.³⁷ Ces composés de formule générale $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyrazine})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (avec $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), sont constitués de feuillets bidimensionnels de $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\text{M}$ interconnectés dans la troisième dimension par des noyaux via des liaisons métal-azote (Fig. 8).

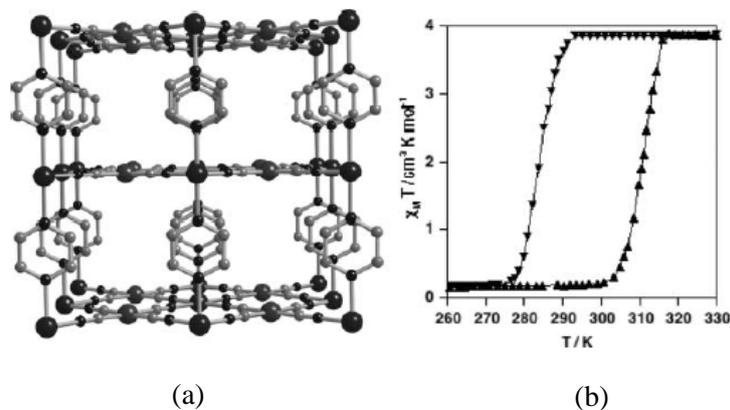


Figure 8 - Vue de la structure d'un clathrate de Hofmann avec la pyrazine pontant des feuillets de Fe/Pt (a). Propriété de transition de spin avec ouverture d'un cycle d'hystérésis (b).³⁷

Ces structures présentent des transitions de spin centrées autour de la température ambiante et associées à de larges cycles d'hystérésis (Fig. 8b). On observe également dans ces composés un changement important des propriétés optiques et structurales au cours de la transition de spin. Une autre caractéristique est l'existence dans la structure 3D de larges pores pouvant contenir des molécules interagissant avec les constituants du réseau et modulant directement les propriétés de transition.³⁸ De nombreux autres polymères de coordination 3D ont été obtenus en remplaçant la pyrazine par différents ligands bidentes comme par exemple le ligand 4,4'-azopyridine.³⁸

Compte-tenu de leur extraordinaire caractère bistable observé parfois à la température ambiante, ces polymères de coordination (1D, 2D et 3D) font l'objet de travaux visant à les miniaturiser et à les mettre en forme.

1.2.3. Paramètres chimiques influent sur les propriétés de la transition.

Le phénomène de transition de spin est un processus électronique couplé à un réarrangement structural qui dépend étroitement des propriétés du solide (structure cristalline, interactions inter-moléculaires, contraintes élastiques, coopérativité).² De nombreux paramètres chimiques peuvent influencer l'arrangement structural à l'état solide et donc les caractéristiques de la transition, comme par exemple :

- **Le polymorphisme.**³⁹

Un prototype à transition de spin $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (phen = 1,10-phénanthroline) étudié dans ce mémoire présente des propriétés magnétiques, thermodynamiques et structurales qui dépendent du mode de synthèse. Ceci a été attribué par König et al^{40, 41} à l'existence de deux polymorphes de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ dont la structure cristalline d'un seul a été déterminée. Le polymorphe I préparé à partir du composé ionique $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ par la technique d'extraction dans un soxhlet présente une transition coopérative du premier ordre centrée aux alentours de 176 K avec un très faible cycle d'hystérésis.¹⁰ Le polymorphe II est formé par réaction d'un précurseur $\text{Fe}(\text{II})(\text{solvant})_n(\text{NCS})_2$ (ou $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$) avec le ligand phen.^{13, 14} Les polymorphes se différencient suivant le caractère abrupt de la transition (polymorphe II moins coopératif que le polymorphe I) et la population d'espèces résiduelles à l'état HS (16% d'espèces HS à basse température pour le polymorphe II, pratiquement aucune pour le polymorphe I) (Fig. 9).

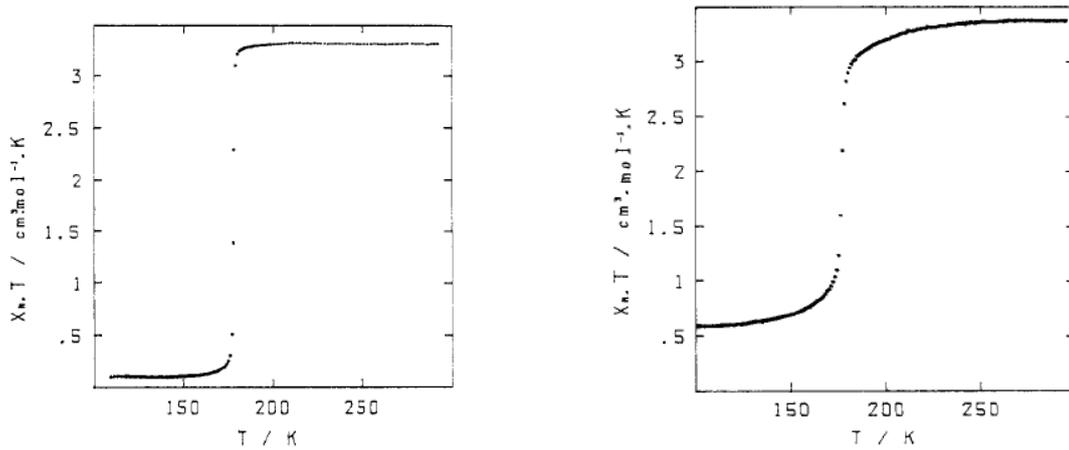


Figure 9 - $\chi_M T$ en fonction de la température pour le polymorphe I (extrait, à gauche) et II (précipité, à droite) du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$.¹⁴

- **La présence de molécules de solvant dans la maille cristallographique.**

Gütlich et al.⁴² ont étudié par spectroscopie Mössbauer les propriétés de transition du composé $[\text{Fe}(\text{II})(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{solvant}$ (solvant = EtOH, MeOH, H_2O , $2 \text{H}_2\text{O}$). Les auteurs ont observés des comportements variables selon les solvants de cristallisation présents dans la maille (figure 10) : une transition graduelle (méthanol), en deux étapes (éthanol)^{43, 44} avec un large cycle d'hystérésis (H_2O) et enfin un comportement diamagnétique (H_2O). Le composé déshydraté reste quant à lui à l'état BS. Cette expérience montre le rôle important que peut jouer le solvant quant à la structure, le champ de ligand et la transmission des interactions élastiques au sein du solide.

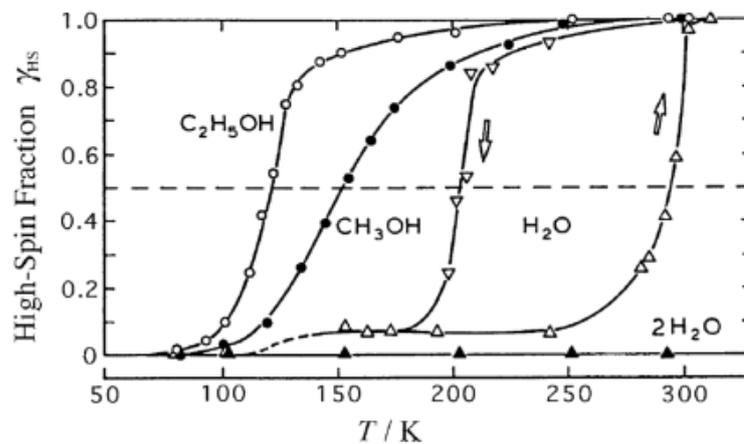


Figure 10 - Evolution de la fraction molaire des espèces HS en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{II})(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{solvant}$ (solvant = $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH , H_2O , $2 \text{H}_2\text{O}$).⁴²

- **La nature du contre-ion.**

La nature du contre-ion de complexes ioniques modifie généralement l'arrangement structural et les interactions intermoléculaires dans le solide et par conséquent, elle influence les propriétés de transition. Ceci est illustré avec l'exemple des composés composés ionique $[\text{Fe(II)}(2\text{-pic})_3]\text{X}_2\cdot\text{EtOH}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) (figure 11).^{45, 46}

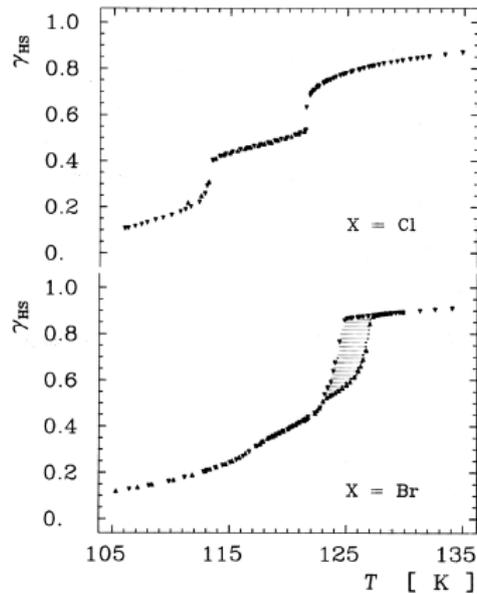


Figure 11 - Influence du contre-anion sur la courbe de transition pour le composé $[\text{Fe(II)}(2\text{-pic})_3]\text{X}_2\cdot\text{EtOH}$

($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$).⁴⁷

- **Effets de broyage et de dilution.**

Hendrickson et al.⁴⁸ ont étudiés les effets de broyage et de dilution sur le composé de Fe(III) $[\text{Fe}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ qui présente une transition de spin du premier ordre centrée à 162 K. Ils ont montrés que le broyage de ce composé conduit à des transitions incomplètes, progressives et déplacées en température (figure 12).

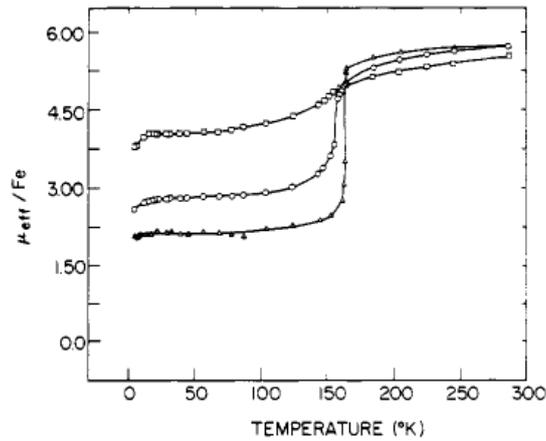


Figure 12 - Moment magnétique effectif en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{3-OCH}_3\text{-SalEen})_2]\text{PF}_6$ (○) poudre polycristalline (□) poudre broyée avec un broyeur à bille (Δ) poudre broyée puis recristallisée dans le MeOH.⁴⁸

Ces observations sont imputables à la formation de défauts cristallins et à la réduction des domaines constitués de molécules de même état de spin suite aux contraintes de cisaillement exercées lors du broyage de la poudre polycristalline. La transition du premier ordre est restaurée lorsque la poudre initialement broyée est recristallisée dans le méthanol (Fig. 12, Δ).

La dilution ou la syncristallisation du composé avec des composés d'ions métalliques de la première série de transition comme avec le Co(III) ou le Cr(III) conduit à des observations similaires. En effet, le fait d'incorporer des ions métalliques de tailles différentes est une autre manière d'induire des défauts cristallins dans le réseau moléculaire. La figure 13 présente les effets de dilution sur le comportement de la transition du composé $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ suite à l'incorporation de Cr(III) (Fig. 13a) et de Co(III) (Fig. 13b) dans le solide cristallin.

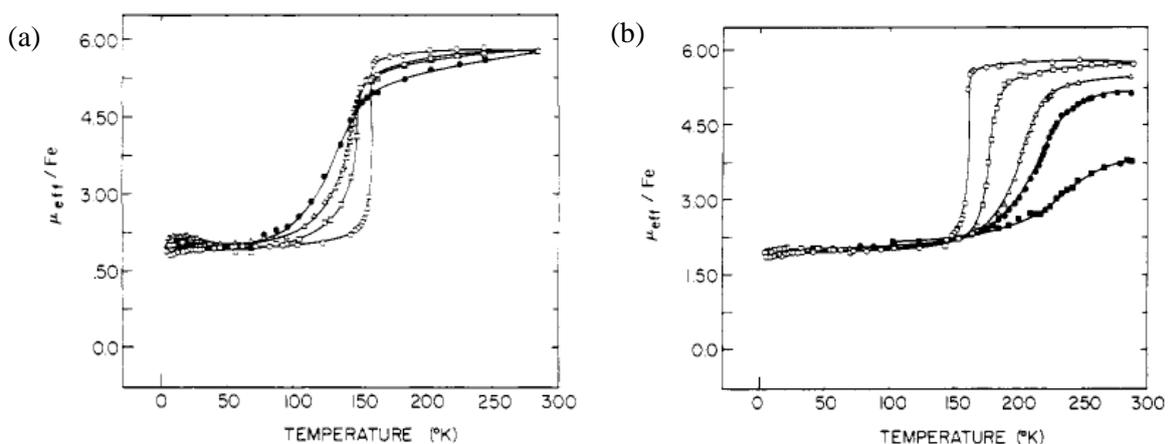


Figure 13 – (a) Moment magnétique effectif en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{3-OCH}_3\text{-SalEen})_2]\text{PF}_6$ (○) $x = 1$, (□) $x = 0.65$, (Δ) $x = 0.50$, (●) $x = 0.40$.⁴⁸ (b) Moment magnétique effectif en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{3-OCH}_3\text{-SalEen})_2]\text{PF}_6$ (○) $x = 1$, (□) $x = 0.77$, (Δ) $x = 0.69$, (●) $x = 0.60$, (■) $x = 0.50$.⁴⁸

Les courbes présentées dans les figures 13a et 13b montrent également que suivant la taille des ions métalliques introduits, différents états de spin peuvent être stabilisés. Ainsi, l'insertion de Co(III) diamagnétique possédant un rayon ionique plus petit que le Fe(III) HS ($r_{\text{Co-BS}} = 0.53 \text{ \AA}$ contre $r_{\text{Fe-HS}} = 0.65 \text{ \AA}$)⁴⁸ a pour conséquence de favoriser l'état bas spin, ce qui se traduit par le décalage de la température de transition vers les plus hautes températures. Au contraire, l'insertion de Cr(III) possédant un rayon ionique proche du Fe(III) HS ($r_{\text{Cr}} = 0.62 \text{ \AA}$)⁴⁸ favorise quant à lui l'état haut spin et décale la température de transition vers les plus basses températures.

La cristallinité et la taille des domaines cristallins jouent donc un rôle important sur les caractéristiques de la transition de spin, en particulier lorsqu'elle est couplée à une transition de phase du premier ordre.

Les effets de broyage et/ou de dilution ont été mis en évidence avec différents composés à transition de spin comme avec le composé $[\text{Fe}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen)}_2(\text{NCS})_2]\alpha\text{-picoline}$ ⁴⁹ ou encore le composé $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ avec $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$.⁵⁰

1.3. Transition de spin thermo-induite : Aspects thermodynamiques et coopérativité.

Sur le plan moléculaire, le composé est décrit par des courbes d'énergies potentielles des états BS et HS représentées en fonction de la coordonnée de réaction : la vibration d'allongement M-L totalement symétrique ($r_{\text{Fe-L}}$) (Fig. 14). Le décalage horizontal de ces courbes résulte du changement de distance $r_{\text{Fe-L}}$ à l'équilibre entre les états BS et HS ($\Delta r \approx 10\%$). Le décalage vertical entre les deux puits est relié quant à lui à la force du champ de ligand variant proportionnellement à la distance M-L en $1/r^{5-6}$. Pour observer le phénomène de conversion de spin, la différence d'énergie de point zéro entre les deux états $\Delta E_{\text{HL}}^\circ$ doit être de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique ($k_{\text{B}}T$).

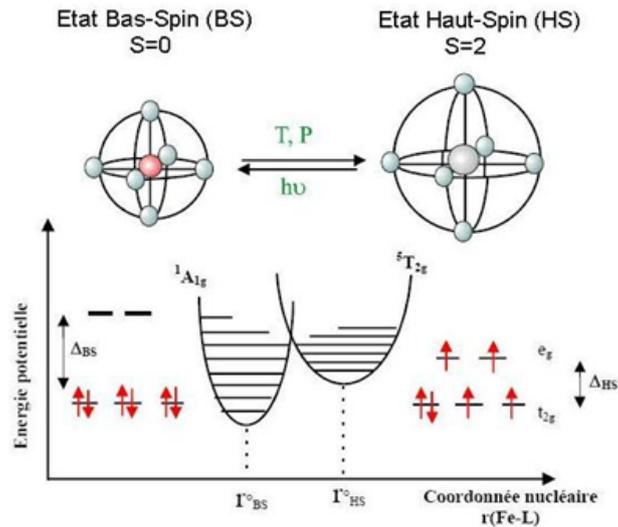


Figure 14 - Courbes d'énergie potentielle des états bas spin et haut spin pour un composé de fer(II) présentant une transition de spin.

1.3.1. Grandeurs thermodynamiques et domaine de stabilité des états de spin.

Du point de vue thermodynamique, il apparaît que la forme la plus stable à basse température est la forme bas-spin tandis qu'à haute température il s'agit de la forme haut-spin. Ceci résulte de la variation d'énergie libre de Gibbs (ou d'enthalpie libre) $\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{HS}} - G^\circ_{\text{BS}}$ qui permet de déterminer quelle phase sera la plus stable. Elle s'exprime par la relation :

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

Avec $\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{HS}} - H^\circ_{\text{BS}}$ et $\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{HS}} - S^\circ_{\text{BS}}$, la variation de l'enthalpie et de l'entropie du système au cours de la transition.

La différence d'enthalpie libre s'annule pour une valeur de la température correspondant à la température de demi-transition $T_{1/2}$, température d'équilibre pour laquelle le système est composé de 50% d'espèces BS et de 50% d'espèces HS.

$$\text{A } T = T_{1/2}, G^\circ_{\text{HS}} - G^\circ_{\text{BS}} = \Delta^\circ H - T_{1/2} \Delta S^\circ = 0$$

$$\text{Soit } T_{1/2} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$$

Ce qui implique que ΔH° et ΔS° sont de même signe.

La variation d'entropie mise en jeu lors de la transition est la somme de contributions électroniques et vibrationnelles intra- et intermoléculaires :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{el}} + \Delta S_{\text{vib,mol}} + \Delta S_{\text{vib,inte}}$$

Où le terme ΔS_{el} est lié à la dégénérescence de spin et à la dégénérescence orbitale. Cette dernière est considérée comme négligeable du fait de la symétrie effective des complexes qui est plus basse que la symétrie octaédrique. $\Delta S_{vib,mol}$ et $\Delta S_{vib,inter}$ proviennent des vibrations intra- et intermoléculaires. Dans le cas d'un composé de Fe(II), $\Delta S_{el} \approx R \ln ((2S_{HS} + 1)/(2S_{BS} + 1)) = R \ln (5) = 13.4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, est un terme positif. Lors de la conversion BS \rightarrow HS, le terme $\Delta S_{vib,mol}$ est lui-même positif car le désordre vibrationnel est plus élevé à l'état haut spin compte-tenu de l'augmentation des distances métal-ligand et de l'élévation de la température. Il a été montré que le terme $\Delta S_{vib,inter}$ lié aux interactions intermoléculaires, est faible devant $\Delta S_{vib,intra}$, nous avons donc $\Delta S > 0$ et par conséquent, $\Delta H > 0$ également.

A basse température, le terme $T\Delta S$ tend vers 0, $\Delta G \approx \Delta H > 0$, l'état thermodynamiquement le plus stable est l'état BS. A plus haute température, $T\Delta S \gg \Delta H$, $\Delta G < 0$, l'état haut spin devient l'état le plus stable. La transition BS \rightarrow HS est donc pilotée par la variation d'entropie qui résulte du fort changement de distance métal-ligand associé au changement de spin.

1.3.2. Modèles décrivant les transitions thermo-induites.⁵¹

En l'absence d'interaction intermoléculaire (cas de molécules en solution), le peuplement de l'état bas spin vers l'état haut spin suit une loi de type Boltzmann ce qui se traduit par une courbe de transition graduelle en fonction de la température.

L'observation expérimentale de transition abrupte, avec éventuellement un cycle d'hystérésis, traduit l'existence d'interactions coopératives dans le solide ; ces transitions ont été modélisées à l'aide de différentes approches théoriques.

1.3.2.1. Modèle de Slichter et Drickamer (1972).⁵²

En 1972, Slichter et Drickamer proposent un modèle considérant une solution solide strictement régulière de N molécules à l'état bas-spin ou haut-spin. L'énergie libre de Gibbs de cette assemblée de molécules s'exprime en fonction de x, fraction molaire des espèces à l'état HS selon :

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

Avec G_{BS} et G_{HS} l'enthalpie libre correspondant respectivement aux espèces BS et HS, Γ un terme représentant les interactions intermoléculaires et S_{mix} le terme d'entropie de mélange ($S_{mix} = -R[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]$).

(a) Cas d'un ensemble de molécules sans interactions ($\Gamma = 0$).

Dans le cas de molécules indépendantes, l'expression de l'énergie libre de Gibbs s'exprime :

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

La dérivée partielle de G par rapport à x conduit à la relation suivante :

$$\frac{\partial G}{\partial x} = \Delta G + RT \ln \frac{x}{1-x}$$

La condition d'équilibre du système est vérifiée pour $(\partial G / \partial x) = 0$, soit :

$$\ln \left(\frac{1-x}{x} \right) = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

Nous avons vu précédemment que $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$, par conséquent, nous pouvons exprimer la fraction molaire x en fonction de la température de demi-transition $T_{1/2}$ et de ΔH :

$$x = \frac{1}{1 + \exp \left[\left(\frac{\Delta H}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}} \right) \right]}$$

(b) Cas d'un ensemble de molécules en interaction ($\Gamma \neq 0$).

En présence d'interactions, l'expression de l'enthalpie libre s'écrit (équation 3) :

$$G = x G_{HS} + (1-x) G_{BS} - TS_{\text{mix}} + \Gamma x(1-x) \quad (3)$$

ce qui conduit en appliquant la condition d'équilibre, $(\partial G / \partial x)_{T,p} = 0$, à la relation (4):

$$\ln \left(\frac{1-x}{x} \right) = \frac{\Delta H + \Gamma(1-2x)}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (4')$$

Soit :

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

En traçant la courbe $x = f(T)$ suivant plusieurs valeurs du paramètre d'interaction Γ , nous obtenons les courbes suivantes (figure 15) :

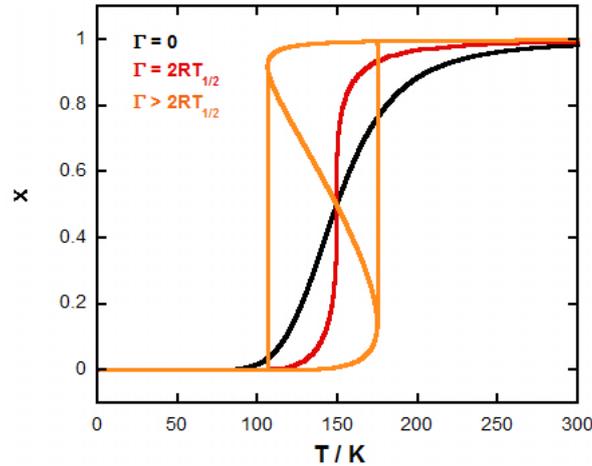


Figure 15 - $x = f(T)$ pour différentes valeurs du paramètre d'interaction Γ ,

$$\Delta H = 10 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta S = 67 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Pour $\Gamma = 0$ (loi de Boltzmann) ou $\Gamma \leq 2RT_{1/2}$, la dérivée de $x = f(T)$ par rapport à x est **continue**, la transition est graduelle, sans hystérésis.

Pour $\Gamma = 2RT_{1/2}$ (interactions coopératives fortes), la fonction dT/dx présente une **discontinuité**, la transition de spin est discontinue sans hystérésis.

Pour $\Gamma > 2RT_{1/2}$ (interactions coopératives très fortes), la fonction dT/dx présente **deux extrema**, ce qui se traduit expérimentalement par l'observation d'un cycle d'hystérésis,

On note qu'une transition qui présente une variation discontinue de l'entropie, du volume et de la dérivée première de G sera qualifiée de transition du premier ordre selon la classification d'Ehrenfest.⁵³

Le modèle de Slichter et Dickramer permet de reproduire le caractère continu et discontinu de la transition de spin et d'ajuster des paramètres thermodynamiques à partir des courbes expérimentales. Cependant il ne prend pas en compte l'origine physique du phénomène, ni les caractéristiques de l'hystérésis, comme la taille des domaines de spin, le taux de nucléation, etc... Sorai et Seki ont proposé un modèle dans lequel la taille des domaines et la coopérativité sont reliées.

1.3.2.2. Modèle de Sorai et Seki.¹⁰

Dans ce modèle, on considère que les sites moléculaires ne sont pas dispersés d'une manière aléatoire dans le solide comme dans le modèle précédent mais sont organisés en formant des domaines de molécules de même état de spin dans le solide. Par hypothèse, ces domaines sont supposés avoir la même taille et leur transition se produit à la même température critique T_c .

Le nombre de molécules par domaines n est relié au nombre de domaines par $1 = n \cdot N$ ou N est le nombre de domaines par mole de molécules.

L'entropie de mélange est donnée par la relation :

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

Ou encore :

$$S_{\text{mix}} = - (R/n) [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]$$

En remplaçant S_{mix} dans la relation $G = x G_{\text{HS}} + (1-x) G_{\text{BS}} - TS_{\text{mix}}$, et en appliquant les conditions d'équilibre thermique $(\partial G / \partial x)_{T,p} = 0$, on obtient la relation suivante :

$$\ln \left(\frac{1-x}{x} \right) = \frac{n \Delta G}{RT} = \frac{n \Delta H}{RT} - \frac{n \Delta S}{R}$$

Soit :

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

La figure 16 ci-dessous présente la courbe $x = f(T)$ pour différentes valeurs de n :

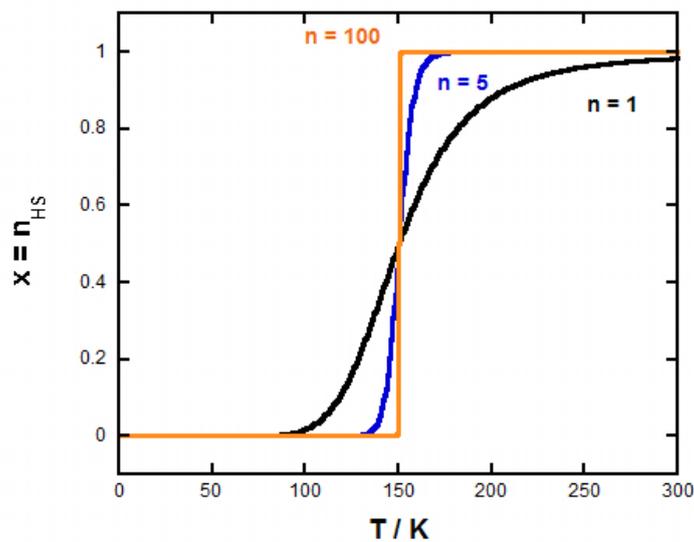


Figure 16 - Variation de la fraction molaire en fonction de la température pour des domaines constitués d'une seule molécule (noir), de 5 molécules (bleu) et de 100 molécules (orange).

Lorsque $n=1$, chaque domaine est formée d'une seule molécule, nous sommes dans le cas de molécules indépendantes dont la transition est continue (évolution de type Boltzmann).

Lorsque le nombre de molécules dans le domaine augmente ($n = 5$ puis $n = 100$), la transition est de plus en plus discontinue. Ce modèle ne permet pas d'observer de cycle d'hystérésis mais rend compte de l'importance des domaines de spin quant au caractère coopératif de la transition.

On peut noter qu'expérimentalement, ces domaines constitués de molécules de même état de spin sont, dans le cas de transition du premier ordre, à l'origine de diffractogrammes dans lesquels coexistent les signaux des espèces BS et HS. Par ailleurs, la réduction en taille des domaines (broyage, dopage ou réduction de taille des solides) altère considérablement le processus de transition de spin.

Pour résumer, les modèles ne permettent pas d'expliquer l'origine de la coopérativité, mais rendent compte d'effets coopératifs à l'état solide (modèle de Slichter et Dickramer) ou de la structuration du solide via la formation de domaines de molécules (modèle de Sorai et Seki).

1.4. Transition de spin induite par la pression.

Les effets de la pression ont été étudiés par Ewald et al.⁵⁴ pour des complexes à transition de spin de dithiocarbamate de Fe(III) en solution. Nous avons vu précédemment que la conversion de l'état de spin s'accompagne de la variation des distances métal-ligand ($\Delta r_{HL} = r_{HS} - r_{BS} > 0$) ainsi que d'un changement de volume ($\Delta V_{HL} = V_{HS} - V_{BS} > 0$). L'application d'une pression sur un solide HS réduit le volume de la maille élémentaire, diminue les distances inter- et intramoléculaires et induit la transition vers la forme BS de plus faible volume.

Dans le diagramme des énergies potentielles des états de spin en fonction de la distance métal-ligand (figure 17), l'énergie ΔE_{HL}° peut être assimilée à la pression atmosphérique au terme enthalpique ΔH . En présence d'une pression hydrostatique, les courbes d'énergies potentielles sont décalées d'une énergie $P\Delta V$ et l'état BS est relativement stabilisé. Ceci se traduit par le décalage de la température de demi-transition vers les plus hautes températures et un comportement de plus en plus graduel.

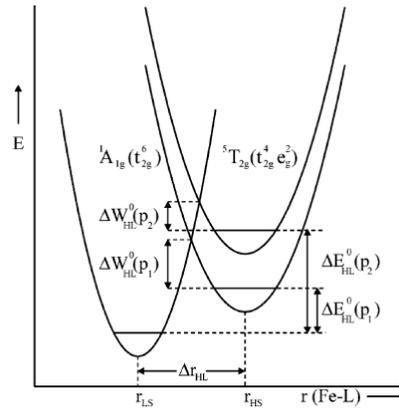


Figure 17 - Influence de la pression sur les puits potentiels des états BS et HS pour un complexe à transition de spin de Fe(II).⁵⁵

De nombreuses études ont été menées avec des composés à conversion de spin de Co(II) et de Fe(II),⁵⁶ par exemple, en enregistrant la susceptibilité magnétique molaire χ_M en fonction de la température à une pression donnée.^{12, 55, 57, 58} La figure 18a montre l'effet de la pression sur la transition de spin du polymorphe II de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$.⁵⁷ On observe que la courbe $\chi_M T$ (T) est décalée progressivement vers les hautes températures suivant les valeurs croissantes de pression, l'hystérésis disparaît et la courbe de transition devient plus graduelle. Ces tendances sont souvent observées dans la littérature. Des observations contraires peuvent indiquer l'existence de transition de phase sous pression ou le caractère non hydrostatique de la pression exercée.

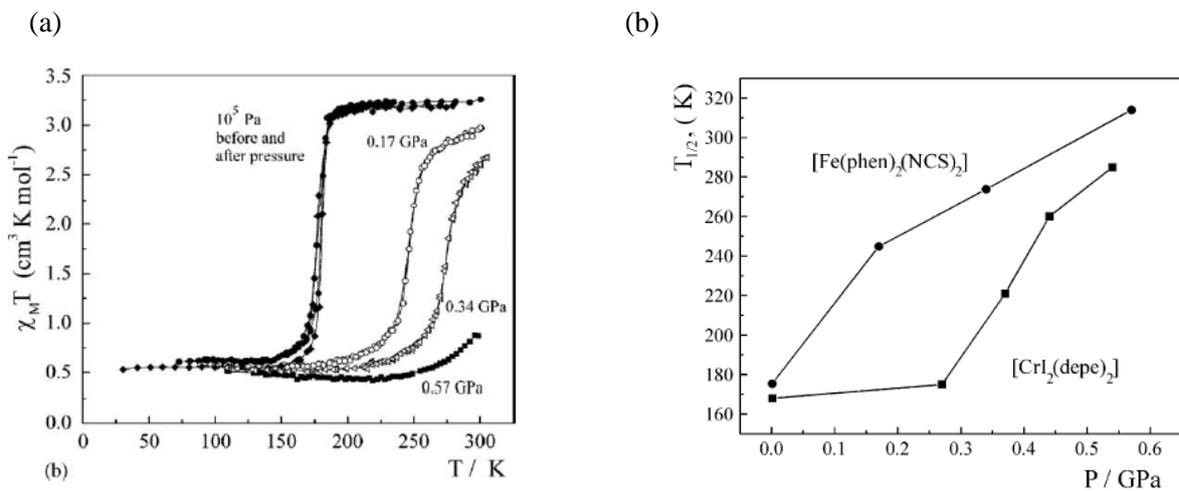


Figure 18 - (a) Mesure de la susceptibilité magnétique molaire $\chi_M T$ en fonction de la température et de la pression exercée pour le composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (polymorphe II). (b) Température de demie-transition $T_{1/2}$ en fonction de la pression.⁵⁷

Dans la figure 18b, les températures de demi-transition, représentées en fonction de la pression appliquée, montrent une évolution croissante et quasi-linéaire dans le cas de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$. Du point de vue thermodynamique, la transition de spin thermo-induite à une pression donnée est décrite par la variation de l'énergie libre de Gibbs.⁵⁹ A la température de demi-transition $(T_{1/2})_P$, les énergies libres de Gibbs des formes BS et HS d'un système à transition de spin sont égales et peuvent donc être exprimées sous la forme :

$$(\Delta G)_P = (\Delta G_{\text{HS}})_P - (G_{\text{LS}})_P = 0$$

Soit :

$$(\Delta H_{\text{HL}})_0 + P(\Delta V_{\text{HL}})_P - (T_{1/2})_P (\Delta S_{\text{HL}})_P = 0$$

Où $(\Delta H_{\text{HL}})_0$ est la différence d'enthalpie entre les formes HS et BS à la pression atmosphérique, $(\Delta V_{\text{HL}})_P$ et $(\Delta S_{\text{HL}})_P$ les variations de volume et d'entropie associées la conversion complète de l'état de spin sous pression. En considérant que le terme entropique varie peu avec la pression et en introduisant la relation $(\Delta H_{\text{HL}})_0 / \Delta S_{\text{HL}} = (T_{1/2})_0$ dans l'équation précédente, celle-ci peut être de nouveau exprimée sous la forme :

$$(T_{1/2})_0 - (T_{1/2})_P + P \left[\frac{(\Delta V_{\text{HL}})_P}{\Delta S_{\text{HL}}} \right] = 0$$

En dérivant cette expression par rapport à la pression, nous trouvons la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

La température de demi-transition varie linéairement avec la pression, comme il a été observé expérimentalement pour le composé $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ (Fig. 18b). L'étude des propriétés sous pression permet ainsi de mieux comprendre les processus thermodynamiques régissant le phénomène de transition de spin dans le solide.

1.5. Transition de spin photo-induite.

Pour déclencher la commutation de l'état de spin, l'utilisation de la lumière se révèle particulièrement intéressante dans une perspective d'application des matériaux à transition de spin. Les premières expériences de photo-excitation ont été réalisées par Mc Garvey et al.⁶⁰ avec des complexes de Fe(II) et de Fe(III) en solution. Elles ont consisté à peupler de façon transitoire, pendant quelques microsecondes à la température ambiante, l'état HS par excitation laser du complexe à l'état BS. En 1984, Decurtins et Hauser^{61, 62} ont montré qu'il était possible de piéger à très basse température cet état HS métastable en irradiant dans le domaine visible le complexe à transition de spin

$[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)$ (ptz = 1-propyltetrazole). Cette découverte majeure nommée effet LIESST (pour Light-Induced Spin State Trapping) a eu un impact important dans le domaine car elle permet de convertir efficacement et rapidement un nombre important de complexes de Fe(II). A ce jour, quelques exemples de composés de Fe(III) présentant un effet LIESST sont connus et ont été étudiés par Hayami et collaborateurs.⁶³ Ces complexes photomagnétiques appartiennent à la série $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) (Fig. 19).

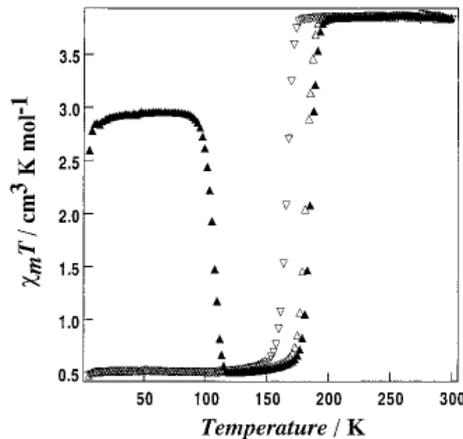


Figure 19- Effet LIESST présenté par le composé $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.⁶³

1.5.1. Effets LIESST et reverse-LIESST.

Le principe de l'effet LIESST est décrit par le diagramme configurationnel des états électroniques mis en jeu dans le cas du Fe(II) (figure 20). Il consiste à photo-exciter à basse température le matériau à transition de spin (à l'état solide) maintenu à une température bien inférieure à celle de la transition thermique ($T < 50$ K). La longueur d'onde sélectionnée correspond à une transition de type d-d ou MLCT. Dans le premier cas, le composé évolue de l'état fondamental $^1\text{A}_1$ vers les états intermédiaires excités $^1\text{T}_1$ et $^1\text{T}_2$ (interdits par parités mais partiellement autorisés par le spin). Il peut relaxer ensuite très rapidement et de façon non radiative vers l'état $^3\text{T}_{1,2}$ (conversion avec changement de spin possible du fait du couplage spin-orbite entre les états) puis soit vers l'état $^1\text{A}_1$ ou soit vers l'état $^5\text{T}_2$ correspondant à l'état HS métastable. La transition $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ est fortement interdite, la relaxation de l'état HS métastable vers l'état bas-spin s'effectue très lentement (de plusieurs heures à plusieurs jours) par effet tunnel. Par augmentation de la température, le processus thermiquement activé de relaxation HS \rightarrow BS devient plus rapide.

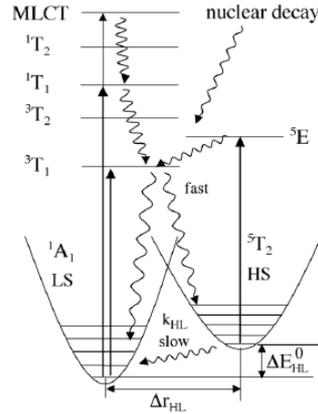


Figure 20- Diagramme configurationnel des états électroniques du Fe(II) mis en jeu lors de la photo-excitation. Mécanismes proposés par A. Hauser pour l'effet LIESST et reverse-LIESST.⁶⁴

L'effet LIESST-inverse a été également observé. Il consiste à repeupler l'état BS en irradiant le composé piégé à l'état HS avec une longueur d'onde située dans l'infrarouge correspondant à la transition $^5T_2 \rightarrow ^5E$. Cette transition est suivie par la relaxation vers l'état fondamental 1A_1 thermodynamiquement stable.

L'étude de cet effet a permis de mieux comprendre le mécanisme et la dynamique des processus s'établissant à l'état solide lors de la photo-commutation de l'état de spin.

1.5.2. Effet LD-LISC.

Pour une exploitation de la transition photo-induite dans des applications, il est nécessaire de trouver une alternative pour piéger de manière durable l'état HS métastable. Une approche permettant d'opérer à la température ambiante a été développée au laboratoire par Jacqueline Zarembowitch et Marie-Laure Boillot.⁵⁶ Le principe est d'induire par la lumière une réaction photochimique modifiant la structure d'un ligand photo-isomérisable qui résulte en un changement de l'état de spin du centre métallique. Cet effet a été nommé LD-LISC pour Ligand-Driven Light-Induced Spin Change.

Il est connu dans le domaine de la transition de spin qu'une faible modification du ligand peut entraîner un bouleversement de la valeur du champ de ligand et conduire à un état magnétique stable différent du centre métallique. Ceci est donc appliqué dans cette approche LD-LISC décrite dans la figure 21. Elle repose sur la préparation de complexes (A et B), avec les deux isomères d'un ligand photo-isomérisable ($L \leftrightarrow L'$), dont l'un d'entre eux présente une conversion de spin (complexe A). Dans la gamme de température où l'ion métallique se trouve dans l'état BS ou HS selon la configuration du ligand, une réaction photo-isomérisation (longueur d'onde d'irradiation, ν ou ν') permet d'induire un changement de l'état de spin de l'ion métallique.

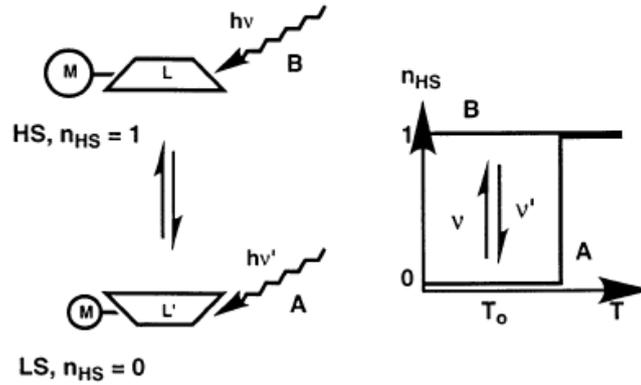


Figure 21 - Principe de la méthode LD-LISC.⁶⁵

Cet effet a été tout d'abord recherché avec des complexes $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$ (figure 22).⁶⁶

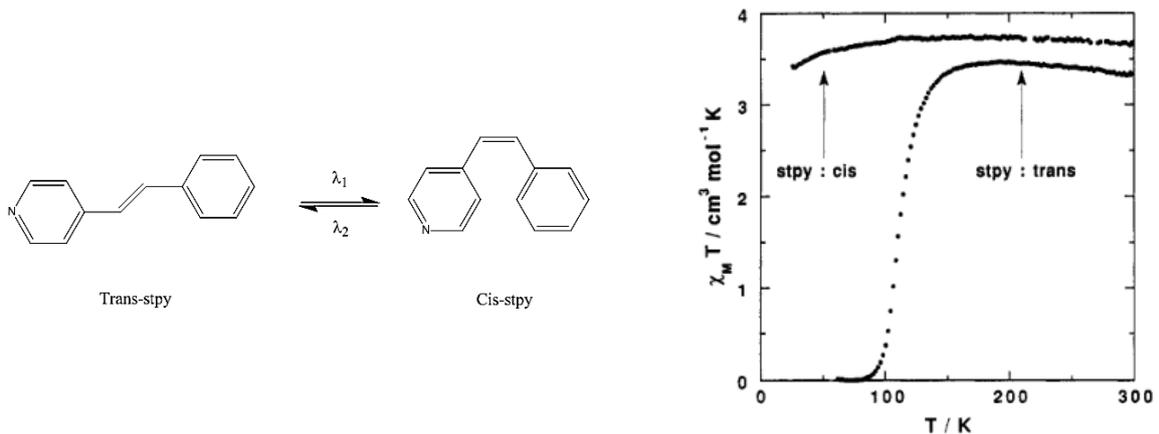


Figure 22 - (gauche) Photo-isomérisation du ligand styrylpyridine (stpy). (à droite) Comportement magnétique des complexes $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCS})_2]$.⁶⁶

Les premières observations de l'effet LD-LISC ont été faites à 140 K pour le complexe $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2$ (stpy = 4-styrylpyridine) dispersé dans une matrice de cellulose⁶⁷ puis à la température ambiante pour le complexe $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{t-msbpy})_2(\text{NCS})_2$ (t-msbpy = 4-méthyl-4'-trans-styryl-2,2'-bipyridine) en solution.⁶⁸ Cet effet a ensuite été décrit avec d'autres complexes formés avec des ligands à base de stilbène, azobenzène, diaryléthène). Les techniques d'études sont des mesures optiques, vibrationnelles, magnétiques, RMN (Evans),⁶⁹ structurales, de dichroïsme circulaire.⁷⁰ Récemment, la photo-isomérisation et le changement de comportement magnétique associé ont pu être observés avec les complexes $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2]$ à l'état solide cristallin⁷¹ et en milieu polymérique.⁷²

2. Vers l'insertion des matériaux à transition de spin au sein de dispositifs électroniques moléculaires.

La bistabilité observée autour de la température ambiante pour certains matériaux à transition de spin présente un intérêt pour le stockage haute densité de l'information. Pour exploiter ces propriétés remarquables, il est nécessaire de réduire la taille des objets tout en conservant leur bistabilité et de les étudier sous forme de dispositifs.^{24, 73} Un effort important a été mis en œuvre ces dernières années pour synthétiser des nanoparticules et comprendre l'influence de la taille sur la coopérativité des composés à transition de spin, principalement des polymères de coordination.^{74, 75} Dans cette partie, nous présentons les différentes approches utilisées pour la synthèse et la mise en forme de nanoparticules à transition de spin, l'analyse des propriétés de coopérativité et de bistabilité induites par la miniaturisation et le confinement des particules au sein de matrices, puis les perspectives offertes par les nanomatériaux.

2.1. Apport des nanosciences et études de nanoparticules.

« (...) a field in which a little has been done, but in which an enormous amount can be done... » (R. Feynman, 1959).

Dans son discours du 29 décembre 1959 à la réunion annuelle de l'American Physical Society, Richard Feynman (1918-1988) imaginait un domaine dans lequel il serait possible de réarranger et de modeler la matière afin de créer des propriétés nouvelles. Près d'un demi-siècle plus tard, les outils qui permettent de sonder la matière à de très petites échelles de taille sont accessibles et les nanosciences font l'objet d'intenses recherches dans des domaines tels que la chimie des matériaux, la physique, la médecine ou encore la biologie. Par ailleurs, les potentialités des nanomatériaux comparés aux matériaux massifs (exaltation des propriétés de la surface, facilitée de mise en forme, ...) promettent un impact technologique important dans le futur.

Les nanomatériaux sont définis comme étant des matériaux métastables dont une des dimensions au moins est inférieure à 100 nm.⁷⁶ Leurs propriétés dépendent de leur taille et de leur forme, et varient selon l'environnement dans lequel ils sont dispersés.⁷⁷

2.2. Elaboration de nanoparticules.

Deux sortes d'approche permettent la synthèse de nanoparticules (figure 23):

- La fragmentation de matériaux massifs (approche **top-down**). *Techniques associées : ablation laser, micro-ondes, ...*

- La formation de nano-objets via le contrôle des étapes de nucléation et de croissance de précurseurs moléculaires en solution (approche **bottom-up**). *Techniques associées : confinement en milieu micellaire (nano-réacteurs), sol-gel, précipitation rapide.*

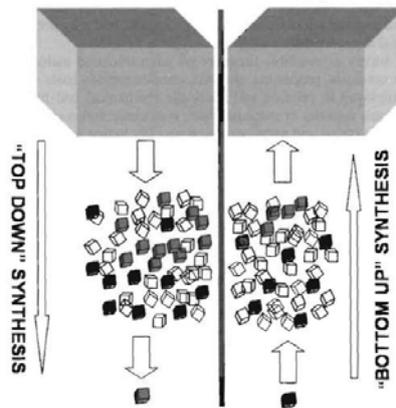


Figure 23 – Schéma représentant les approches "top-down" et "bottom-up" utilisées pour l'élaboration de particules.⁷⁸

Dans le cas de composés à transition de spin, l'approche 'bottom-up' semble mieux adaptée que la méthode 'top-down' car la fragmentation modifie la qualité cristalline des solides. De plus, l'approche 'bottom-up' permet de réduire la dispersité en taille des particules en contrôlant les processus mis en jeu.

2.2.1. Contrôle des étapes de nucléation et croissance.

On distingue lors de la formation d'un solide (précipité) à partir d'espèces en solution (soluté) une étape de nucléation, puis de croissance des germes produits. Lorsque l'on atteint la sursaturation du soluté dans un solvant donné (concentration supérieure à celle pouvant être dissoute normalement C_s), le système est instable en énergie. La force motrice, de type thermodynamique, donne lieu à un processus de nucléation homogène.

La variation de l'énergie libre de Gibbs globale ΔG s'exprime comme étant la somme de termes associés à la formation d'un volume et d'une surface. Dans le cas de particules sphériques, ΔG s'écrit :

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

Où V est le volume des espèces précipités, r le rayon des nucléi, k_B la constante de Boltzmann, S le rapport de sursaturation (C / C_s) et γ l'énergie de surface par unité de surface.

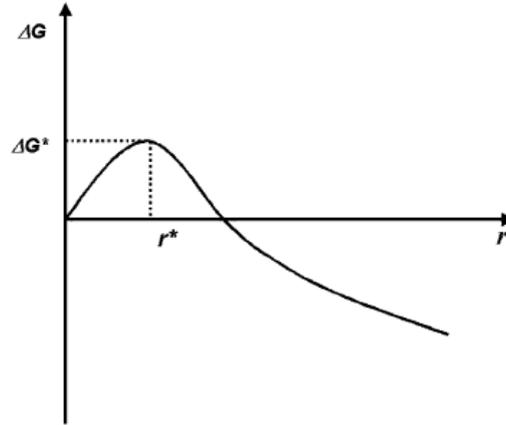


Figure 24 - Variation de l'énergie libre de Gibbs globale ΔG en fonction du rayon r des particules dans le cas d'une solution sursaturée ($S > 1$).⁷⁹

La figure 24 montre l'évolution de ΔG en fonction du rayon r dans le domaine de sursaturation ($S > 1$). Dans ce domaine, ΔG présente un maximum pour un rayon critique r^* . La valeur correspondante de ΔG^* est l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de l'étape de nucléation. Le rayon critique peut être obtenu en appliquant la condition d'équilibre $d(\Delta G)/dr = 0$:

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln(S)}$$

Les nucléi possédant un rayon plus grand que le rayon critique vont croître en taille, ce qui réduira leur énergie libre de Gibbs ΔG et stabilisera le système. Pour les nucléi de rayon $r < r^*$, c'est au contraire la redissolution qui conduira à la stabilisation du système. D'après l'expression précédente, il apparaît que plus le rapport de sursaturation S est élevé, plus la taille critique des particules r^* est petite.

Le diagramme de Lamer (figure 25) illustre les étapes de nucléation et de croissance pour un précurseur en solution à une concentration C .⁸⁰ Comme indiqué précédemment, la condition de sursaturation ($C > C_s$) permet de déclencher l'étape de nucléation et de former un grand nombre de nucléi d'une taille fixée. Ces nucléi vont grossir par apport de matière ce qui a pour effet d'appauvrir la solution, ralentir puis stopper la formation des nucléi ($C < C_{\min}$). Le processus de croissance intervient alors avec une cinétique qui est d'autant plus rapide que les objets sont initialement plus petits. Lorsque la concentration de soluté devient proche du produit de solubilité (C_s), une étape de vieillissement ou de murissement d'Ostwald peut intervenir. Au cours de cette étape, les plus petites particules ($r < r^*$) deviennent instables et se redissolvent alors que les plus grosses augmentent en taille de ce fait (ou s'agrègent). Le nombre de particules diminue tandis que leur taille augmente jusqu'à atteindre l'échelle micrométrique.

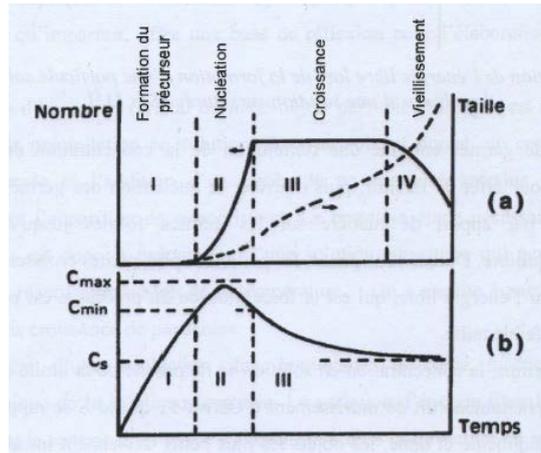


Figure 25 - Diagramme de Lamer : Evolution de la taille et du nombre de particules en fonction du temps et de la concentration du précurseur moléculaire en fonction du temps.⁸¹

Pour obtenir des particules de taille bien définie (et de dispersité réduite), il est indispensable de stopper leur croissance avant qu'elles atteignent cette étape de murissement. Pour cela, la méthode consiste à arrêter brutalement la réaction par précipitation des particules, confinement de l'étape de croissance dans des nano-réacteurs ou utilisation d'agent confinant (polymère).

2.2.2. Techniques de préparation.

Les méthodes les plus couramment utilisées sont les techniques micellaires, sol-gel ou de précipitation rapide dans un anti-solvant.

2.2.2.1. Techniques micellaires.

Les microémulsions sont des solutions contenant des nano-gouttes d'un liquide dispersées dans un autre liquide non miscible (l'eau dans l'huile ou inversement). Les solutions sont rendues thermodynamiquement stables par addition de molécules de surfactant qui s'organisent à l'interface entre les deux liquides en formant des micelles.

Les micelles inverses correspondent au cas de nanogouttes d'eau dans un milieu organique : la tête hydrophile du surfactant est dirigée vers le cœur aqueux de la micelle et le groupement hydrophobe vers le milieu non aqueux (Fig. 26a).

Dans le cas de nanogouttes d'huile dans un milieu aqueux, on observe la formation de micelles normales du fait de l'orientation inverse de la tête hydrophile et de la chaîne hydrophobe du surfactant (Fig. 26b).

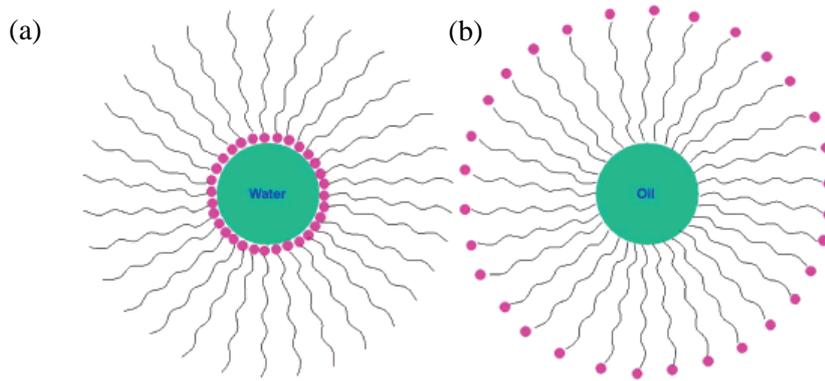


Figure 26 - Représentation d'une micelle inverse (a) et d'une micelle normale (b).⁷⁹

Deux stratégies sont utilisées pour la synthèse de particules à partir de micelles inverses :

- Le mélange de deux micelles inverses contenant différents réactifs pour induire une réaction chimique dans le nano-réacteur formé par la fusion des micelles initiales.
- La diffusion d'un réactif du milieu organique vers la micelle contenant un autre réactif pour réaliser la réaction au sein de celle-ci.

La micelle forme un nano-réacteur qui permet de confiner et stopper la croissance des particules. La taille des micelles est ajustable suivant la nature chimique et la concentration du surfactant, la longueur des chaînes alkyls, etc...En particulier, l'augmentation de la concentration de surfactant permet de réduire la taille des gouttelettes et par conséquent la taille des particules formées au sein de celles-ci.

La technique des micelles inverses a été utilisée pour l'élaboration de nanoparticules à transition de spin de réseaux de coordination. Au laboratoire, Florence Volatron l'a adaptée à la synthèse des particules de composé de type clathrate d'Hofmann, $\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Pt}(\text{CN})_4$.⁸² Les particules ont été obtenues en mélangeant les réactifs contenus dans deux micro-émulsions : le sel de Fe(II), $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et un excès de pyrazine dans la première et $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ dans la seconde. La figure 27a montre des particules de formes cubiques d'environ 7 et 14 nm isolées en variant la concentration des réactants dans les deux émulsions.

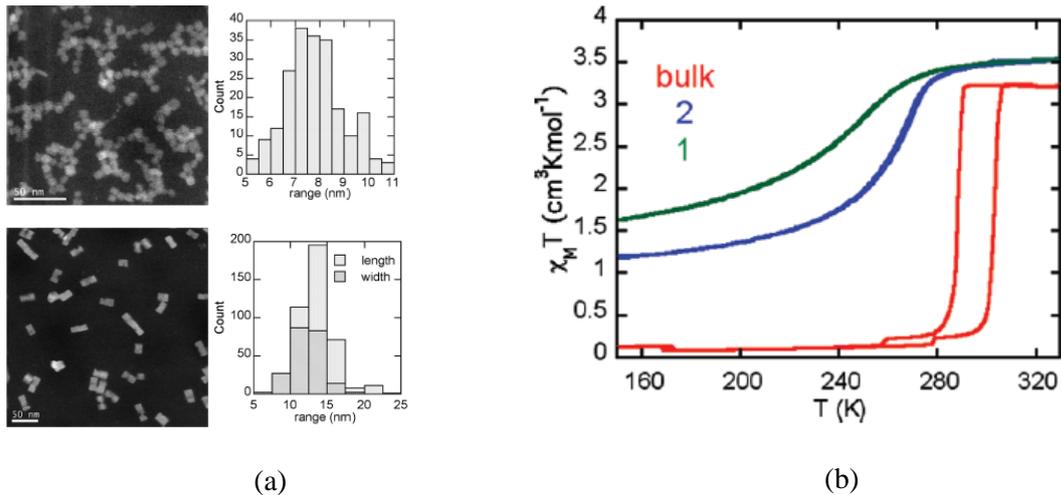


Figure 27 - (a) Nanoparticules cubiques du composé $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ de 7 et 14 nm obtenues par micro-émulsion (b) Propriétés magnétiques des poudres (1 : particules cubiques de 7 nm, 2 : particules cubiques de 14 nm).⁸²

Dans la figure 27b sont comparés les comportements magnétiques des nanoparticules et du matériau massif. On observe : (1) Une perte de coopérativité de la transition au profit d'une transition plus graduelle décalée vers les plus basses températures et (2), une fraction d'espèces HS résiduelle à basse température de plus en plus importante. La perte du caractère coopératif a été attribuée à la diminution des interactions intermoléculaires à longue portée du fait de la taille finie des particules. La fraction HS résiduelle est liée aux ions $\text{Fe}(\text{II})$ situés à la périphérie des particules dont la sphère de coordination, complétée par des coligands (solvant, surfactant...), produit un champ de ligand insuffisant pour observer la conversion de spin.

Concernant la famille des triazoles, les premières particules de cette famille de composé ont été reportées par Coronado et al.⁸³ en 2007. Dans ce travail, des particules sphériques d'environ 10 nm du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (figure 28a) ont été obtenues par le mélange de micelles inverses contenant le sel de fer et le ligand 1,2,4-1H-triazole. De façon surprenante, les propriétés de transition des particules sont similaires à celles observées pour le matériau à l'état massif ($T_\uparrow = 386 \text{ K}$, $T_\downarrow = 343 \text{ K}$, $\Delta T = 43 \text{ K}$). Cependant contrairement au composé massif, la boucle d'hystérèse diminue très légèrement après plusieurs cycles thermiques successifs (figure 28b) et la population des résidus haut-spin est d'environ 20%, contre 10% reporté pour l'état massif.

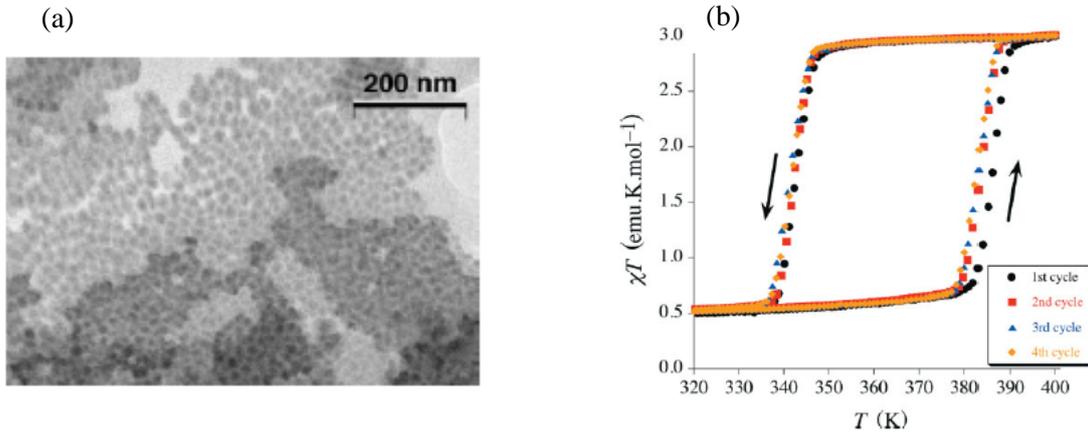


Figure 28 - (a) Images TEM de particules de 10 nm du composé polymérique [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) obtenus par microémulsions. (b) Propriétés magnétiques des particules.⁸³

2.2.2.2. Procédé Sol-gel.

Le procédé sol-gel est une méthode importante et couramment utilisée pour la mise en forme (monolithes, films minces) de composés par encapsulation ou greffage, mais aussi pour l'élaboration de nanoparticules dans les pores du matériau. Ce procédé repose sur la polymérisation d'un précurseur inorganique à partir de différentes étapes d'hydrolyse et de condensation et conduit à un polymère inorganique constitué d'un réseau tridimensionnel. Il est appliqué avec plusieurs oxydes métalliques dont la silice (SiO₂) formée de tétraèdres SiO₄²⁻ partageant des sommets oxo.

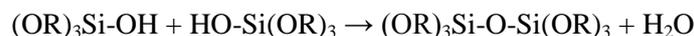
La conversion d'un précurseur en un réseau tridimensionnel s'effectue en deux étapes : (1) une étape d'hydrolyse, puis (2), de condensation pour former des oligomères, puis des polymères. A titre exemple, nous allons décrire les réactions conduisant à la polymérisation d'un alcoxyde de silicium comme le TEOS (tétraéthylorthosilicate, Si(OR)₄, R = C₂H₅) en silice SiO₂. La première étape d'hydrolyse conduit à la réaction suivante :



La réaction d'hydrolyse se poursuit jusqu'au stade où l'ensemble des groupements Si-OR est hydrolysé:



Elle est suivie par une réaction de condensation avec l'eau conduisant à la polymérisation partielle de la silice :



La répétition des étapes d'hydrolyse et de condensation du précurseur entraîne la formation de macromolécules par polymérisation. Elles sont catalysées par l'ajout d'un acide ou d'une base dans le milieu réactionnel. Au départ, une solution colloïdale (appelée également **sol**) est formée dans laquelle des particules de silice sont en suspension dans la solution. Puis, la polymérisation conduit à la formation d'un **gel** constitué d'un réseau tridimensionnel de particules liées les unes aux autres contenant des pores (piégeage de solvant, réactifs). A l'intérieur des pores, il est également possible d'enclencher des étapes de nucléation et de croissance d'un autre composé dont on veut former des particules de taille bien contrôlée et bien dispersées. En faisant vieillir le gel au cours du temps et après départ des molécules de solvant, nous obtenons ensuite un **monolithe** (voir figure 29).

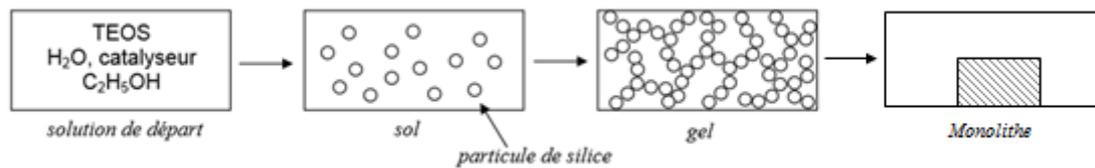


Figure 29 - Différentes étapes du procédé sol-gel.

Au laboratoire, Antoine Tissot et al.⁸⁴ ont utilisé le confinement en milieu sol-gel pour préparer des particules à conversion de spin d'un composé moléculaire $[\text{Fe}(\text{II})((\text{Mepy})_3\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ ($((\text{mepy})_3\text{tren}) = \text{tris}(4\text{-}[6\text{-Me})\text{-}2\text{-pyridyl]}\text{-}3\text{-aza}\text{-}3\text{-butenyl})\text{amine}$). La méthode a consisté à former des gels de silice par polymérisation du précurseur tétraméthoxysilane (TMOS) et du précurseur diméthyl diméthoxysilane (DMDS) avec des temps de vieillissement variables (degré de polymérisation et de viscosité). Après l'addition d'une solution concentrée de complexe, le gel visqueux est immédiatement centrifugé sur un substrat pour induire la précipitation des particules dans les pores de la silice et la formation d'un film mince. Des particules de taille comprise entre 47 et 730 nm, d'une nouvelle phase amorphe ont été élaborées (Fig. 30a et b). Comme la poudre polycristalline de départ, les nanoparticules sont toujours à conversion de spin mais les caractéristiques de leur conversion thermo- ou photo-induite (effet LIESST) sont fortement modifiées. En particulier la transition relativement coopérative (centrée à 215 K) du précurseur est décalée vers les basses températures, plus graduelle et incomplète. Ces observations ont été rationalisées sur la base de la cristallinité des matériaux (nature des phases, désordre, défauts cristallins).

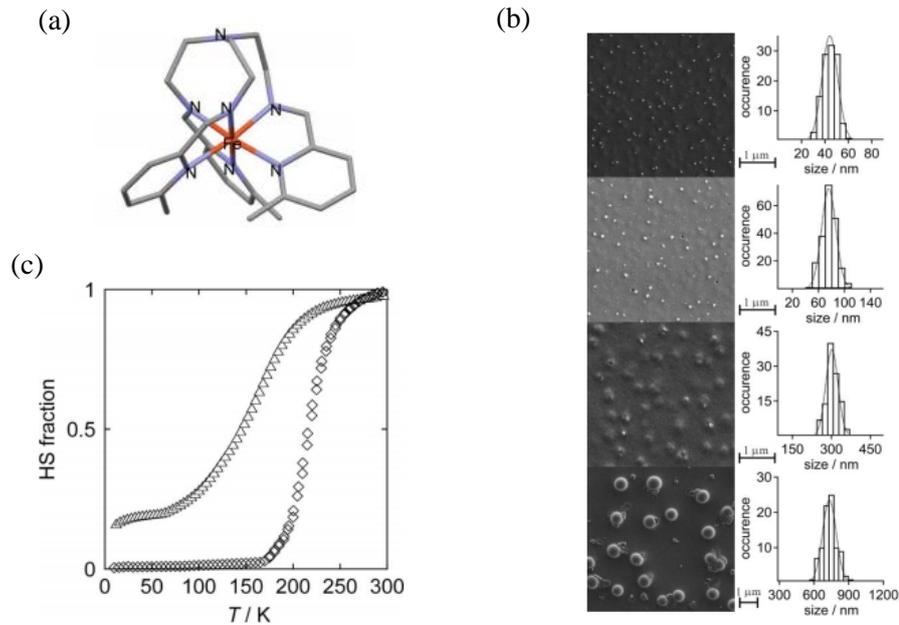


Figure 30 - (a) Représentation du composé $[\text{Fe(II)((Mepy)}_3\text{tren})]^{2+}$ (b) Images TEM des particules obtenues par le procédé sol-gel. (c) Comportement magnétique de particules confinées dans les pores de la silice (Δ) et du précurseur à l'état massif (\diamond).⁸⁴

D'autres nanocomposites à transition de spin ont été obtenus par cette technique mais il s'agit de polymères de coordination. Par exemple des particules de quelques nanomètres du composé $[\text{Fe(Htrz)}_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ont été étudiées par Faulmann et al.⁸⁵ puis par Durand et al..⁸⁶

2.2.2.3. Technique de précipitation rapide.

Cette technique est particulièrement adaptée pour les composés de nature moléculaire. Elle consiste à dissoudre le précurseur dans un minimum de solvant pour atteindre une concentration C_0 proche de la saturation (voir figure 31). L'addition très rapide dans un grand volume d'un anti-solvant permet d'atteindre le régime de sursaturation et de précipiter un très grand nombre de nucléi. L'étape de croissance des nucléi est contrôlée en jouant sur différents paramètres : la température, le couple solvant/anti-solvant, les volumes, le temps d'agitation, l'ajout de réactifs, etc... D'une manière générale, la taille des particules augmente lorsque l'on augmente le temps de réaction ainsi que la température. Par ailleurs, la présence d'un agent confinant dans le milieu réactionnel permet de ralentir l'étape de croissance. Les particules sont ensuite récoltées par centrifugation puis lavées plusieurs fois. La poudre obtenue est ensuite caractérisée et les particules redispersées dans le milieu désiré.

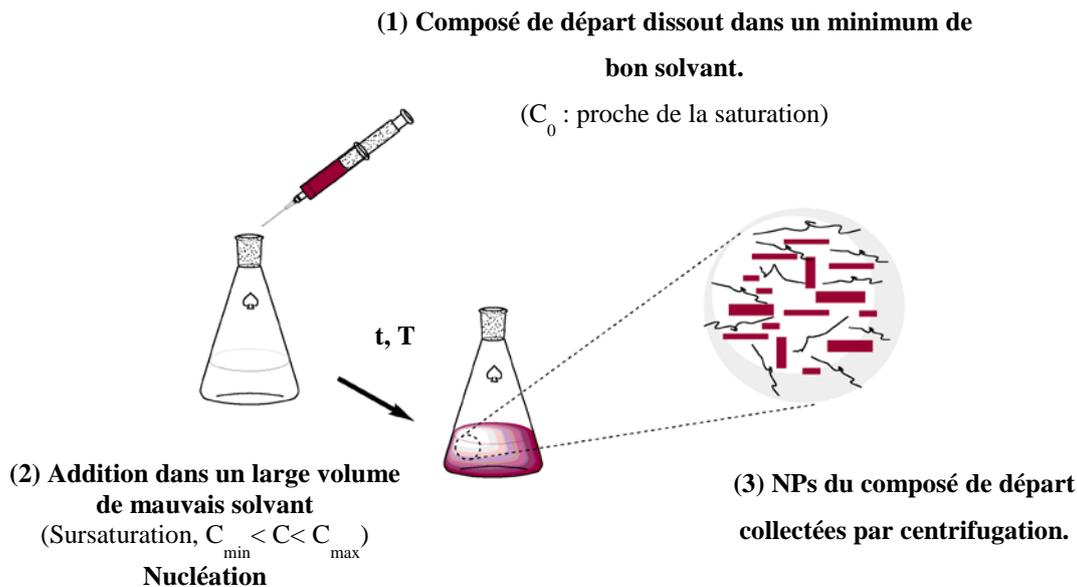


Figure 31 - Principe de la technique de précipitation rapide.

Cette technique a été récemment appliquée à des composés moléculaires à transition de spin.⁸⁷ Des nano-et microparticules du complexe $[\text{Fe(III)}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ (voir figure 32a et 32b) ont été isolées et contrairement aux particules de $[\text{Fe(II)}((\text{Mepy})_3\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ formées dans la silice (voir figure 30), ce dernier travail démontre la formation d'objets parfaitement cristallins et correspondant à la phase coopérative et bistable connue dans la littérature. La cristallinité étant préservée, la propriété de conversion de spin (figure 32c) est peu modifiée. On observe avec la réduction de taille des particules:

- Une diminution progressive de la coopérativité et de la température de transition $T_{1/2}$ (cette dernière étant réduite).
- Une faible fraction d'espèces haut spin à toute température.

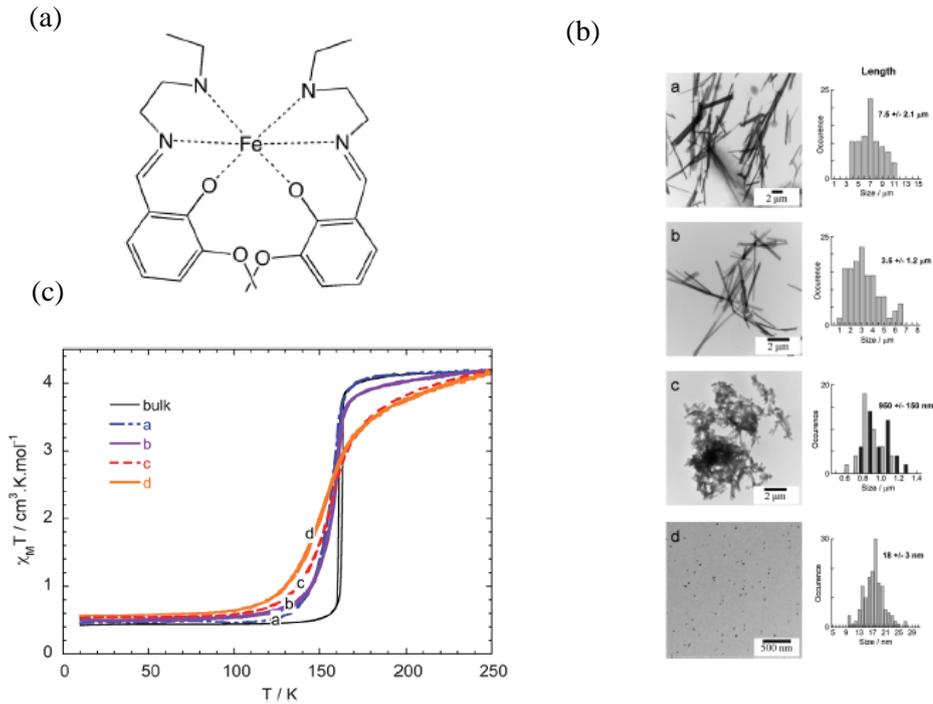


Figure 32 - (a) Représentation du composé $[Fe(III)(3-OMeSalEen)_2]^{2+}$. (b) Images TEM des particules obtenues par précipitation rapide. (c) Propriétés magnétiques des particules dispersées dans le PEG et du composé massif (noir).⁸⁷

2.3. Effets de taille sur les propriétés de transition.

A ce jour, la littérature présente de nombreux exemples de particules à transition de spin formées de polymères de coordination (mono-, bi- ou tridimensionnels). Leur étude repose généralement sur des mesures magnétiques (Mössbauer, Raman ou optique) réalisées à température variable; les particules sont sous forme de poudre en présence ou non de dispersant (polymère, surfactant). Les auteurs ont observé la perte du caractère coopératif de la transition des nano-objets et la présence d'espèces résiduelles haut spin. Ces caractéristiques ont été attribuées d'une part à la diminution de la taille des domaines (réduction des interactions intermoléculaires à longue portée) donc à la perte du caractère bistable de la transition et d'autre part à l'environnement particulier des sites actifs à la périphérie de la particule (champ de ligand plus faible pour les ions métalliques conduisant à la présence de sites piégés dans l'état haut spin).

Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les prévisions théoriques obtenues à partir de modèles de type Ising^{88, 89} ou mécano-élastique⁹⁰ qui prévoient une perte de l'hystérèse associée à une large fraction d'espèces résiduelles pour des particules constituées d'un nombre décroissant de sites. L'exemple ci-dessous (figure 33a) présente une simulation de type Monte-Carlo pour un réseau carré de type cœur-coquille constitué de L sites à transition de spin sur chaque côté.⁸⁹ Du fait des

interactions entre les plus proches voisins, la transition d'un site est influencée par l'état dans lequel se trouvent les autres sites. Cette simulation permet de rendre compte des résultats expérimentaux observés pour des particules 3D de $\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}$ (figure 33b) avec des effets de bords très importants (stabilisation d'espèces HS).

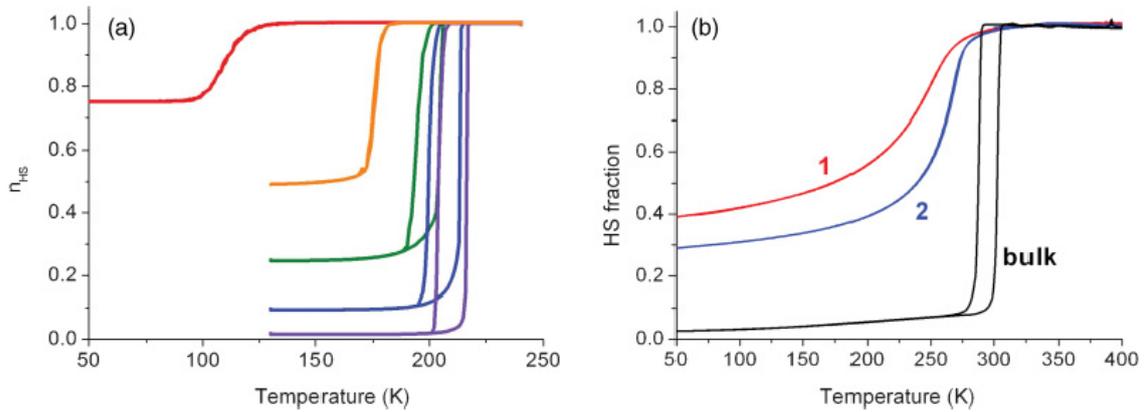


Figure 33 - (a) Prévision selon le modèle de type Ising de l'évolution de la transition de spin selon la taille de nanoparticules carrées (de gauche à droite, $L = 4, 7, 10, 40, 200$).⁸⁹ (b) Résultats expérimentaux obtenus à partir de particules de $\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ ($1 = 7 \text{ nm}$, $2 = 12 \text{ nm}$).⁸²

Cependant, Larionova et al.⁹¹ ont décrit en 2008 la formation par confinement dans le chitosan de particules de 4 nm du polymère 3D $\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}$ qui conservent un caractère bistable, jamais observé jusqu'à cette échelle de taille (Fig. 34).

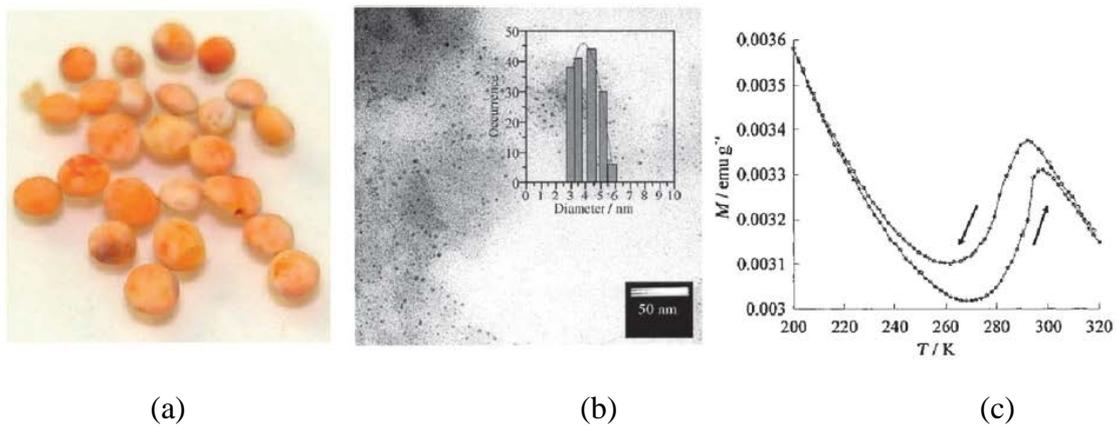


Figure 34 – Photographie (a) et clichés TEM (b) des particules de 4 nm du polymère de coordination $\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}$ dispersées dans du chitosan. (c) Boucle d'hystérésis détectée par des mesures d'aimantation à température variable de cet échantillon.⁹¹

Ce résultat en particulier ainsi que d'autres par la suite^{86, 92, 93} soulèvent des questions liées à l'influence éventuelle de la matrice confinante, du dispersant (polymère, surfactant) ou encore de la mise en forme sur les propriétés de transition de spin.

2.4. Impact de l'environnement sur les propriétés de transition de spin.

Tokarev et al.⁷⁵ ont étudiés ces particules bistables de 4 nm de $\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}$ isolées dans le chitosan. En changeant la nature (chitosan, alginate), la morphologie et la mise en forme de la matrice (aérogel, xerogel, films minces), les auteurs ont observés de nouveaux comportements (Fig. 35).

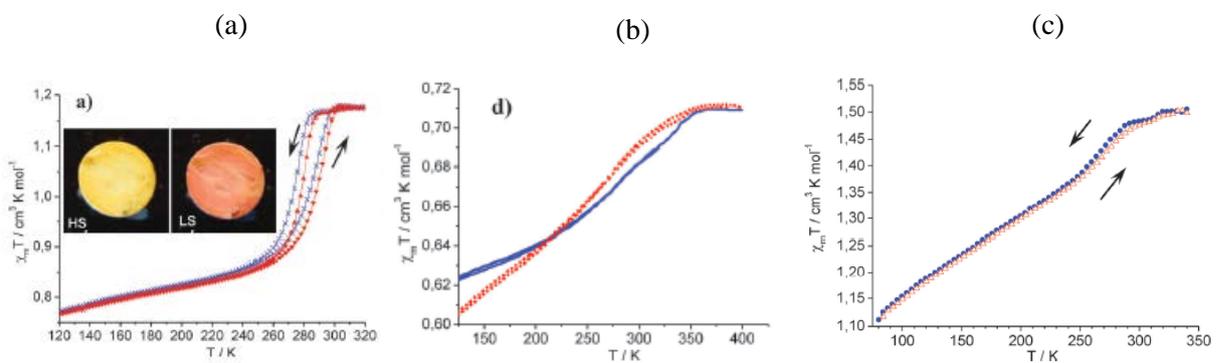


Figure 35 - Comportement magnétique de particules de $\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}$ confinées dans le chitosan sous forme de (a) billes (expérience originale) (b) Film mince (c) Confinées au sein de billes d'alginate.⁹⁴

Raza et al.⁹⁵ ont modifié l'environnement des nanoparticules d'environ $10 \text{ nm}^2 \times 5 \text{ nm}$ de $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (Fig. 36a) en les enrobant soit de molécules susceptibles de se lier aux sites de coordination terminaux (dérivé pyridinique, calixarène, PVP) soit d'une coquille plus ou moins épaisse de SiO_2 . La propriété de transition de spin des premiers est très modifiée avec la perte de la coopérativité, une transition graduelle et un résidu important d'espèces haut spin. Les particules entourées de silice présentent une hystérésis d'environ 15 K dans le cas où la couche de SiO_2 est suffisamment fine (figure 36b). Les auteurs ont attribué ce résultat à la faible distance séparant les particules et à la capacité de la matrice à transmettre les vibrations élastiques aux particules voisines lors du changement de volume associé au changement $\text{BS} \leftrightarrow \text{HS}$. La distance inter-particules ainsi que la nature et les propriétés mécaniques de la matrice pourraient jouer un rôle important quant à la préservation du caractère bistable.

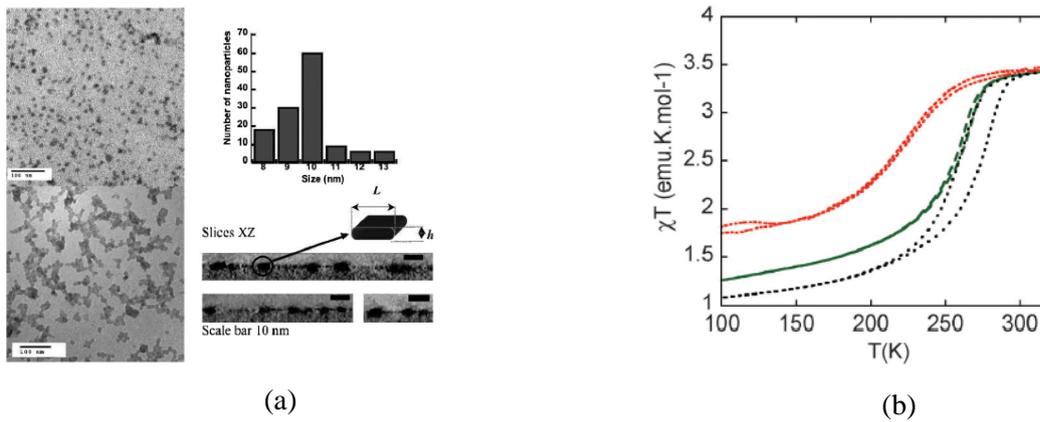


Figure 36 - (a) Images TEM des particules étudiées. (b) Mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour des particules enrobées de calixarène (en vert), d'une mince coquille de SiO₂ (en noir), d'une coquille plus épaisse (en rouge).⁹⁵

Tissot et al.⁹³ ont examiné les effets d'environnement en dispersant des micro-cristallites de Fe(phen)₂(NCS)₂ au sein de plusieurs matrices (huiles, pâtes, etc...) dont la structure a été modifiée (traitement thermique, redispersion en solution) (Fig. 37a et 37b). La dispersion des particules dans des polymères (PVP, PEG) change plus ou moins les caractéristiques de la transition (perte de l'hystérésis, diminution de la coopérativité et de la température de transition). Par contre, l'utilisation de matrices de nature moléculaire (eicosane) qui possèdent éventuellement une transition vitreuse (glycérol, nujol) proche de la transition de spin fait apparaître une large hystérésis thermique attribuée à l'interaction particule-environnement. L'observation d'une diminution de la température de demi-transition et l'étalement de la courbe de transition se compare à un effet de pression négative variable exercé par la matrice environnante sur les particules. Ces résultats ont donc été discutés à partir d'un modèle mécano-élastique dans lequel les interactions entre la matrice et les particules sont représentées par des ressorts qui exercent des forces élastiques sur les sites en surface des particules (Fig. 37c).

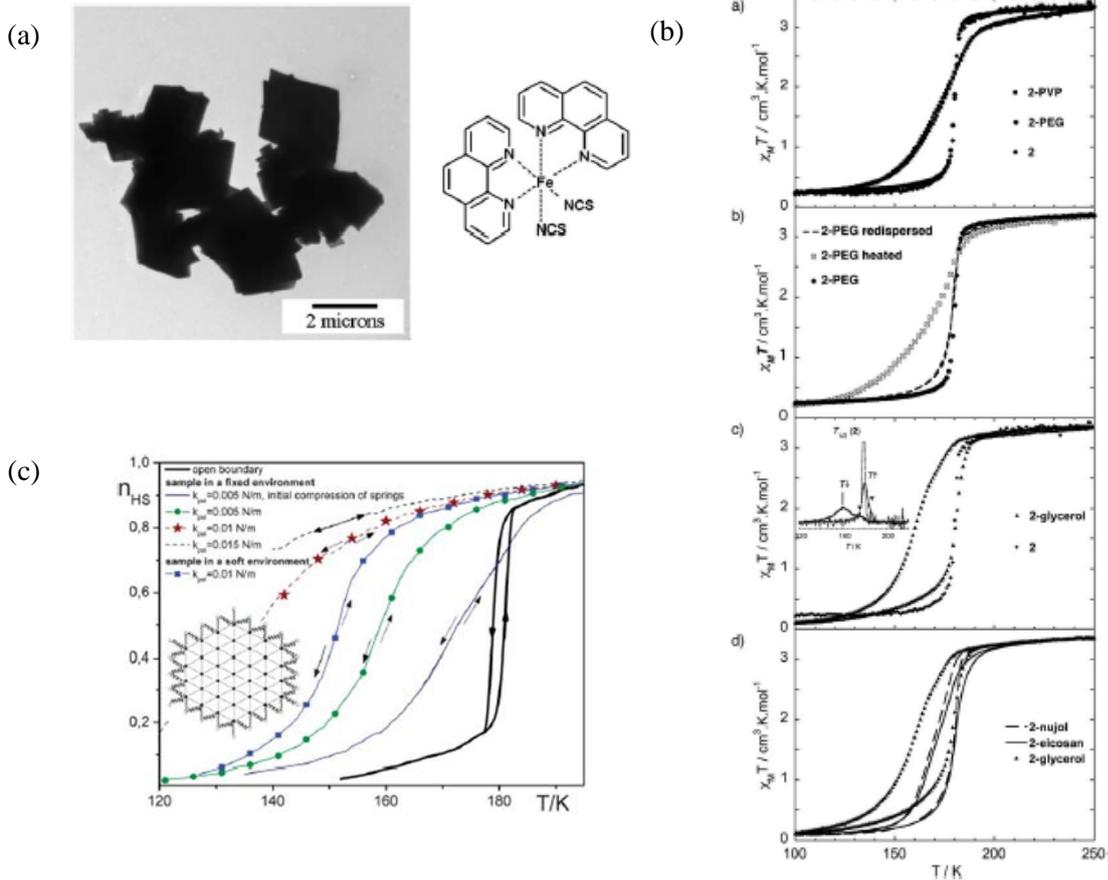


Figure 37 - (a) Image TEM des microcristaux de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. (b) Comportement magnétique des particules dispersées dans plusieurs matrices. (c) Courbes de transition déterminées à l'aide du modèle mécano-élastique en variant les interactions élastiques matrices-particules.⁹³

L'étude approfondie menée par Durand et al.⁸⁶ avec des nanoparticules de 3 nm de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ confinées dans les pores de la silice (Fig. 38a) démontre également le rôle important joué par la matrice sur les propriétés de transition. La transition n'est ni complète à haute température ni réversible car après un cycle thermique un résidu HS apparaît (Fig. 38b). Cependant, l'hystérésis observé pour le nanocomposite est nettement plus large que celui du composé à l'état massif ($\Delta T = 65\text{K}$ pour le composite et $\Delta T = 40\text{K}$ pour la poudre microcristalline.). Ce résultat est à comparer à l'hystérésis de 29 K mesurée avec des nanoparticules (6 et 11 nm) du même composé obtenues à partir de techniques micellaires.^{83, 96}

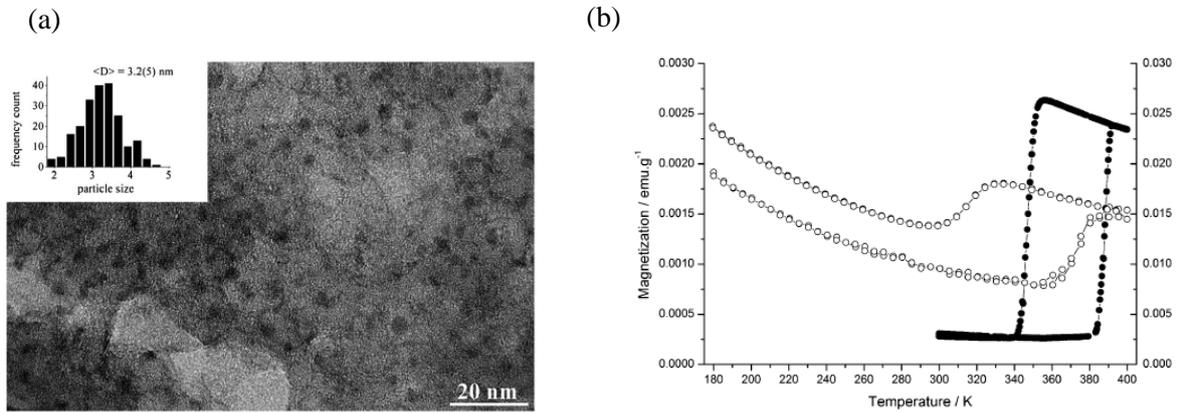


Figure 38 - (a) Image TEM des particules de 3nm confinées dans la matrice de silice. (b) Aimantation en fonction de la température du composé à l'état massif (•) et du nanocomposite (○).⁸⁶

Récemment, Felix et al.^{97, 98} ont proposé un modèle thermodynamique pour rendre compte de la façon dont la propriété de transition de spin évoluait lorsque la surface devenait plus importante que le volume. La particularité du modèle est de faire intervenir les énergies de surface des particules BS (σ_{BS}) et HS (σ_{HS}) et le paramètre d'interaction Γ relié à la rigidité du matériau. Les auteurs montrent que la réduction en taille des particules conduit tout d'abord à un plus grand effet de la surface entraînant un décalage de la température de transition, une fraction HS plus importante ainsi qu'à une perte de la coopérativité comme prédit par d'autres modèles théoriques. Il apparaît par ailleurs, que le changement physique ou chimique des propriétés de surface peut réduire suffisamment la variation de l'énergie de surface $\Delta\sigma = \sigma_{HS} - \sigma_{BS}$ et faire apparaître une bistabilité pour des objets de très petites tailles, tout comme le renforcement de la rigidité mesuré expérimentalement par spectroscopie Mössbauer pour des tailles de particules inférieures à 10 nm (Fig. 39).

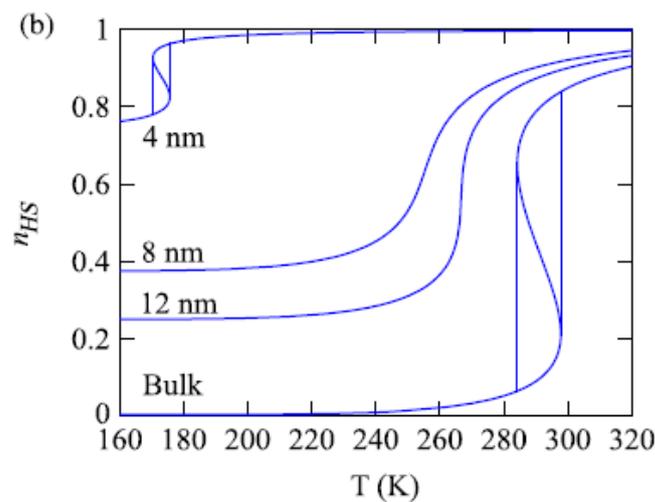


Figure 39 - Evolution de la fraction HS en fonction de la température pour différentes tailles de particules obtenue à partir du modèle thermodynamique. Les valeurs du module d'élasticité isostatique K_{BS} et K_{HS} sont augmentées pour les objets de 4 nm.⁹⁷

D'après ces études, le renforcement du caractère bistable observé dans certains cas pourrait être dû à des effets d'encapsulation, des effets (chimiques, physiques) à l'interface matrice-particule, une modification de la rigidité des particules ou encore à des interactions mutuelles entre les particules via la matrice. Elles suggèrent la possibilité de moduler la bistabilité grâce à l'environnement dans lesquelles les particules se situent, que ce soit pour des objets de taille micrométrique ou bien nanométrique.

L'objectif principal de cette thèse sera d'étudier la bistabilité en relation avec l'effet de matrice environnante. Pour cela, nous allons disperser les particules dans des matrices de natures et de propriétés chimiques, mécaniques différentes.

2.4.1. Dispersion au sein de matrices polymériques.

Intérêt des polymères et des composites organiques-inorganiques

Un polymère est une macromolécule formée d'une répétition de monomères. Cette classe de matériau est très prisée dans le secteur industriel car elle présente des propriétés intéressantes pour des applications dans de nombreux domaines, en particulier, les propriétés mécaniques (faible résistance à la traction), optiques (transparence), électriques (isolants ou conducteurs), thermiques (conductivité faible) ou de facilité de mise en œuvre. L'encapsulation de particules à transition de spin dans des polymères est importante du point de vue applicatif car elle permet de conjuguer à la fois les propriétés magnétiques des premiers et celles des polymères (légèreté, mise en forme, transparence). Par ailleurs, les polymères sont couramment utilisés en tant qu'agent confinant pour limiter la croissance des particules. La dispersion de particules dans une matrice polymérique s'effectue par conséquent en une ou deux étapes suivant que les particules sont isolées ou non en présence du polymère. Dans le deuxième cas, elles sont simplement re-dispersées dans une solution contenant le polymère puis re-précipitées. Ceci permet suivant les solubilités de combiner des nanoparticules inorganiques et des polymères suivant les applications ou mesures envisagées.

Interactions polymères/particules et absorption à la surface

Les polymères peuvent interagir avec la surface des particules et de cette façon empêcher leur aggrégation. Les interactions sont de type van der Waals, électrostatiques, stériques, ou encore par des forces hydrophobiques ou de solvation. Les surfactants neutres s'adsorbent sur les surfaces via des liaisons de van Der Waals ou hydrogène selon la nature chimique du polymère (ex : polyvinylpyrrolidone, PVP ; éther du polyéthylène oxyde, PEO). Cette stabilisation des particules est qualifiée de stérique⁹⁹ et peut être réalisée à haute température et pour une concentration forte en électrolyte. Plusieurs segments polymériques peuvent s'absorber à la surface, ce qui permet d'augmenter le nombre des contacts de van der Waals entre la surface et la chaîne polymérique et, par

conséquent, la capacité d'adsorption. Les polymères possèdent une chaîne d'ancrage et une chaîne stabilisante qui s'étend à partir de la surface et forme une couche d'épaisseur δ de quelques nanomètres (Figure 40a). Lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre à distance inférieure à 2δ , les chaînes stabilisantes peuvent subir un chevauchement et/ou peuvent être comprimées. Dans ce cas, les chaînes perdent leur entropie configurationnelle dans cette région de chevauchement. L'absorption du polymère à la surface peut également s'effectuer par enroulement comme cela est illustré dans la figure 40b.¹⁰⁰

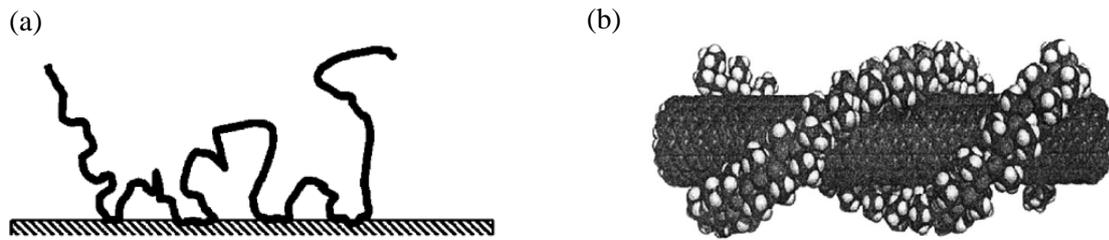


Figure 40 - (a) Représentation schématique d'une chaîne polymérique adsorbée à la surface.¹⁰¹ (b) Enroulement en double hélice de PVP autour de nanotubes de carbone.¹⁰⁰

2.4.2. Dispersion au sein de matrices moléculaires.

Contrairement à l'état cristallin, l'état vitreux (amorphe) est caractérisé par un désordre macroscopique et se comporte mécaniquement comme un solide. Il est formé par refroidissement brutal d'un liquide pour éviter la cristallisation (état thermodynamiquement stable). A une température légèrement supérieure à T_g , la température de transition vitreuse, on distingue un état désordonné donnant naissance à des zones de confinement et d'hétérogénéités, qui est désigné comme un liquide super-refroidi,¹⁰² puis la formation de l'état vitreux aux alentours de T_g .^{103, 104}

La figure 41 illustre la dépendance en température du volume V et de l'enthalpie H d'un liquide à pression constante au cours de son refroidissement. En diminuant la température en-dessous du point de fusion T_m , la viscosité augmente, le liquide se fige et la dynamique très lente des mouvements moléculaires retarde les étapes de nucléation et de cristallisation. Si le refroidissement est suffisamment rapide, la cristallisation est évitée et le liquide se situe dans un état « gelé » formant ainsi un verre. Cette perturbation de l'équilibre conduit à une transformation sur une gamme de température réduite où le temps de relaxation des molécules est de l'ordre de 100 secondes et où les taux de variation de volume et d'enthalpie sont similaires à l'état cristallin. Sur la courbe, l'intersection entre les parties correspondant à l'état liquide et vitreux donne une première définition de la température de transition vitreuse T_g . Elle se situe généralement autour de $(2/3) \cdot T_m$ où T_m est le point de fusion du composé.

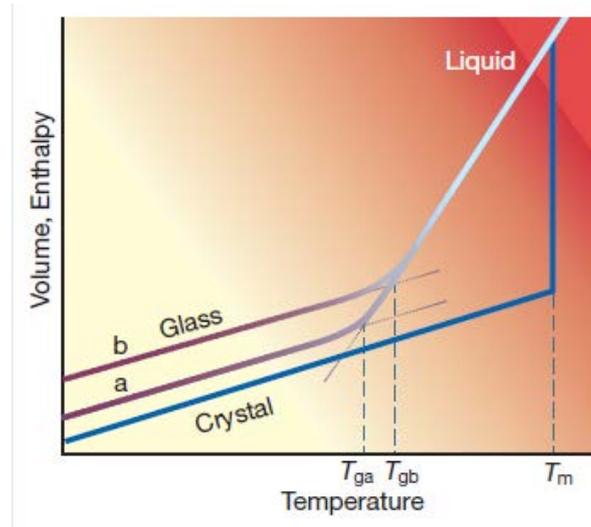


Figure 41 - Dépendance en température du volume V et de l'enthalpie H d'un liquide à pression constante. Un refroidissement lent conduit à une température de transition vitreuse T_{ga} tandis qu'un refroidissement rapide conduit à T_{gb} .¹⁰²

Les caractéristiques des verres dépendent fortement de l'histoire thermique du matériau, de la vitesse de refroidissement, mais également du temps de vieillissement passé en-dessous de T_g . La température de transition vitreuse peut également être définie lorsque la viscosité de cisaillement du liquide atteint la valeur de 10^{13} poises. Aux alentours de T_g , la viscosité η varie de manière spectaculaire avec la température. On distingue selon Angell¹⁰⁵ les liquides forts (ex : la silice SiO_2), dans le cas où η varie selon une loi d'Arrhenius :

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)$$

Et les liquides fragiles, dans le cas contraire (ex : Toluène). La viscosité est représentée par l'équation de Vogel-Tammann-Fulcher (A et B sont des constantes indépendantes de la température):

$$\eta = A \exp\left[\frac{B}{T - T_0}\right]$$

La figure 42 ci-dessous représente l'évolution de la viscosité en fonction de l'inverse de la température pour une série de liquides.

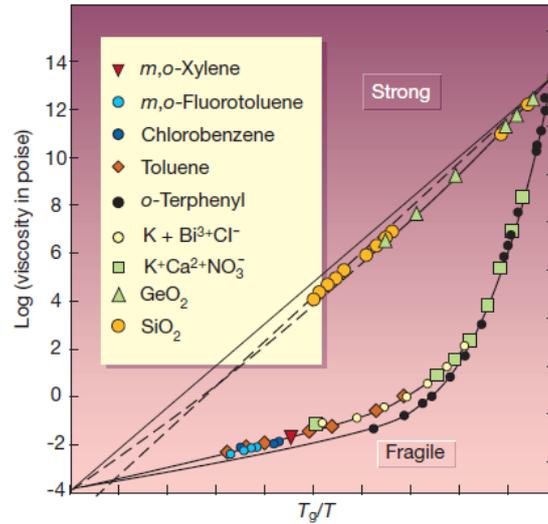


Figure 42 - Evolution de la viscosité en fonction de la température pour une série de composés. Les liquides forts suivent une évolution linéaire (loi d'Arrhénius) tandis que pour les liquides fragiles, l'énergie d'activation augmente rapidement lorsque la température se rapproche de T_g .¹⁰²

Propriétés physiques des matrices moléculaires.

Les propriétés mécaniques des matrices moléculaires sont directement liées au domaine de température et à la mobilité des molécules dans ces différents domaines. A haute température, le milieu est parfaitement fluide. Entre $1.2 T_g$ et T_g , la matrice devient fortement visqueuse. La dynamique est contrôlée par deux types de relaxation α (mobilité translationnelle, mouvements lents et corrélés d'un grand nombre de molécules) et β (mobilité rotationnelle, mouvements rapides de segments et vibrations) (Figure 43). En-dessous de T_g , un verre se forme et la matrice devient alors très rigide. Dans cet état vitreux, les molécules sont figées mais possèdent tout de même une certaine dynamique (relaxation β) qui permet une évolution du verre aux plus basses températures.

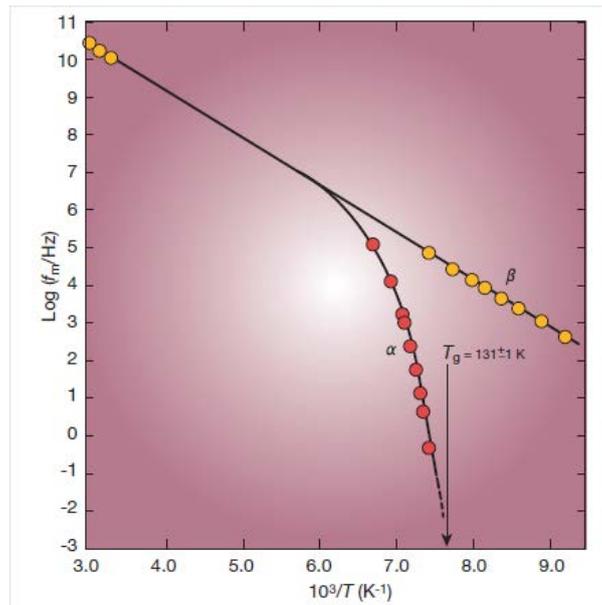


Figure 43 – Dépendance en température du pic de relaxation diélectrique d'un mélange chlorobenzène/ cis-decalin. A haute température (état liquide) est observé un seul mécanisme de relaxation. A partir d'une certaine température ($1.2 T_g$), le pic se sépare en deux composantes en une composante de relaxation lente (relaxation α) et en une composante de relaxation rapide (relaxation β). La composante α ne présente pas une dépendance en température de type Arrhenius, contrairement à la relaxation β , et disparaît à T_g .¹⁰²

2.5. Mise en forme des matériaux à transition de spin.¹⁰⁶

Les matériaux à transition de spin sont des candidats pour de nombreuses applications à condition de les mettre en forme et de conserver leurs propriétés. En effet, il a été montré dans la partie précédente que les caractéristiques de la transition dépendaient fortement de l'environnement (matrice dispersante, solvant, contre-anions) dans lequel se trouve le matériau.

Un effort de recherche important a été déployé ces dernières années pour réaliser la mise en forme à l'aide, de différentes stratégies: (i) le dépôt de composés sur un substrat pour former des films minces stables et homogènes, (ii) la structuration contrôlée sur une surface à l'aide de techniques lithographiques (micro- et nanopatterning).

2.5.1. Mise en forme au sein de films minces.

Parmi les méthodes appliquées (figure 44) pour former des films minces, nous pouvons citer la technique de Langmuir-Blodgett (fig. 44a) le dépôt par 'spin-coating' (Fig. 44b), 'dip-coating', par 'drop-casting' (Fig. 44c), par formation séquentielle de monocouches (Fig. 44d) ou encore par sublimation (Fig. 44e).

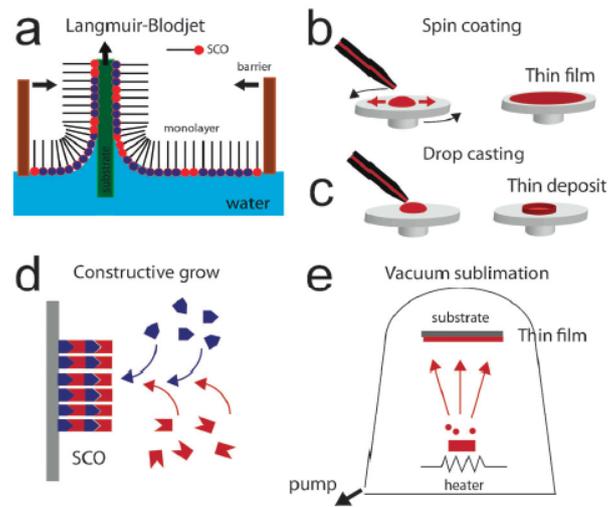


Figure 44 - Plusieurs techniques d'obtention de films minces : (a) technique Langmuir Blodgett, (b) spin coating, (c) drop casting, (d) technique de croissance séquentielle et (e) par sublimation.¹⁰⁶

2.5.1.1. Films minces par la technique Langmuir-Blodgett.

La formation de films minces par la technique Langmuir-Blodgett (LB) consiste à déposer sur un substrat des couches formées de molécules amphiphiles à transition de spin (c'est-à-dire possédant une partie polaire et non polaire). Ces molécules déposées à l'interface air-eau sont contraintes entre deux barrières pour former une monocouche stable (voir figure 44a). Les dépôts s'effectuent en déplaçant le substrat au travers de cette monocouche.

Les premières tentatives réalisées avec un dérivé amphiphile de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$,^{107, 108} ont été suivies d'une étude effectuée avec des dérivés à chaînes hydrocarbonées ou fluorées du composé $\text{Fe}(\text{II})(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2$ (Fig. 45a).^{109,110} La stabilisation chimique des composés neutres à l'interface air-eau a permis la préparation de films de Langmuir-Blodgett dont les propriétés de conversion de spin ont été suivies par spectroscopie infrarouge ou des mesures magnétiques. Suivant le cycle thermique réalisé, les films sont soit organisés (empilement régulier de monocouches) et les conversions très incomplètes, soit désorganisés et les conversions plus quantitatives (Fig. 45b).

Ces résultats mettent en évidence l'impact de la mise en forme sur le comportement magnétique. Comme par ailleurs, cette technique nécessite la synthèse de molécules amphiphiles, elle n'a pas été extrêmement appliquée.

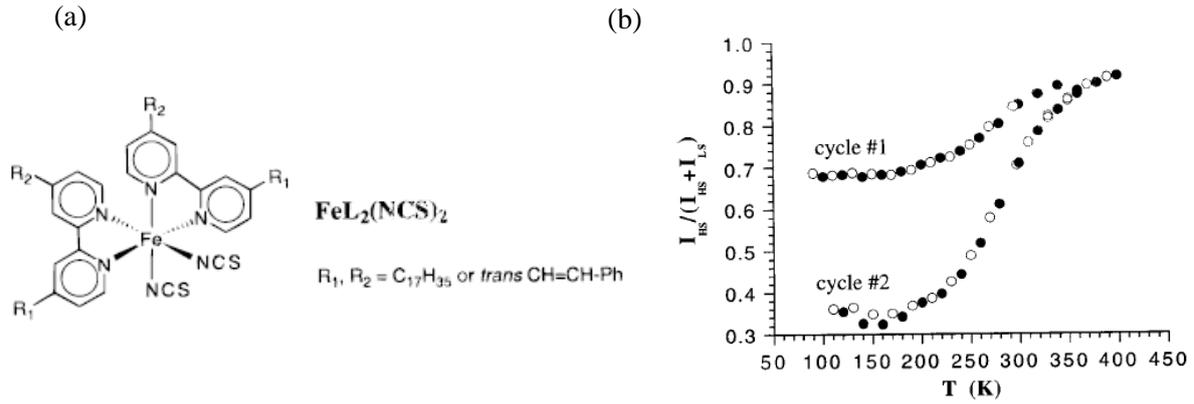


Figure 45 - (a) Représentation du complexe $\text{FeL}_2(\text{NCS})_2$ ou L = bipyridine substituée. (b) Variation de l'intensité relative des bandes IR en fonction de la température pour deux cycles thermiques successifs.¹⁰⁹

2.5.1.2. Films minces par spin-coating, dip-coating et drop-casting.

Les techniques de spin-coating, dip-coating et drop-casting, plus simples à mettre en œuvre consistent à déposer directement le composé présent en solution sur le substrat. Le dépôt s'effectue soit par centrifugation (spin-coating, figure 44b, 46), soit en plongeant le substrat dans la solution (dip-coating) ou encore par évaporation directe sur le substrat (drop-casting, figure 44c). Quelques exemples dans la littérature décrivent la préparation de films minces à transition de spin par spin-coating^{84, 111, 112}, dip-coating ou encore par drop-casting.¹¹³

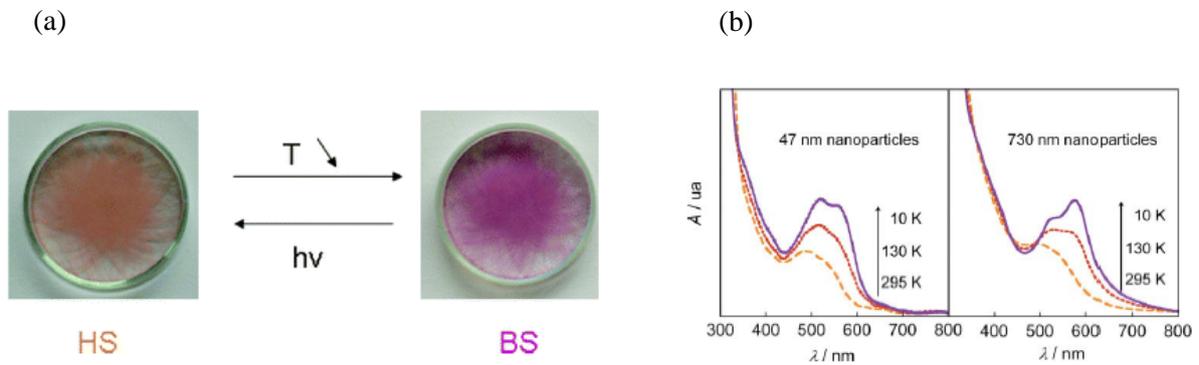


Figure 46 - Films minces de particules de $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}]^{2+}$ obtenu par spin-coating. (b) Spectres UV-vis en fonction de la longueur d'onde de ces films préparés des particules de 47 nm et de 730 nm.⁸⁴

2.5.1.3. Croissance séquentielle sur un substrat.

Comme son nom l'indique, cette méthode de croissance séquentielle permet de « construire » par étape le matériau directement sur la surface. Le principe consiste à immerger le substrat dans des solutions contenant les réactifs afin de les faire réagir successivement à la surface du substrat.

S. Cobo et al.¹¹⁴ ont synthétisés des films minces d'analogues des clathrates d'Hofmann $\text{Fe(II)(pyrazine)\{M(CN)}_4}$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$) (Fig. 47a) en trempant le substrat fonctionnalisé avec un groupement d'ancrage (mercaptopyridine sur surface d'or) dans des solutions contenant les sels métalliques, puis la pyrazine. L'étude de ces films par spectroscopie Raman a montré la conservation de l'hystérésis et un certain étalement du processus de transition de spin autour de la température ambiante (Fig. 47b).

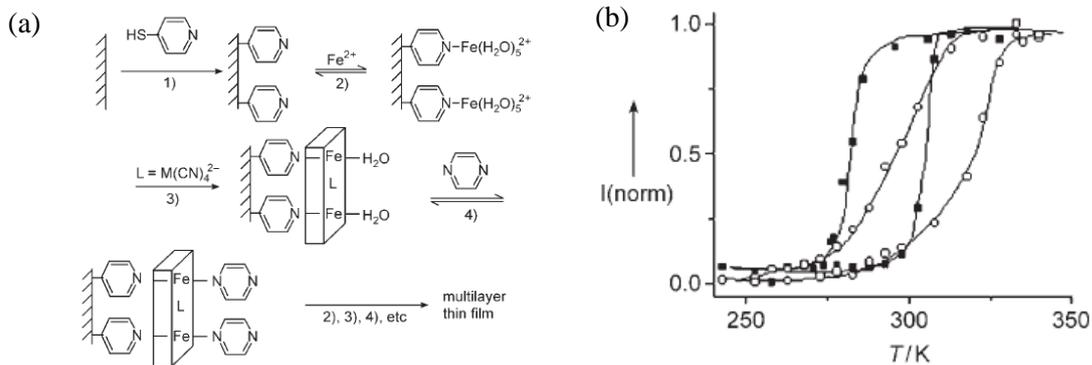


Figure 47 - (a) Croissance séquentielle du composé $\text{Fe(pyrazine)\{M(CN)}_4}$ ($M = \text{Pt, Ni, Pd}$) sur une surface d'or. (b) Courbes de transition de spin du composé massif (■) et du film mince (○) extraites de mesures Raman.¹¹⁴

Cette technique est particulièrement fiable pour obtenir des films minces, robustes et homogènes. Par ailleurs, son application à ce composé polymérique préserve les propriétés de transition de spin, de bistabilité et facilite l'étude des propriétés de photo-commutation.

2.5.1.4. Dépôt par sublimation.

Le dépôt par sublimation consiste à vaporiser le composé, puis à le condenser sur la surface d'un substrat. Cette méthode nécessite un vide très poussé pour abaisser la température de sublimation de composés inorganiques et obtenir des films de qualité avec un très bon contrôle de l'épaisseur. Une limite majeure à cette technique concerne le nombre de matériaux pouvant se sublimer. Ellingsworth et al.¹¹⁵ décrivent de dépôt par sublimation du composé $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ sur plusieurs substrats. Le processus est complexe car en chauffant le composé, les auteurs ont observé la formation d'un film de couleur rouge correspondant au composé $[\text{Fe(phen)}_3](\text{NCS})_2$ diamagnétique qui après un traitement thermique sous vide se transforme en un film de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ (figure 48a) dont la transition de spin centrée à 180 K a été caractérisée par une mesure de susceptibilité magnétique (figure 48b).

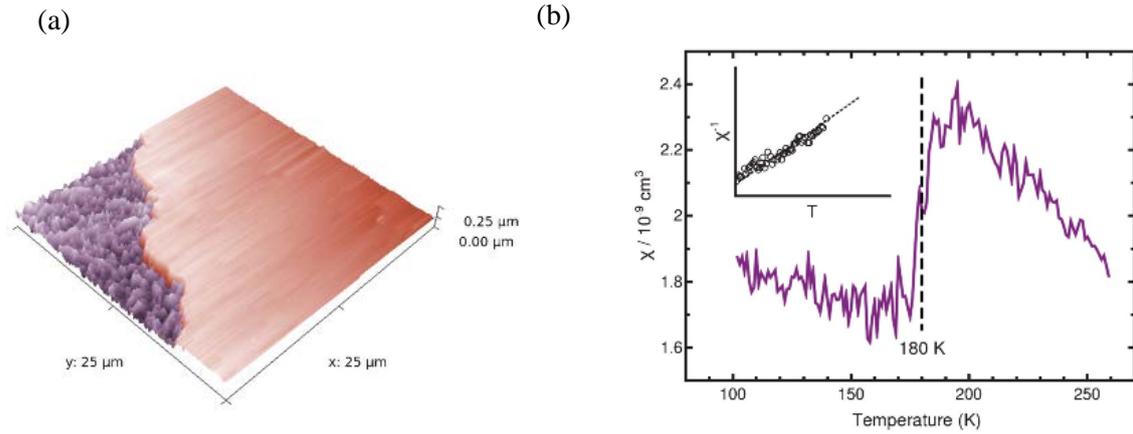


Figure 48 – (a) Image AFM montrant le film de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ (rouge) obtenu par sublimation et sa conversion thermique partielle formant $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (violet). (b) variation de $\chi(T)$ après traitement thermique du film.¹¹⁵

2.5.2. Micro- et nano-patterning.

La structuration des composés à transition de spin au sein de dispositifs à l'échelle micro- ou même nanométrique est un enjeu technologique majeur. En 2007, l'équipe d'A. Bousseksou du LCC de Toulouse a réussi à élaborer des surfaces nano- et microstructurées en combinant la technique d'assemblage séquentiel (composé $\text{Fe}(\text{pz})\{\text{M}(\text{CN})_4\}$, pz = pyrazine, M = Pd, Pt, Ni) et la technique lithographique (formation d'un masque de PMMA par lithographie par faisceau d'électrons) (Fig. 49).¹¹⁶

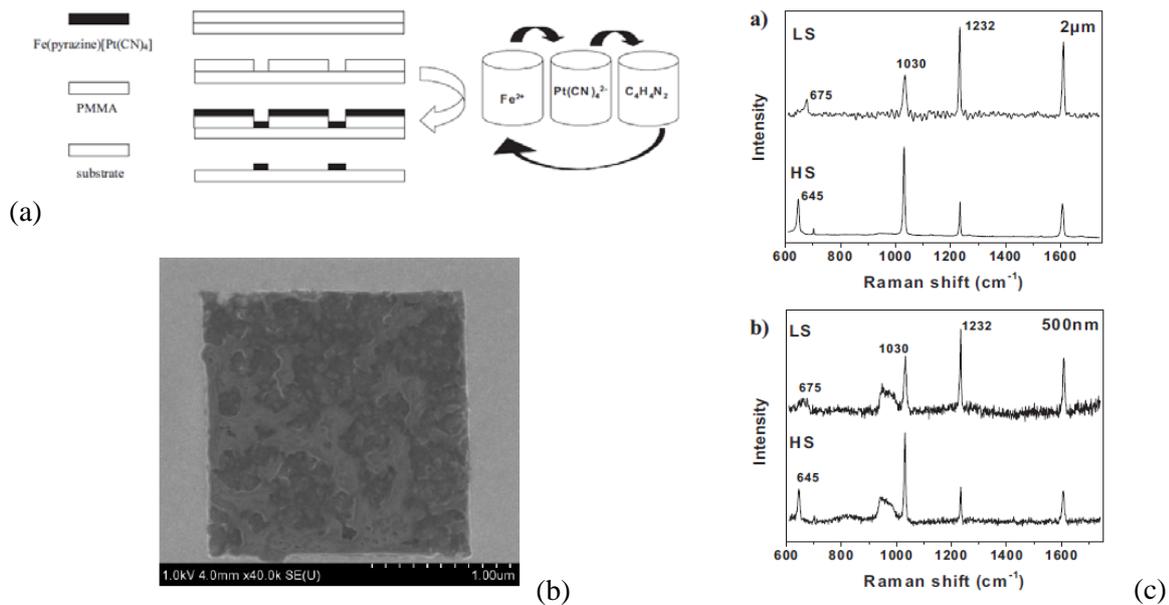


Figure 49 - (a) Principe. (b) Motif carré d'une longueur de 2 microns. (c) Spectres Raman des motifs obtenus.¹¹⁷

La spectroscopie Raman a permis de confirmer que les plots conservaient une bistabilité à température ambiante durant le procédé de fabrication et étaient photocommutables. Les signaux Raman produits par les motifs de l'ordre de la centaine de nanomètre deviennent cependant difficilement détectables.

Cette combinaison efficace de techniques d'assemblage et de lithographie a été appliquée à d'autres analogues (figure 50) en changeant les blocs de construction comme le ligand pontant L (azopyridine,...).³⁸ Les propriétés de commutation étant sensibles à l'humidité et aux molécules présentes dans les pores, ces matériaux sont des candidats de premier choix pour des applications en tant que capteurs.

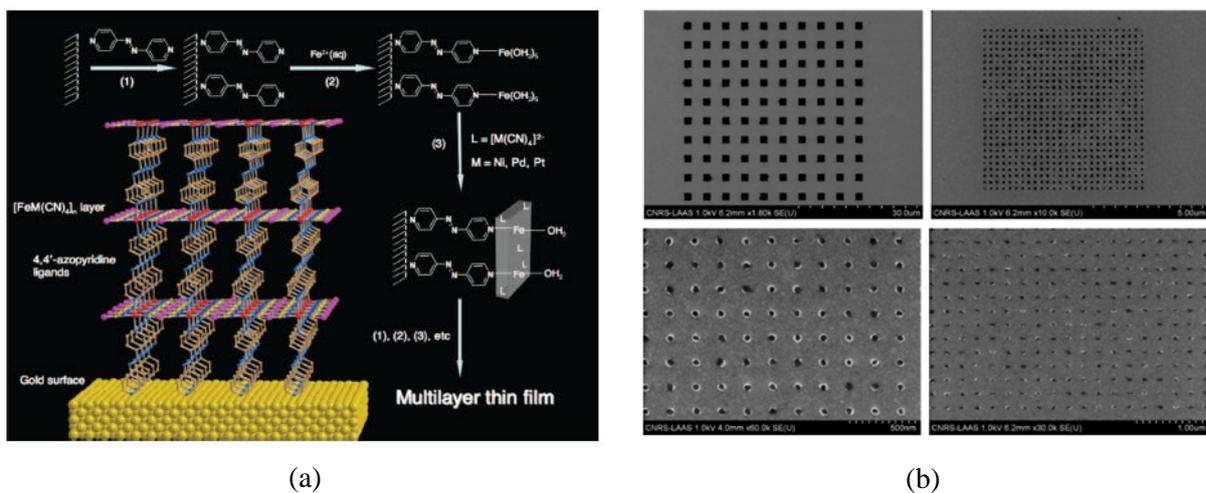


Figure 50 - (a) Assemblage couche par couche du composé Fe(azpy)(M(CN)₄) sur une surface d'or. Groupement d'ancrage utilisé : 4,4'-azopyridine. (b) Images SEM des motifs formés après lithographie.³⁸

Une autre limitation est la grande rugosité à la surface des motifs qui peut résulter de la formation de cristallites et de motifs trop épais.

Cavallini et al.¹¹⁸ ont préparé des surfaces nano-structurées à l'aide de méthodes de micro-moulage et de lithographie (figure 51a et 51b). Le principe consiste à placer un moule en contact avec le liquide contenant le composé (particules ou molécules) déposé sur le substrat. La cristallisation du composé par évaporation peut conduire à des bandes de dimensions nano- ou sub-micrométriques suivant le contrôle des processus de nucléation-croissance et des propriétés de mouillage des surfaces. En 2008, ce groupe a ainsi fabriqué des films nano-organisés de molécules à conversion de spin du composé Fe(phen)₂(NCS)₂ et organisés en domaines cristallins (Fig. 51c). Les micro- et nano-structures sont des étapes vers la préparation de schémas logiques (motifs contenant des informations en code binaire comme dans les disques compacts ou disques durs).

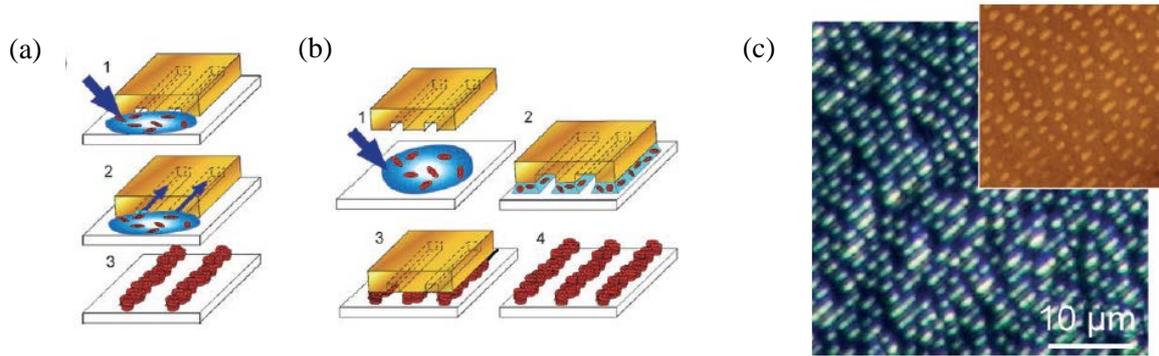


Figure 51 – Structuration de surface à l'aide de la technique de micro-injection (a) Micro-Injection Molding in Capillaries (MIMIC) (b) Lithographically Controlled Wetting (LCW). (c) Image obtenue par microscopie optique et par AFM des surfaces obtenues sur du silicium par le contrôle de la mouillabilité.¹¹⁸

Récemment,¹¹⁹ la technique LCW a été appliquée à la fabrication d'une surface nano-structurée à partir d'un composé polymérique de Fe(II) dont la transition de spin est centrée à la température ambiante. Les motifs en forme de rayures du film sont constitués de microcristaux du composé et dispersés aléatoirement. D'après les mesures Raman, la conservation des propriétés de commutation dépend de la cristallinité et par conséquent du processus de formation du film.

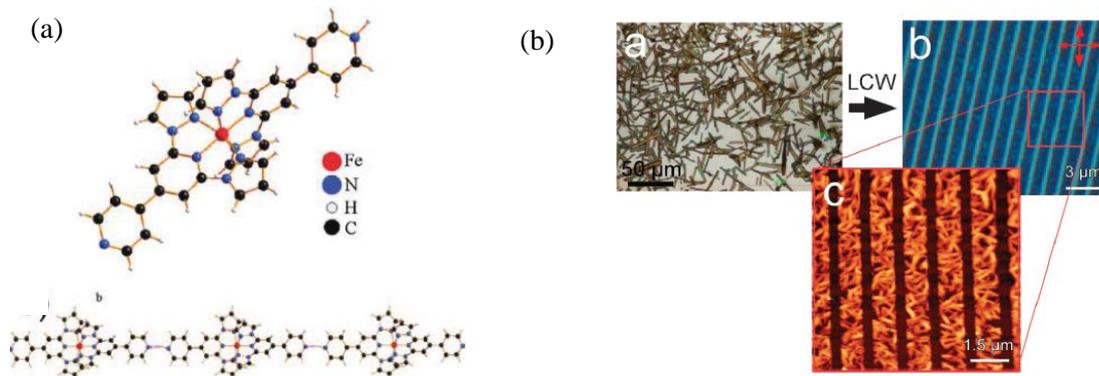


Figure 52 - Structure de Fe(II)-(4'-(4''-pyridyl)-1,2':6'1''-bis-(pyrazolyl) pyridine)₂H(ClO₄)₃.MeOH formant un polymère 1D. (b) Image obtenue par microscopie optique des cristaux formés par drop-casting et de la surface obtenue par LCW. Image AFM de la surface nanostructurée.¹¹⁹

Ces deux exemples montrent qu'il est possible d'obtenir des surfaces nanostructurées à partir de techniques lithographiques très simples basées sur la mouillabilité du substrat. Ces techniques tendent à conserver les caractéristiques de la transition.

Conclusions

Le phénomène de transition de spin caractérise une classe de complexes d'ions de métaux de transition dont l'état de spin est commutable par application d'un stimuli extérieur. Des propriétés de coopérativité et de bistabilité, importantes pour de nombreuses applications (stockage de l'information, capteur, ...) ont motivés très récemment des recherches visant à réduire la taille des composés et comprendre son influence sur les propriétés de transition de spin. A ce jour, quelques travaux seulement ont abordé ces questions avec des composés moléculaires et la relation complexe entre la transition de spin, l'effet de taille et celui du milieu environnant reste encore peu étudié.

L'objectif de la thèse est donc d'élaborer des composés moléculaires sous forme de micro- et nanoparticules, d'étudier leurs propriétés de transition de spin et de bistabilité dans le but de mieux comprendre les effets de taille et d'environnement.

Références

1. L. C. Cambi, A., *Atti R. Accad. Naz. Lincei*, 1931, **13**, 809.
2. M. A. Halcrow, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 4119-4142.
3. P. Guionneau, *Dalton Transactions*, 2014, **43**, 382-393.
4. P. Gütllich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 2024.
5. W. A. Baker and H. M. Bobonich, *Inorganic Chemistry*, 1964, **3**, 1184-1188.
6. W. A. Baker and G. J. Long, *Chemical Communications (London)*, 1965, 368-369.
7. A. Bousseksou, J. J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J.-P. Tuchagues, A. C. Dennis and M. L. Boillot, *Chemical Physics Letters*, 2000, **318**, 409-416.
8. T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real and J. Zarembowitch, *Inorganic Chemistry*, 1993, **32**, 5305-5312.
9. E. W. Müller, H. Spiering and P. Gütllich, *Chemical Physics Letters*, **93**, 567-571.
10. M. Sorai and S. Seki, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1974, **35**, 555-570.
11. M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.-F. o. LÃ©tard, A. E. Goeta and D. Chasseau, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **124**, 194-195.
12. P. Gütllich and H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III*, 2004.
13. J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panamá and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4972.
14. B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw and J. Zarembowitch, *Inorganic Chemistry*, 1990, **29**, 1152-1158.
15. J. T. Z.J. Zhong, Z. Yu, C. Dun, Y. Liu and X. You, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 327.
16. J. A. Real, A. B. Gaspar and M. C. Munoz, *Dalton Transactions*, 2005, **0**, 2062-2079.
17. O. Roubeau, *Chemistry – A European Journal*, 2012, **18**, 15230-15244.
18. L. G. Lavrenova and O. G. Shakirova, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **2013**, 670-682.
19. J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou and F. Varret, *Science*, 1995, **268**, 265.
20. G. J. Halder, K. W. Chapman, S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray, J.-F. Létard and C. J. Kepert, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 17552-17562.
21. G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray and J. D. Cashion, *Science*, 2002, **298**, 1762-1765.
22. S. M. Neville, G. J. Halder, K. W. Chapman, M. B. Duriska, P. D. Southon, J. D. Cashion, J.-F. Létard, B. Moubaraki, K. S. Murray and C. J. Kepert, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 2869-2876.
23. J. A. R. M.C. Muñoz, *Spin-Crossover Materials : Properties and Applications*, 2013.

24. O. Kahn and C. J. Martinez, *Science*, 1998, **279**, 44-48.
25. G. V. J.G. Haasnoot, and W.L. Groeneveld, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1977, **32**, 1421.
26. J. Krober, E. Codjovi, O. Kahn, F. Groliere and C. Jay, *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**, 9810-9811.
27. A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.-F. Letard and P. Guionneau, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 12382-12384.
28. A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco and O. Kahn, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 1833.
29. A. Michalowicz, J. Moscovici and O. Kahn, *J. Phys. IV*, 1997, **7**, 633.
30. T. Yokoyama, T. Ohta, O. Sato and K. Hashimoto, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 8257.
31. Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G. L. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz and O. Kahn, *Inorganic Chemistry*, 1997, **36**, 6357-6365.
32. W. Vreugdenhil, J. H. Van Diemen, R. A. G. De Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. Van Der Kraan, O. Kahn and J. Zarembowitch, *Polyhedron*, 1990, **9**, 2971-2979.
33. K. A. Hofmann and F. Höchtlen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1903, **36**, 1149-1151.
34. J. H. Rayner and H. M. Powell, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1952, 319-328.
35. J. H. Rayner and H. M. Powell, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1958, 3412-3418.
36. T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki and T. Enoki, *Journal of Materials Chemistry*, 1996, **6**, 119-121.
37. V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar and J. A. Real, *Inorganic Chemistry*, 2001, **40**, 3838-3839.
38. G. Agustí, S. Cobo, A. B. Gaspar, G. Molnár, N. O. Moussa, P. Á. Szilágyi, V. Pálfi, C. Vieu, M. Carmen Muñoz, J. A. Real and A. Bousseksou, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 6721-6732.
39. J. Tao, R.-J. Wei, R.-B. Huang and L.-S. Zheng, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 703-737.
40. E. Koenig and K. Madeja, *Inorganic Chemistry*, 1967, **6**, 48-55.
41. E. Koenig, K. Madeja and K. J. Watson, *Journal of the American Chemical Society*, 1968, **90**, 1146-1153.
42. M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach and P. Gütllich, *Chemical Physics*, 1977, **20**, 197-208.
43. M. Hostettler, K. W. Törnroos, D. Chernyshov, B. Vangdal and H.-B. Bürgi, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 4589-4594.
44. D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos and H.-B. Bürgi, *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, **42**, 3825-3830.

45. H. Köppen, E. W. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner and P. Gülich, *Chemical Physics Letters*, 1982, **91**, 348-352.
46. L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Koehler, H. Spiering and P. Guetlich, *Inorganic Chemistry*, 1986, **25**, 1565-1571.
47. Y. G. P. Gutlich, H. Spiering, *Magnetism : Molecules to Materials IV*, Wiley-VCH edn., Weinheim, Germany, 2003.
48. M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch and D. N. Hendrickson, *Inorganic Chemistry*, 1981, **20**, 131-139.
49. E. Koenig, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha and N. Csatory, *Inorganic Chemistry*, 1984, **23**, 1903-1910.
50. J. P. Martin, Université Paris-Sud 11, 1993.
51. O. Kahn, *Molecular magnetism*, 1993.
52. C. P. Slichter and H. G. Drickamer, *The Journal of Chemical Physics*, 1972, **56**, 2142-2160.
53. P. Ehrenfest, *Proc. Amsterdam. Acad.*, 1933, **36**, 153.
54. A. H. Ewald, R. L. Martin, E. Sinn and A. H. White, *Inorganic Chemistry*, 1969, **8**, 1837-1846.
55. P. Gülich, V. Ksenofontov and A. B. Gaspar, *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, **249**, 1811-1829.
56. J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.-P. Itie, A. Polian and M. Bolte, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1993, **234**, 247-254.
57. V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons and P. Gülich, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 7723-7727.
58. E. Meissner, H. Köppen, H. Spiering and P. Gülich, *Chemical Physics Letters*, 1983, **95**, 163-166.
59. M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, J.-P. Itie, A. Polian, E. Bourdet and J. G. Haasnoot, *New Journal of Chemistry*, 2002, **26**, 313-322.
60. I. Lawthers and J. J. McGarvey, *Journal of the American Chemical Society*, 1984, **106**, 4280-4282.
61. S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering and A. Hauser, *Chemical Physics Letters*, 1984, **105**, 1-4.
62. S. Decurtins, P. Gutlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser and H. Spiering, *Inorganic Chemistry*, 1985, **24**, 2174-2178.
63. S. Hayami, Z.-z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima and O. Sato, *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**, 7126-7127.
64. A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **234**, 155.

65. M. L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud and H. Soyer, *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, **190–192**, 47-59.
66. C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier and R. Claude, *Inorganic Chemistry*, 1994, **33**, 2273-2279.
67. M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audière, A. Dausse and J. Zarembowitch, *Inorganic Chemistry*, 1996, **35**, 3975-3980.
68. M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand and J. Prunet, *New Journal of Chemistry*, 1999, **23**, 179-184.
69. Y. Hasegawa, S. Kume and H. Nishihara, *Dalton Transactions*, 2009, 280-284.
70. J. S. Kolb, M. D. Thomson, M. Novosel, K. Sénéchal-David, É. Rivière, M.-L. Boillot and H. G. Roskos, *Comptes Rendus Chimie*, 2007, **10**, 125-136.
71. A. Tissot, M.-L. Boillot, S. b. Pillet, E. Coddjovi, K. Boukheddaden and L. v. M. Lawson Daku, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 21715-21722.
72. M. L. Boillot, S. Pillet, A. Tissot, E. Rivière, N. Claiser and C. Lecomte, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 4729-4736.
73. J. F. Letard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, P. Gütllich and H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, 2004.
74. A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon and W. Nicolazzi, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3313-3335.
75. A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, G. Molnar and A. Bousseksou, *New Journal of Chemistry*, 2011, **35**, 2081-2088.
76. C. C. Koch, *Nanostructured Materials : processing, properties and applications*, William Andrew Publishing/Noyes, 2002.
77. in *Nanostructures : Synthesis, functional properties and applications.*, ed. I. O. k. T. Tsakalakos, A. Vasudevan, NATO edn., 2003.
78. *The Science and Engineering of Materials*, Cengage Learning edn., 2010.
79. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Chemical Reviews*, 2005, **105**, 1025-1102.
80. V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society*, 1950, **72**, 4847-4854.
81. J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, EDP Science edn., Paris, 1994.
82. F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan and T. Mallah, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 6584-6586.
83. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez and P. Pardo-Ibáñez, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 1359-1361.
84. A. Tissot, J.-F. Bardeau, E. Riviere, F. Brisset and M.-L. Boillot, *Dalton Transactions*, 2010, **39**, 7806-7812.

85. C. Faulmann, J. Chahine, I. Malfant, D. de Caro, B. Cormary and L. Valade, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 2480-2485.
86. P. Durand, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hebert, J. Ghanbaja, L. Aranda and D. Schaniel, *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1**, 1933-1942.
87. A. Tissot, L. Rechignat, A. Bousseksou and M.-L. Boillot, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 3411-3419.
88. T. Kawamoto and S. Abe, *Chemical Communications*, 2005, 3933-3935.
89. A. Muraoka, K. Boukheddaden, J. Linares and F. Varret, *Physical Review B*, 2011, **84**, 054119.
90. L. Stoleriu, P. Chakraborty, A. Hauser, A. Stancu and C. Enachescu, *Physical Review B*, 2011, **84**, 134102.
91. J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár and A. Bousseksou, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 8236-8240.
92. Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stephan, A. Bousseksou, L. Catala and T. Mallah, *Chemical Communications*, **47**, 11501-11503.
93. A. Tissot, C. Enachescu and M.-L. Boillot, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 20451-20457.
94. A. Tokarev, J. Long, Y. Guari, J. Larionova, F. Quignard, P. Agulhon, M. Robitzer, G. Molnar, L. Salmon and A. Bousseksou, *New Journal of Chemistry*, 2013, **37**, 3420-3432.
95. Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stephan, A. Bousseksou, L. Catala and T. Mallah, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 11501-11503.
96. J. R. n. Galán-Mascarós, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. a. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos and M. Ceolin, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 5706-5714.
97. G. Felix, W. Nicolazzi, M. Mikolasek, G. Molnar and A. Bousseksou, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 7358-7367.
98. G. Félix, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, M. Perrier, G. Maurin, J. Larionova, J. Long, Y. Guari and A. Bousseksou, *Physical Review Letters*, 2013, **110**, 235701.
99. D. H. Napper, *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*, London, Academic Press edn., 1983.
100. M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman and R. E. Smalley, *Chemical Physics Letters*, 2001, **342**, 265-271.
101. P. F. Luckham, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, **111**, 29-47.
102. P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature*, 2001, **410**, 259-267.
103. C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan and S. W. Martin, *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**, 3113-3157.

104. C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **102**, 205-221.
105. C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, **131-133**, 13-31.
106. M. Cavallini, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 11867-11876.
107. P. Coronel, A. Barraud, R. Claude, O. Kahn, A. Ruau-del-Teixier and J. Zarembowitch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, **3**, 193.
108. A. Ruau-del-Teixier, A. Barraud and P. Coronel, *Thin Solid Films*, 1988, **160**, 107.
109. H. Soyer, C. Mingotaud, M. L. Boillot and P. Delhaes, *Langmuir*, 1998, **14**, 5890-5895.
110. H. Soyer, E. Dupart, C. J. Gómez-García, C. Mingotaud and P. Delhaès, *Advanced Materials*, 1999, **11**, 382-384.
111. G. Félix, K. Abdul-Kader, T. Mahfoud, I. y. A. Gural'skiy, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár and A. Bousseksou, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 15342-15345.
112. A. Tissot, R. Bertoni, E. Collet, L. Toupet and M.-L. Boillot, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 18347-18353.
113. K. Kuroiwa, T. Shibata, S. Sasaki, M. Ohba, A. Takahara, T. Kunitake and N. Kimizuka, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, **44**, 5192-5202.
114. S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real and A. Bousseksou, *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**, 5786-5789.
115. E. C. Ellingsworth, B. Turner and G. Szulczewski, *RSC Advances*, **3**, 3745-3754.
116. G. Molnar, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vien and A. Bousseksou, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2163.
117. G. Molnár, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu and A. Bousseksou, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 2163-2167.
118. M. Cavallini, I. Bergenti, S. Milita, G. Ruani, I. Salitros, Z.-R. Qu, R. Chandrasekar and M. Ruben, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 8596-8600.
119. M. Cavallini, I. Bergenti, S. Milita, J. C. Kengne, D. Gentili, G. Ruani, I. Salitros, V. Meded and M. Ruben, *Langmuir*, 2011, **27**, 4076-4081.

Chapitre II

Mise sous forme de particules de composés à transition de spin

Introduction

Ces dernières années, la synthèse de particules à transition de spin a été mise au point avec des polymères de coordination qui présentent une très forte coopérativité et une bistabilité au voisinage de la température ambiante.¹⁻⁴ Très peu d'exemples concernent des nanoparticules formées de composés moléculaires dans lesquels, à la différence des polymères de coordination, les sites interagissent seulement via des interactions supramoléculaires. Les premières synthèses, réalisées au laboratoire par A. Tissot,⁵ utilisent la technique de précipitation rapide. Cette technique repose sur le contrôle des processus de nucléation et de croissance par l'ajout brutal d'une solution très concentrée en composé dans un large volume d'un anti-solvant, de façon à atteindre les conditions de sursaturation et former très rapidement un très grand nombre de nucléi.

Cette technique a été appliquée avec succès à quelques systèmes ioniques de Fe(II)⁶ ou de Fe(III)^{7,8} qui possèdent de bonnes propriétés de solubilité. Des nanoparticules amorphes⁶ ou cristallines⁸ ont été isolées, en présence ou non de polymères (SiO₂, silice, PEG, polyéthylène glycol, ...), lesquels servent à ralentir la croissance des particules et empêcher leur agglomération.

Un grand nombre de composés de Fe(II) à transition de spin coopérative sont de type moléculaire et électriquement neutre.⁹ Aussi, l'objectif du travail est d'adapter si possible la technique de précipitation rapide à la préparation de particules de complexes à transition de spin neutres.

Un prototype Fe(phen)₂(NCX)₂ (phen=1,10-phénanthroline) bien connu dans la littérature a été choisi car la transition est coopérative du premier ordre (X=S) ou relativement coopérative (X=Se).¹⁰

A la suite des travaux publiés,⁸ le composé [Fe^{III}(3-OMeSalRen)₂]₂PF₆ (H-3-OMeSalRen = produit de condensation de 3-methoxy-salicylaldehyde et de *N*-ethylethylenediamine pour R = Et) a fait l'objet de nouvelles synthèses afin d'isoler des tailles intermédiaires de particules et étudier les nanomatériaux mis en forme dans des films polymériques. Ces matériaux sont destinés à l'étude du mécanisme et la dynamique de photocommutation de solides à transition de spin, réalisée par le groupe d'E. Collet à l'Institut de Physique de Rennes. Quelques particules d'un composé analogue [Fe^{III}(3-OMeSalMeen)₂]₂PF₆ ont été préparées.

Des nanoparticules à conversion de spin de Fe(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂ (Me₂-bpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) ont été synthétisées dans le cadre des travaux de thèse de Luong Lam Nguyen au laboratoire. L'étude des nanoparticules a nécessité des mesures par spectrométrie Raman (collaboration avec Gabor Molnar, Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse) que j'ai réalisé

en parallèle à celles de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. Cette contribution, non détaillée dans le chapitre, a fait l'objet d'une publication acceptée au New Journal of Chemistry placée à la fin du manuscrit.

L'ensemble des synthèses et caractérisations des composés est détaillé dans les Annexes I, II et III.

1. Elaboration de particules de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$.

Le but ici est d'obtenir des particules du prototype à transition de spin $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. Sur le plan de la chimie, une difficulté à surmonter est l'insolubilité du complexe qui rend la technique de précipitation rapide inadaptée. L'approche envisagée est d'utiliser un précurseur ionique soluble comme le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$, puis d'extraire une molécule de ligand en formant le complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. Des essais préliminaires ont été faits.⁵ Les microparticules prismatiques de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (de taille moyenne $1.7 \mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m} \times 160 \text{nm}$) ont été obtenues, caractérisées, puis étudiées dans différents environnements de matrices.¹¹ Cette étude est reprise ici avec l'objectif d'isoler et de caractériser les propriétés d'objets de taille variable (du micro- au nanomètre).

Deux polymorphes de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ à transition de spin sont décrits dans la littérature.^{12, 13} Le polymorphe I présente une transition coopérative du premier ordre centrée à 176.25K .¹⁴ Il est synthétisé à partir du composé ionique $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$. L'équilibre chimique qui existe entre $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ et $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ est déplacé par extraction d'une molécule de 1,10-phénanthroline (phen) dans un soxhlet (Figure 1).

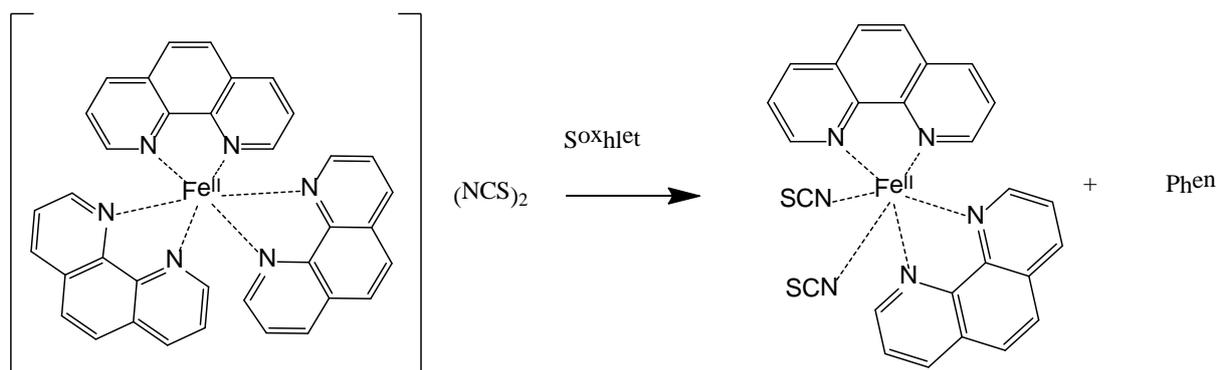


Figure 1 - Synthèse de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ par extraction soxhlet (polymorphe I).

Le polymorphe II est quant à lui formé par réaction d'un précurseur $\text{Fe}(\text{solvant})_n(\text{NCS})_2$ ou $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ avec le ligand bidentate phen (figure 2).^{12, 15}

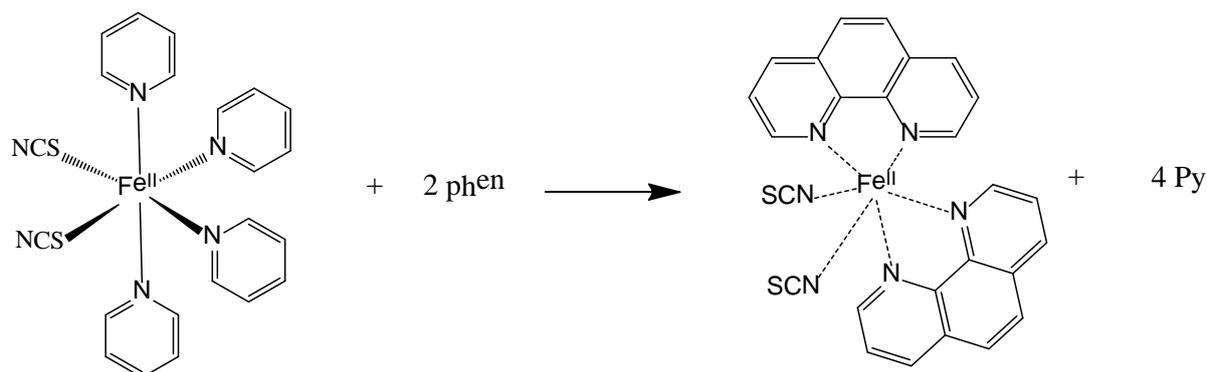


Figure 2 - Synthèse de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ par synthèse directe (polymorphe II).

L'extraction d'une molécule de ligand peut être réalisée à partir d'un traitement thermique du solide $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$. Cette réaction, rarement mentionnée dans la littérature^{14, 16} a été appliquée à la synthèse de $\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$ (article p 2). Elle est aussi exploitable pour la synthèse⁵ de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ et la forme du solide (composé massif ou particules) doit dépendre de celle du précurseur ionique.

Par ailleurs, la formation de particules de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ peut être envisagée si ce complexe est relativement stable en solution à concentration proche de la saturation, condition nécessaire pour induire la précipitation rapide. La stabilité en solution de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ fait donc l'objet d'une première étude (partie 1.2.), suivie par la synthèse de particules et leur transformation éventuelle par voie thermique (partie 1.3. et 1.4.), enfin par l'étude de leurs propriétés de conversion de spin (partie 1.5.).

1.1. Transformation du précurseur $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ à l'état massif par voie thermique.

Nous rappelons ici les principaux résultats caractérisant cette transformation thermique.⁵ Ils seront utilisés par la suite pour identifier les espèces que nous chercherons à convertir. D'après l'analyse thermogravimétrique de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ le solide de couleur rouge doit être chauffé à 180 °C à la pression atmosphérique pour se transformer en $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ et libérer une molécule de ligand phen. L'analyse élémentaire du solide violet indique que la transformation est complète après 4 h à 180 °C (voir résultats expérimentaux, Annexe I).

La spectroscopie IR met en évidence la conversion du solide (Figure A2, annexe I). En accord avec la littérature,¹⁷⁻¹⁹ un changement spectaculaire se produit dans la région correspondant à la vibration de la liaison NC des thiocyanates (voir figure A-2b, annexe I). Pour $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$, la bande située à

2052 cm^{-1} correspond à la forme ionique NCS^- alors que pour le composé neutre, elle est dédoublée (2061, 2074 cm^{-1}) du fait de la coordination en position cis du thiocyanate dans le complexe de $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6] \text{HS}$. Par ailleurs d'autres modifications, qui correspondent à l'anion thiocyanate ($\delta_{\text{NCS}} = 495 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta_{\text{NCS}} = 483, 472 \text{ cm}^{-1}$ pour les espèces ionique et neutre respectivement) ou à l'édifice complexe, confirment le changement de sphère de coordination du fer. Concernant le composé chauffé, la diminution d'intensité des bandes de phen (1420, 845, 723 cm^{-1}) est cohérente avec l'extraction d'une molécule de ligand. Les mesures de diffraction des rayons X réalisées sur poudre à 293 K (Figure A3 annexe I) montrent des raies de Bragg très fines et donc le caractère cristallin des échantillons traités ou non. La comparaison des diffractogrammes avec les données structurales de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (polymorphe II, 293 K)¹² démontre sa formation thermique et fourni des marqueurs : pics de Bragg situés à $2\theta = 9.58, 10.1$ ou 10.85° pour le composé neutre et ceux situés à $2\theta = 11.02, 12.16^\circ$, ou $18.85, 19^\circ$ pour le composé ionique.

Le tableau 1 ci-dessous résume l'ensemble des marqueurs permettant de différencier l'évolution du composé ionique vers l'espèce neutre au cours du traitement thermique.

Marqueurs	$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$	$\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$
Couleur	Rouge	Violet
IR ($\nu\text{NC}_{\text{NCS}}$)	2052 cm^{-1}	2061, 2074 cm^{-1}
DRX (2θ)	9.58°	11.02°
	10.1°	12.16°
	10.85°	(18.85, 19°)
	12.84°	23.20°

Tableau 1 - Marqueurs de l'évolution thermique de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ en $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$.

1.2. Synthèse de particules à partir du précurseur ionique $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$.

La méthode de précipitation rapide est potentiellement applicable au complexe diamagnétique $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ si l'on est capable d'une part de stabiliser ce complexe qui existe en solution en équilibre avec $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ et d'autre part d'atteindre des concentrations en précurseur relativement élevée dans le bon solvant pour favoriser la sursaturation et la précipitation lors de l'ajout dans le mauvais solvant.

1.2.1. Etude du précurseur en solution.

Le complexe ionique étant facilement soluble dans la plupart des solvants, sa stabilité est tout d'abord étudiée dans le méthanol pour une concentration voisine de celles utilisées dans les précédentes synthèses de particules⁵ ($C_0 = 1.4 \times 10^{-2}$ M).

A. Stabilité en solution

Lorsqu'on dissout 10 mg de complexe dans 1 mL de méthanol pour atteindre une concentration C_0 , on observe au bout de quelques minutes seulement l'apparition d'une suspension cristalline de couleur violette dans la solution initialement rouge. Les clichés de microscopie électronique en transmission de cette suspension violette montrent des objets microniques prismatiques (voir figure 3a) identiques à ceux obtenus selon un protocole de précipitation dans un anti-solvant d'une solution préalablement chauffée.⁵ La formation spontanée de microcristaux de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ dans le méthanol dans ces conditions (C_0 , 293 K) est confirmée par l'analyse IR de la poudre ($\nu_{\text{NC}_{\text{NCS}}}$ à 2061 et 2074 cm^{-1}) et d'autres caractérisations (Diffraction des RX sur poudre, Annexe I.4).

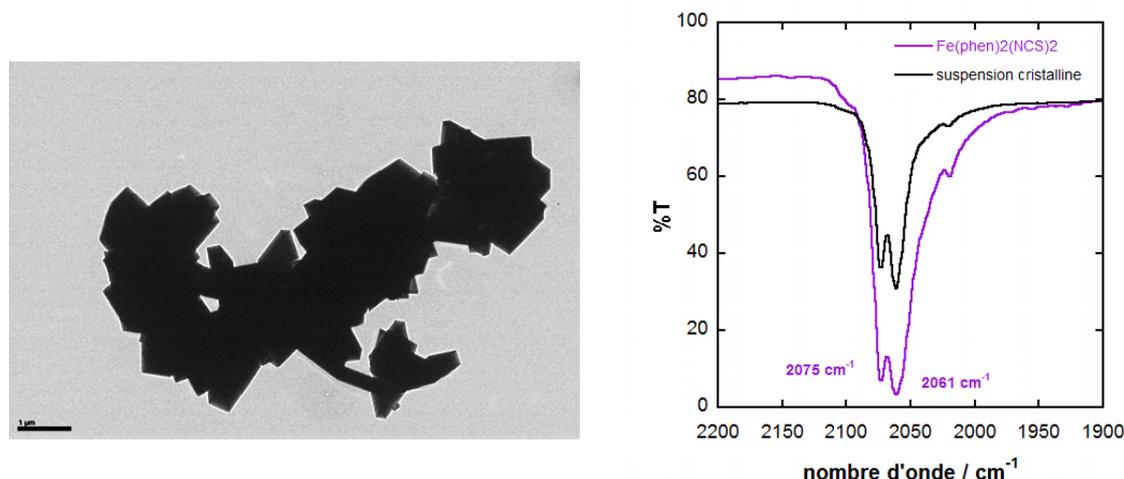


Figure 3 - Clichés TEM (a) et expansion du spectre infrarouge (b, pastille de KBr) de la suspension cristalline formée dans le méthanol ($C_0 = 1.4 \times 10^{-2}$ M, 293 K).

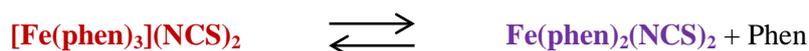
La formation du précipité de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ a été suivie en fonction du temps par des mesures de diffusion de lumière (DLS) (Tableau 2). Une mesure effectuée 5 minutes après l'ajout de méthanol montre une taille de particule de $\sim 465 \text{ nm} \pm 80 \text{ nm}$ alors que cette taille est de $\sim 1.5 \mu\text{m} \pm 200 \text{ nm}$ après 30 minutes d'évolution comme indiqué par les clichés TEM précédents.

Concentration	DLS (t~5min)	DLS (t~30min)	TEM
C_0	465 +/- 80 nm	1.5 μm +/- 200 nm	1.6 (0.4) μm^2 x 350 (160) nm

Tableau 2 - Mesure de la taille des particules par diffusion de lumière (Méthanol, $C_0 = 1.4 \times 10^{-2}$, 293 K).

Bilan

Dans cette gamme de concentration, l'équilibre chimique entre le complexe ionique et le composé neutre conduit à la précipitation de microparticules. Cette précipitation intervient également dans d'autres solvants polaires (éthanol, acétone, acétonitrile). Il est nécessaire par conséquent de stabiliser le complexe ionique en déplaçant l'équilibre ci-dessous :



Plusieurs possibilités sont envisageables : ajouter un réactif en excès (phen), jouer sur la température ($T > T_{\text{amb}}$), la concentration ($C < C_0$) pour augmenter la solubilité du composé.

B. Déplacement de l'équilibre par ajout de 1,10-phénanthroline.

Dans cette expérience, la solution de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ ($C_0 = 1.4 \times 10^{-2}$ M) est préparée à partir de 1 mL de MeOH préalablement saturé en 1-10 phénanthroline (excès). Contrairement aux observations précédentes, le mélange de couleur rouge apparaît homogène et stable dans le temps. Les clichés de microscopie électronique en transmission montrent cependant la présence d'objets sphériques de taille $\sim 110 \pm 30$ nm (Figure 4a). Les changements éventuels de taille de ces objets sont suivis en fonction du temps par la technique DLS (tableau 3). La mesure qui suit immédiatement la dissolution de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ dans la solution saturée de phénanthroline ($t \sim 5$ min), donne une taille de particules légèrement supérieure (168 ± 20 nm) à celle déterminée par microscopie électronique (110 ± 30 nm). Ceci est dû au fait que cette technique ne mesure pas le diamètre exact des particules mais le diamètre augmenté d'une couche de molécules de solvant. Après une journée, la mesure de la dispersion de particules en solution donne un résultat équivalent (165 ± 25 nm), ce qui montre que ces particules sont parfaitement stables dans le temps.

Solution	DLS (t~5min)	DLS (t ~ 1j)	TEM
C_0 saturé en phen	168 +/- 20 nm	165 +/- 25 nm	110 +/- 30 nm

Tableau 3 – Etude par DLS de la solution saturée en phénanthroline.

La stabilité de la solution rouge initiale a été testée par une mesure RMN ^1H . Dans le spectre (Fig. A5, annexe I) coexistent les signaux aromatiques des protons du ligand libre et des signaux moins intenses

du ligand lié au Fe(II) déplacés sous l'effet de la charge de l'ion. Ces derniers sont difficilement attribuables à l'exception du singulet associé aux protons en position 5 et 6 de la phénanthroline. Le spectre réalisé après un jour ne montre pas de changement important ce qui confirme que cette solution préparée et conservée à l'air est stable chimiquement. Le fait que plusieurs pics du complexe sont observés dans cette zone suggère que cette solution est soit diamagnétique (comme $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$), soit faiblement paramagnétique car on ne peut pas exclure la présence de quelques pics en dehors de la fenêtre d'étude.

Les particules sont isolées par encapsulation dans le PEG et la poudre rouge obtenue est caractérisée. En présence de polymère, la spectroscopie infrarouge (Figure 4b) permet seulement d'observer la vibration NC_{NCS} (bande large centrée à 2050 cm^{-1}) qui indique que ces particules sont constituées de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$.

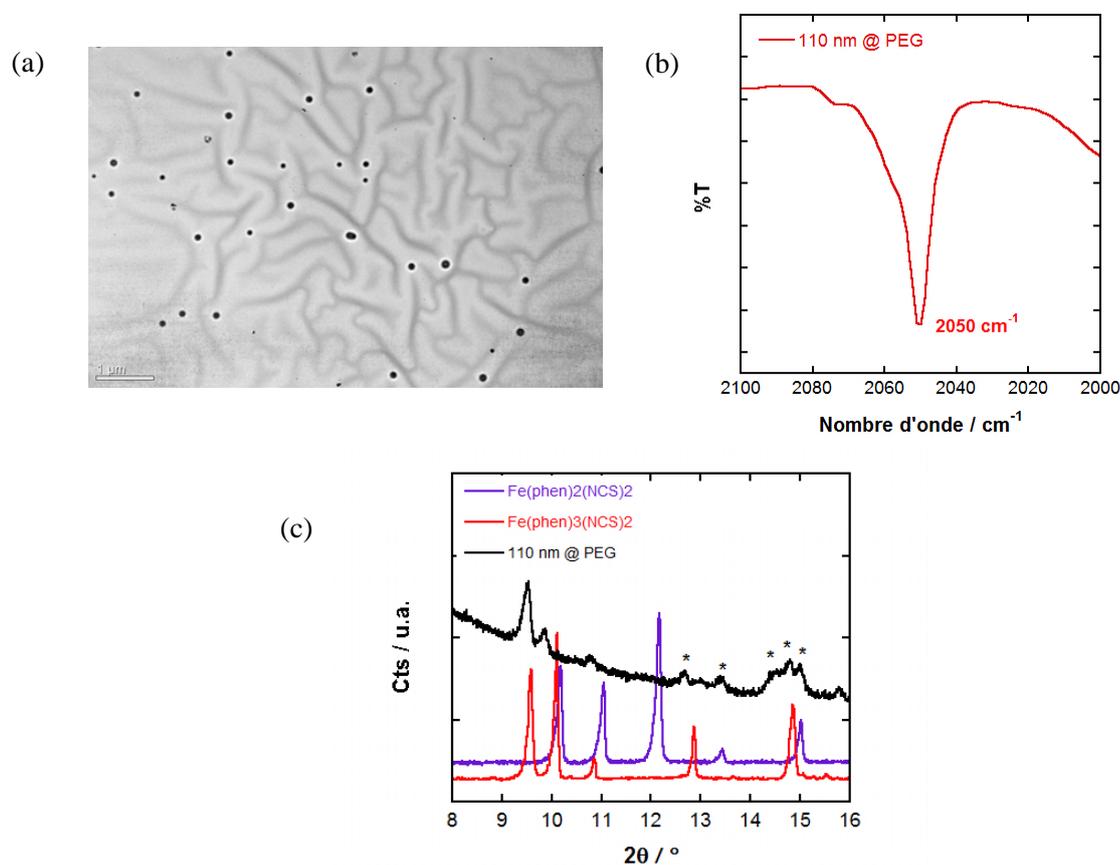


Figure 4- (a) Image TEM des particules de 110 nm dispersées dans le PEG. (b) Spectre infrarouge de la poudre (pastillée dans KBr) correspondante dans la région des vibrations NC_{NCS} . (c) Diffractogramme de rayons X de la poudre de particules de 100 nm enrobées dans le PEG. (*) Pics spécifique du PEG.

Dans la Figure 4c, le diffractogramme RX de la poudre montre le caractère cristallin des particules obtenues, la présence de quelques pics de Bragg élargis (9.50 , 9.86 , 10.77°) attribuables à $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ (Tableau 1) et des pics spécifiques du PEG (polymère semi-cristallin). Par ailleurs, on n'observe pas de pic provenant de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$.

En dépit de l'existence d'un équilibre chimique entre les complexes ionique et neutre, cette étude montre qu'il est possible de stabiliser le précurseur $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ par ajout d'un excès de phénanthroline dans la solution. Pour la concentration utilisée, cette solution est saturée car il se forme des particules de 110 nm de diamètre qui sont stables dans le temps. Par ailleurs, il a été vérifié qu'une variation de la concentration ($C_0 = 7 \times 10^{-4} - 1.4 \times 10^{-2}$ M) sans ajout de ligand libre s'accompagnait d'une apparition plus ou moins rapide du précipité mais ne permettait pas de préparer des particules de taille variable par précipitation induite par le solvant. A ce stade, l'étude des conditions initiales (expériences notées CI) a permis d'isoler deux types de particules :

Référence	Conditions (T, t)	Excès de ligand	Taille / forme	Nature chimique (d'après les données IR)
CI-1 (1.6 μm)	Précipitation spontanée	-	1.6 (0.4) $\mu\text{m}^2 \times 350$ (160) nm Prismes	$\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$
CI-2 (110 nm)	Suspension	Excès	110 +/- 30 nm Sphères	$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$

Tableau 4 - Particules isolées à T_{amb} lors de l'étude des conditions initiales.

1.2.2. Technique de précipitation dans un anti-solvant appliquée à une solution saturée de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$.

Le précurseur ionique étant stabilisé dans une solution relativement concentrée, est-il possible d'obtenir des particules de taille et forme variable à l'aide de la méthode de précipitation dans un anti-solvant ?

Dans le protocole expérimental, nous avons sélectionné l'association méthanol / 1-butanol comme solvant/anti-solvant, le polymère (PEG) introduit éventuellement en fin de préparation pour récolter ou disperser les particules. Par ailleurs, la température et le temps d'agitation du mélange réactionnel sont modifiés pour jouer sur la cinétique de formation des particules. Les synthèses (schéma, figure 5) sont conduites avec 10 mg de complexe dissous dans 1 mL de méthanol saturé en ligand ($m_{\text{phen}}(\text{MeOH}) =$

Mise sous forme de particules de composés à transition de spin.

50 mg). Cette solution est ajoutée brutalement à 10 mL de 1-butanol préalablement chauffé à une température T et le mélange est agité vigoureusement pendant un temps t. Les particules sont ensuite récoltées par centrifugation et lavées avec du pentane. Le rapport massique complexe/ligand peut être modifié par ajout de phen dans le 1-butanol pour déplacer plus encore l'équilibre chimique du complexe ionique.

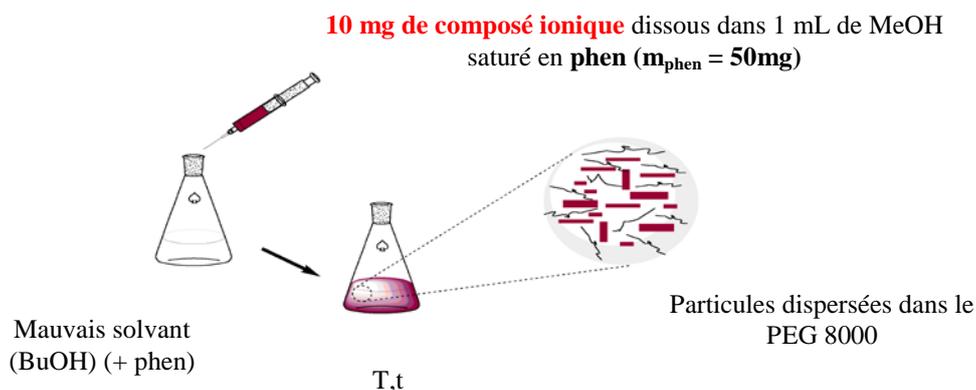


Figure 5 - Préparation de particules en présence d'un excès de ligand (PR).

Les expériences (notées PR) sont consignés dans le tableau 5 ci-dessous :

Référence	Conditions (T, t)	Excès de ligand (Rapport massique complexe/phen)	Taille / forme	Polymère	Couleur de la poudre
PR-1 (650 nm)	80°C 30 min	Excès (1/5)	650 (240) nm ² x 170 (80) nm Prismes	-	Violette (séparée par centrifugation)
PR-2** (30 nm)	80°C 30 min	Excès (1/5)	25 (3) nm Sphères	PEG 8000	Rouge (séparée par filtration)
PR-3 (20 nm)	0°C 15 min	Excès (1/5)	16 (2) nm Sphères	PEG 8000	Rouge
PR-4 (120 nm)	80°C 30 min	Large excès (1/105)	120 (30) nm Sphères	PEG 8000	Rouge

Tableau 5 - Résultats obtenus lors de la précipitation rapide. (**): Filtration à l'aide d'une cartouche PTFE de 0.2 µm après 30 minutes d'évolution du mélange.

Suite à l'ajout de la solution initiale dans le grand volume d'anti-solvant, le mélange est rouge. Il ne se décolore en violet (caractéristique de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$) qu'après un temps de réaction relativement

long (~30 min) dans l'expérience réalisée à 80°C avec un rapport massique complexe / ligand de 1/5 (expérience PR1). Par ailleurs, le filtrat correspondant (noté PR2) conduit après centrifugation à une poudre de particules de couleur rouge.

L'ensemble des clichés de MET, les analyses de distributions de taille sont rassemblés dans la figure 6 et le tableau 5. Les indications colorées sont en accord avec la formation de particules de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ et $[\text{Fe(phen)}_3](\text{NCS})_2$, ce qui sera confirmé par les caractérisations suivantes.

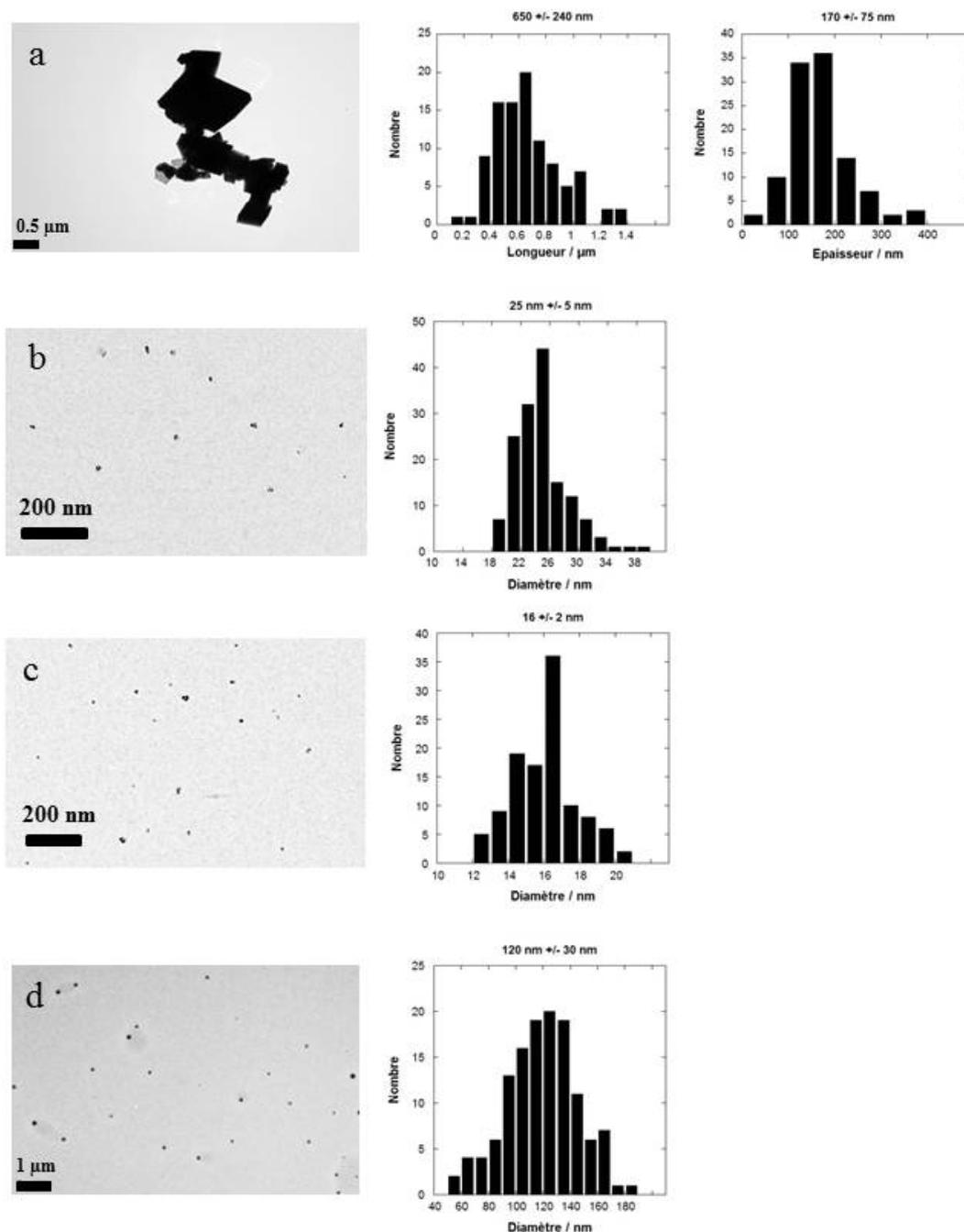


Figure 6 - Images TEM des particules obtenues à l'issue des expériences PR1 (a), PR2 (b), PR3 (c), PR4 (d) et les distributions de tailles correspondantes.

D'après le tableau 5, il apparaît que la précipitation de particules de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ peut intervenir dans le butanol, mais très lentement. Par conséquent l'équilibre discuté plus haut est déplacé par extraction d'une molécule de ligand dans le butanol. Le résultat dépend de la concentration en ligand libre dans le volume réactionnel comme le montre l'expérience PR4. On note que les particules de $[\text{Fe(phen)}_3](\text{NCS})_2$ en suspension dans le filtrat PR2 sont de tailles bien inférieures à celles pré-existant dans la solution méthanolique utilisée (25(3) nm à comparer à 110(30) nm). Cette observation suggère donc la redissolution du précurseur favorisée par la formation de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$. La réaction de redissolution est également compatible avec la formation de particules dans l'expérience PR3 qui fournit les objets de 16(3) nm. Les réductions de la température et du temps d'agitation appliquées dans cette préparation contribuent à augmenter la sursaturation initiale, ralentir la cinétique de croissance des particules et par conséquent isoler les plus petits objets de $[\text{Fe(phen)}_3](\text{NCS})_2$. Inversement, pour atteindre des tailles plus importantes de particules de $[\text{Fe(phen)}_3](\text{NCS})_2$ (120(30) nm, PR4) il est nécessaire d'une part d'augmenter la température et le temps de réaction et d'autre part d'augmenter considérablement l'excès de phen pour prévenir la formation du composé neutre.

Finalement, la préparation de microparticules de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ (1.4 (0.4) μm^2 x 350 (140) nm), telles que celles décrites plus haut (section 1.2.), devient beaucoup plus quantitative lorsqu'elle est menée comme l'expérience PR1 (MeOH/BuOH, 80 °C, 30 min) mais en l'absence de ligand libre. La solubilisation de phen dans le volume de 1-butanol contribue à déplacer l'équilibre vers la formation du composé neutre. Le filtrat contient des particules de précurseur ionique (110 (30) nm).

Référence	Conditions (T, t)	Excès de ligand	Taille / forme	Polymère	Couleur de la poudre
PR-5 (1.4 μm)	80°C, 30 min	-	1.4 (0.4) μm^2 x 350 (140) nm Prismes	--	Violette
PR-6** (110 nm)	80°C, 30 min	-	110 (30) nm Sphères	PEG 8000	Rouge

Tableau 7 - Résultats obtenus lors de la précipitation rapide. (**): Filtration à l'aide d'une cartouche PTFE de 0.2 μm après 30 minutes d'évolution du mélange.

1.3. Caractérisation des particules.

Après avoir montré la formation de différentes sortes de particules issues de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$, nous les caractérisons puis étudions leur conversion éventuelle par traitement thermique en phase solide.

Nous présentons séparément les résultats concernant les particules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ isolées directement sous forme pure (expériences PR-1, PR-5), de ceux obtenus pour les particules de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ dans le PEG (expériences PR-2, PR-3, PR-4).

A. Particules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ issues de la synthèse directe

Dans les figures 7 et 8 sont rassemblées respectivement les données infrarouge et les diffractogrammes RX sur poudre des particules de 1.4 μm (PR-5) et 650 nm (PR-1). Les spectres IR comparés à celui de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ massif confirment la nature chimique des échantillons violets (en particulier le marqueur $\nu_{\text{NC}_{\text{NCS}}}$ à 2061 cm^{-1} et 2073 cm^{-1}). De même la superposition des diffractogrammes confirme cette attribution et la cristallinité des échantillons. Des pics supplémentaires pour les particules de 650 nm montrent cependant la présence d'impuretés qui peuvent être dues à l'excès de phénanthroline utilisé lors de la préparation des particules.

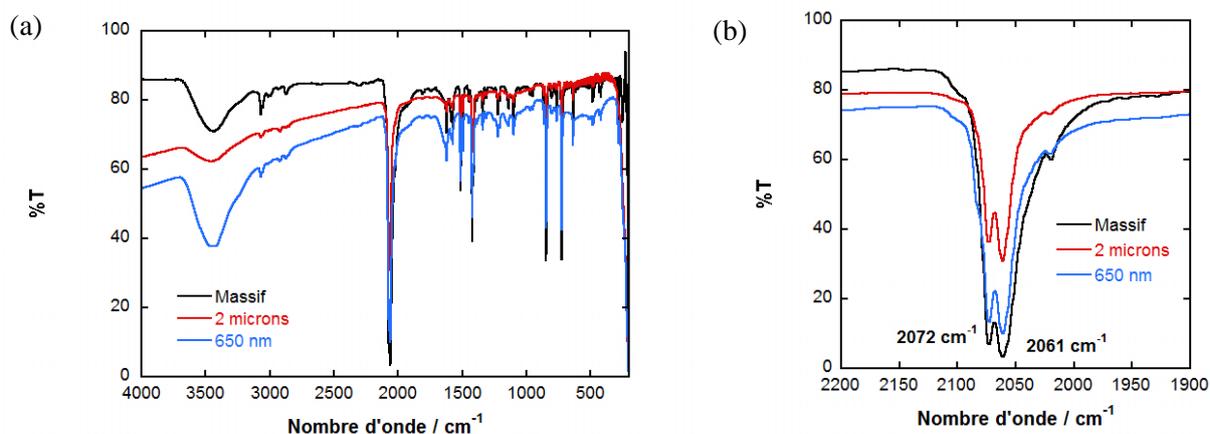


Figure 7 – (a) Spectre infrarouge des particules de 2 microns (PR-5) et de 650 nm (PR-1) (pastilles de KBr).
(b) Zoom entre 1900 cm^{-1} et 2200 cm^{-1} (vibration NC).

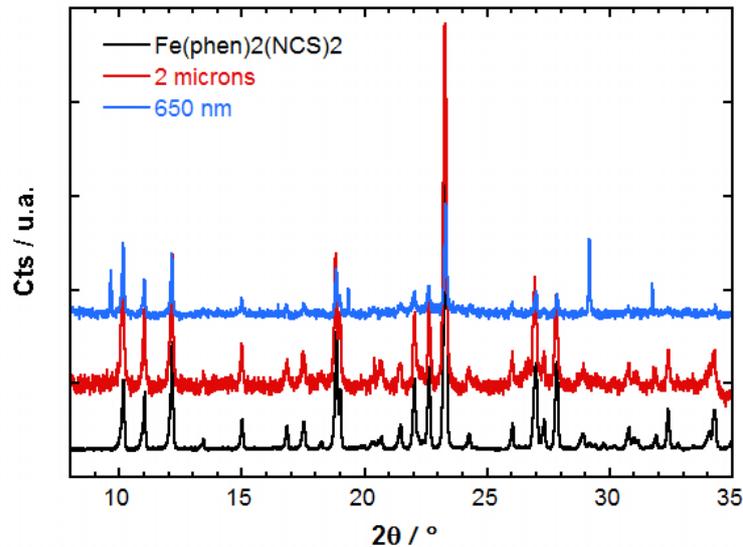


Figure 8 - Diffractogrammes des particules de 2 μm (PR-5) et de 650 nm (PR-1) obtenues par synthèse directe. Comparaison avec celui calculé pour $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (polymorphe II, 293 K, ref. 12).

B. Particules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ préparées par un traitement thermique.

Le traitement thermique des particules (30 nm PR-2, 16 nm PR-3, et 110 nm PR-4) dans le PEG est réalisé à 180 °C pendant 4 h sous vide actif. Des composites violets relativement denses sont récupérés, signe d'une évolution probable des matériaux vers le composé neutre. Ces agglomérats formés par fusion puis refroidissement du PEG sont traités pour minimiser l'interaction polymère/particule démontrée récemment.¹¹ Chaque solide est solubilisé dans BuOH en chauffant légèrement la solution ($T < 40^\circ\text{C}$) puis les particules redispersées sont précipitées (protocole décrit dans la partie 1.3. de l'annexe I). Avant l'étape de précipitation du polymère à 0°C (contenant les particules), la solution est filtrée à l'aide d'une cartouche filtrante de 0.45 μm dans le but de s'affranchir de la formation éventuelle gros objets. La figure 9 montre l'apparence de la poudre avant et après ces traitements.

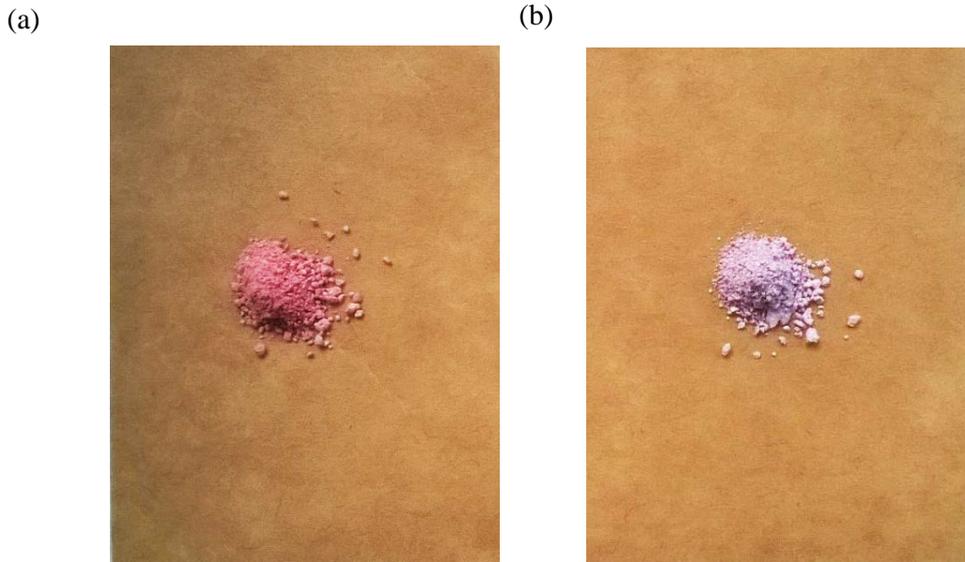


Figure 9 - Matériau composite obtenu avant (a) et après (b) traitement thermique (180 °C sous vide) et redispersion dans le 1-butanol.

La comparaison des échantillons est réalisée à l'aide de mesures MET, IR et de diffraction des RX. Une sélection des résultats est présentée, les autres données sont dans l'annexe I (partie 3).

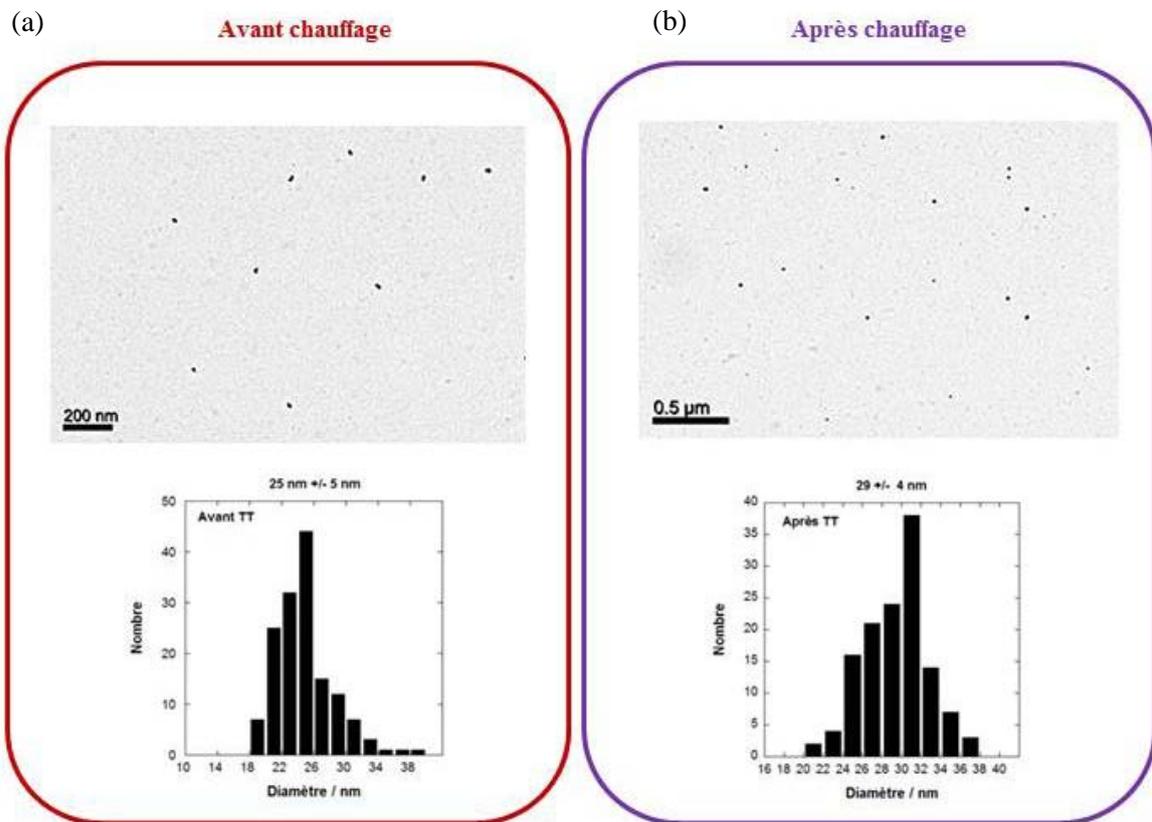
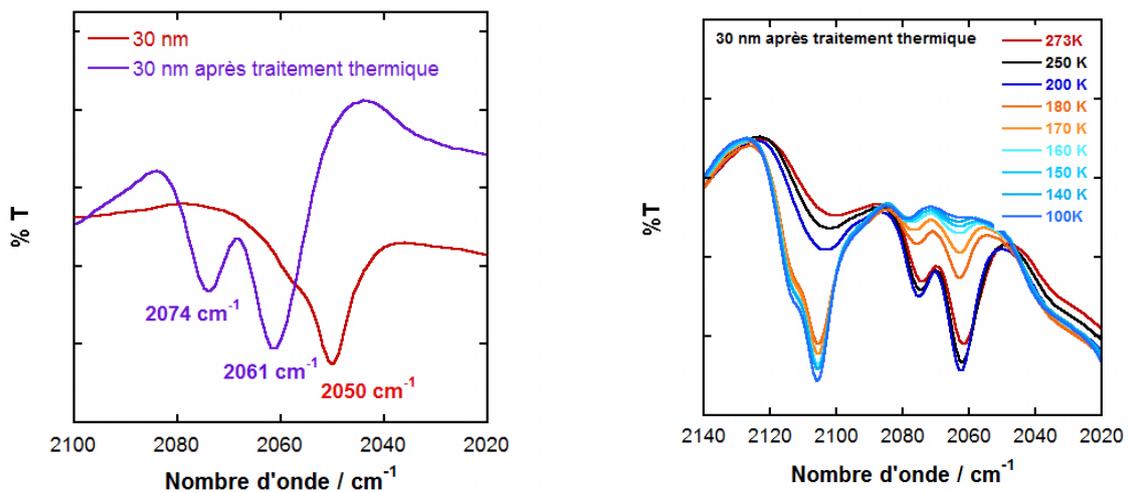


Figure 10 - Images TEM et dispersion en taille des particules initialement de 30 nm (PR-2) avant (a), après (b) traitement thermique et redispersion dans BuOH.

La figure 10 correspond aux clichés de microscopie électronique en transmission des particules de 30 nm (PR 2) traitées thermiquement. On constate que les particules conservent leur forme sphérique et leur taille. L'élargissement de la distribution des tailles (25 (3) nm avant et 29 (5) nm après le traitement thermique et la redispersion) est minime. Ces observations sont également vérifiées pour les particules de 16 nm (PR 3). La filtration après redispersion dans BuOH n'a pas donné de trace apparente de dépôt violet (taille de particule > 0.45 μm) mais ce n'est pas le cas des expériences menées avec les objets de ~ 100 nm (issus de PR-4 ou CI-2). Ceci montre que la durée, la température du mélange à redisperser doivent être réduits pour limiter l'évolution de taille de ces particules.

L'effet du traitement thermique et, par conséquent, la conversion de l'espèce cationique en espèce neutre est analysée par spectroscopie infrarouge. La superposition des spectres des solides chauffés ou non (figure 11a, particules de 30 nm, PR-2) montre clairement l'évolution attendue des bandes de vibration NC des groupes thiocyanates (bande simple à 2050 cm^{-1} , précurseur $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NCS})_2$ et bande double à 2061 cm^{-1} et 2074 cm^{-1} , produit $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$). Cette analyse est complétée par l'enregistrement du spectre de la pastille à température variable (de 100 à 273 K).



(a)

(b)

Figure 11 - Spectres infrarouge du nanocomposite (dispersion de particules de 30 nm (PR-2) dans le PEG pastillée dans KBr) avant et après chauffage à 180 °C (a). Dépendance en température du spectre correspondant au produit (b).

La superposition des spectres (figure 11b) met en évidence la diminution d'intensité des bandes NC_{NCS} dues à la forme HS présente à 273 K et l'augmentation d'intensité de celles de la forme BS (à 2105 et 2113 cm^{-1}) à basse température. Ce changement de fréquence d'environ 40 cm^{-1} provient de l'extension de rétrodonation $d\pi-p\pi$ vers le ligand qui est réduite dans la forme HS.²⁰ La signature de la transition de spin des particules de 30 nm est parfaitement visible entre les températures affichées de

180 et 200 K, valeurs légèrement décalées du fait de la thermalisation de l'échantillon dans le cryostat.

Les données de diffraction des rayons X des poudres (Figure 12, particules de 30 nm, PR-2) montrent des différences notables après le traitement thermique. Tout d'abord, la présence de pics de Bragg révèle le caractère cristallin des particules, comme observé avec la poudre polycristalline avant et après chauffage. Par ailleurs, le pic de Bragg situé à $2\theta = 9.67^\circ$ (marqueur de la phase $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$) disparaît alors que trois pics supplémentaires situés à 9.98° , 10.96° et 12.09° (marqueurs du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$) apparaissent. Ces pics de Bragg correspondent au polymorphe II (10.12° , 11.02° et 12.17°).

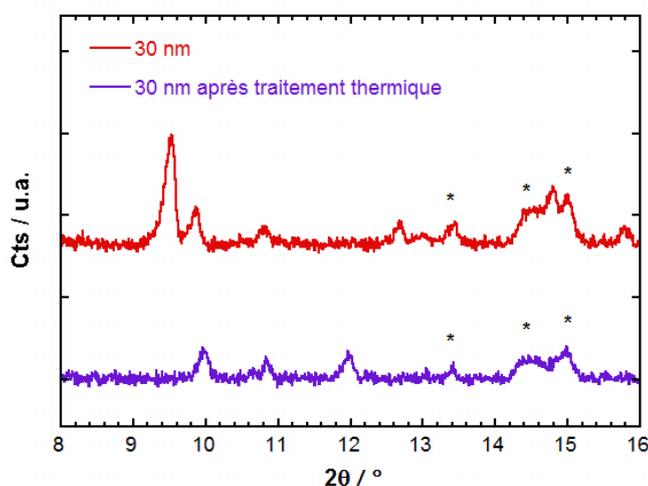


Figure 12 - Diffractogramme sur poudre de nanoparticules de 30 nm (PR-2) dispersées dans le PEG8000 avant et après chauffage. (*) Pics de Bragg attribué au PEG 8000.

La largeur des raies de diffraction peut être reliée à la taille des domaines cohérents à partir de la formule de Scherrer. La taille calculée des domaines est de l'ordre de grandeur du diamètre des particules qui sont par conséquent des nanocristaux.

Tableau 6 - Taille des domaines cristallins calculés à partir de la formule de Scherrer.

Particules <i>avant*</i> , après chauffage	Pic de Bragg ($2\theta / ^\circ$)	Taille des domaines (nm)
20 nm*(PR-3)	9.69	20
20 nm (PR-3)	12.10	20
30 nm* (PR-2)	9.65	24
30 nm (PR-2)	12.06	25

Le traitement thermique et chimique appliqué aux composites a permis de convertir des nanoparticules $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ en $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. Les objets les plus petits (20-30 nm) ont conservé leur forme et leur taille (tableau 6) ; ils sont monocristallins et le demeurent après traitement. L'étape de traitement chimique dans BuOH conduit par contre à l'évolution des particules de ~100 nm, ce qui montre qu'un travail d'optimisation avec éventuellement d'autres polymères que le PEG serait à réaliser.

Référence	Taille / forme initiale des particules	Taille / forme finale des particules
PR-2 (30 nm)	25 (3) nm Sphères	29 (5) nm Sphères
PR-3 (20 nm)	16 (2) nm Sphères	20 (4) nm Sphères
PR-4, CI-2 (110 -120 nm)	110 +/- 30 nm (CI-2) 120 +/- 30 nm (PR-4) Sphères	Evolution vers des microparticules

Tableau 7- Evolution de la taille et de la forme des particules au cours du traitement thermique.

1.4. Etude des propriétés de transition de spin des particules.

Pour cette étude des particules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, nous avons réalisé des mesures magnétiques et des mesures de spectrométries Raman et Mössbauer.

Du fait de la forte dilution des particules dans la matrice de PEG 8000 (5 % en masse), la mesure magnétique ne permet pas d'accéder directement au produit $\chi_M T$ du complexe de Fe(II) (χ_M = susceptibilité magnétique molaire) et à la fraction d'espèces dans l'état HS. Le traitement des données nécessite de faire des hypothèses qui doivent être justifiées par ailleurs.

La technique Raman est bien adaptée pour sonder l'état de spin et les changements vibrationnels associés des complexes. Elle s'applique à des échantillons sous forme de poudre comme le magnétisme et permet dans le cas des nanoparticules de s'affranchir de la matrice polymérique. Nous l'avons utilisé pour analyser la conversion de spin et vérifier nos hypothèses dans le traitement des données de magnétisme.

La spectrométrie Mössbauer est une technique de caractérisation puissante qui permet à la fois de vérifier le degré d'oxydation du fer dans les composés et de quantifier les espèces HS et HS. Comme cette méthode détecte le signal du ^{57}Fe peu abondant, une quantité de matière relativement importante

est nécessaire pour améliorer le signal et limiter les temps d'acquisition. Nous avons donc étudié les échantillons non dilués, le composé massif et les microparticules, qui servent de référence pour analyser des résultats.

A. Mesures Magnétiques.

Microparticules et composé massif non dilué

Les mesures décrites dans la référence 5 ont été reproduites avec les conditions fixées pour cette étude d'échantillons dilués ou non dans le PEG (cycles entre 250 et 100 K, vitesse de balayage de 1 K.min⁻¹). Le composé massif (composé obtenu par traitement thermique à partir du précurseur ionique), diamagnétique à basse température, présente une transition vers l'état HS à $T_{1/2} = 179$ K. La transition est très coopérative avec un cycle d'hystérésis très petit ($\Delta T < 0.1$ K). La valeur de $\chi_M T$ (250 K) = 3.10 cm³.K.mol⁻¹ est légèrement inférieure à celle observée pour d'autres préparations de Fe(phen)₂(NCS)₂ ($\chi_M T$ (250 K) = 3.35 cm³.K.mol⁻¹) ce qui suggère une fraction d'espèces BS (environ 10 %) qui peut provenir de la présence de précurseur [Fe(phen)₃](NCS)₂, ou d'un résidu BS de Fe(phen)₂(NCS)₂. Les différentes caractérisations (analyse élémentaire, infrarouge et diffraction des rayons X sur poudre) présentées dans l'annexe I n'ont pas montré de traces de précurseur. Il pourrait s'agir d'espèces Fe(phen)₂(NCS)₂ piégées dans l'état BS.

La transition relativement coopérative des microparticules de 1.4 μm (PR-5) est également incomplète à haute température. En effet la valeur de $\chi_M T$ à 250 K ($\chi_M T = 2.95$ cm³mol⁻¹K) correspond à environ 10-15 % de forme BS (calcul avec $\chi_M T(\text{HS}) = 3.35$ cm³mol⁻¹K, donnée issue de ref 5 et 12). Les résultats sont collectés dans le tableau 10, page 91.

Micro- et Nanoparticules dispersées dans le PEG 8000

Nous avons mesuré les poudres diluées (PEG) de particules de 1.4 μm (PR-5), 650 nm (PR-1), 30 nm (PR-2) et 20 nm (PR-3). Pour ces échantillons, la contribution diamagnétique de la matrice et la quantité de matière ne sont pas connues précisément. Les données brutes sont corrigées en ajustant la composante diamagnétique de façon à observer un plateau à basse température de χT . La population des espèces HS (n_{HS}) en fonction de la température (Fig. 13) est tracée en fixant pour tous les échantillons la valeur de n_{HS} à 250 K égale à celle déterminée pour le composé massif pur (n_{HS} (250 K) = 0.90). On suppose également dans un premier temps l'absence de résidus HS à basse température (n_{HS} (100 K) = 0). La quantification de ces résidus sera déterminée par la suite à l'aide de méthodes spectroscopiques (Raman, Infrarouge et Mössbauer) pour valider ou non ces hypothèses.

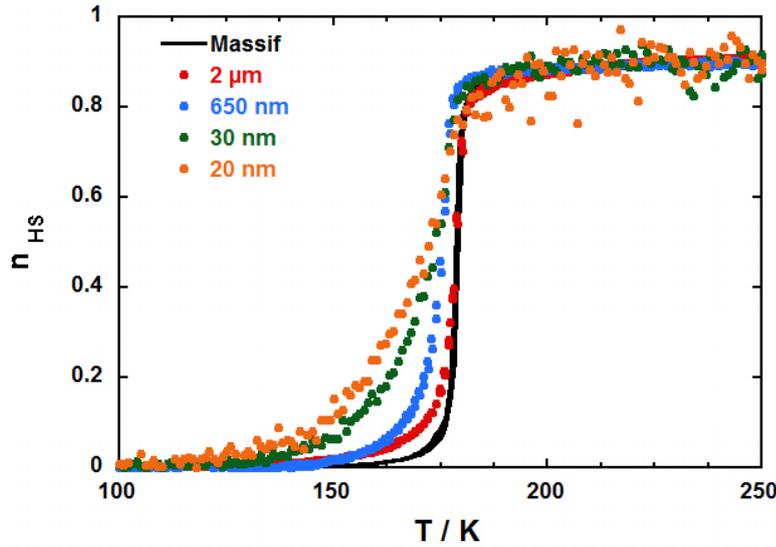


Figure 13 – (a) Courbes n_{HS} en fonction de la température pour une sélection de particules (20, 30, 650 nm, 1.6 μ m) dispersées dans le PEG et pour l'échantillon massif pur de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ($v = 1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Hypothèses : (i) pas de résidu HS à basse température ; (ii) résidu BS à 250 K = 10% , basé sur la valeur du $\chi_M T$ du composé massif ($3.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ au lieu de $3.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ d'après les ref. 3 et 5).

Nous observons des courbes de conversion de spin plus ou moins étalées et centrées à des températures inférieures à celle du composé de référence. Pour les particules prismatiques (2 μ m, 650 nm), la transition de spin est encore coopérative et le décalage de $T_{1/2}$ est de quelques degrés. Pour les nanoparticules sphériques préparées indirectement, la courbe de transition est beaucoup plus graduelle et décalée vers les basses températures. Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des transitions observées pour les différentes particules :

Taille	$T_{1/2}$ (K)	$T_{\text{début}}$ (K)	T_{fin} (K)	$T_{\text{début}} - T_{\text{fin}}$ (K)
Bulk	179	162	190	28
2 μ m (PR5)	179	150	200	50
650 nm (PR1)	175	145	200	55
30 nm (PR2)	172	120	200	80
20 nm (PR3)	168	110	200	90

Tableau 8 - Caractéristiques des transitions observées pour les différentes particules. (*) La valeur de $\chi_M T$ à 250 K est ici fixée à $3.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

B. Mesures par spectrométrie Raman.

Composé massif non dilué

Les spectres Raman du composé massif $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ enregistrés à température variable sont donnés dans la figure 14.

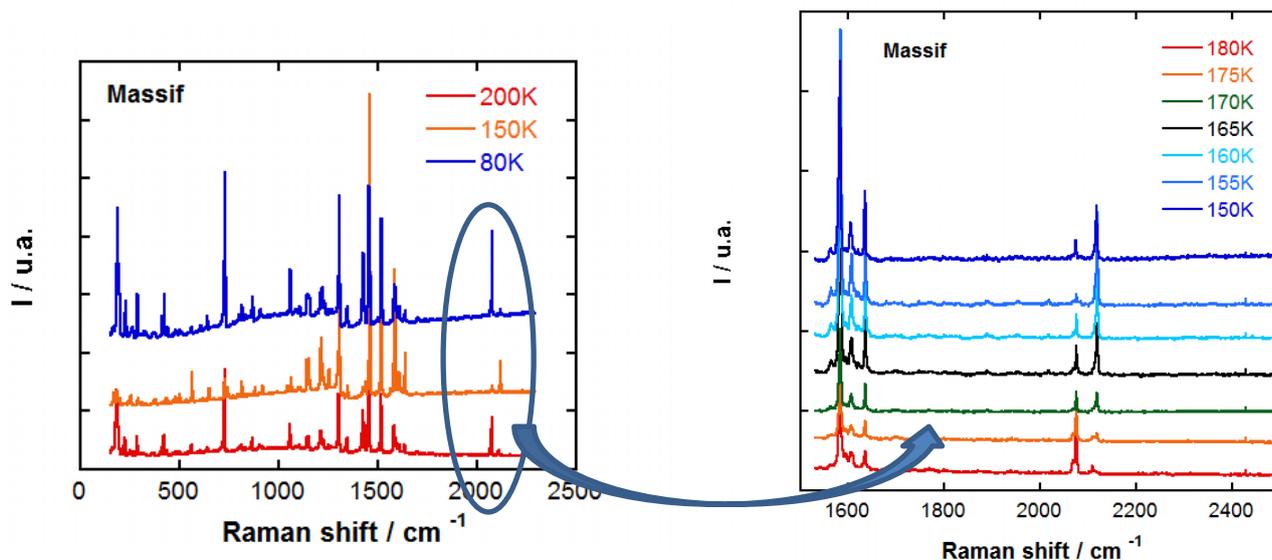


Figure 14 – Spectre Raman du composé à l'état massif en fonction de la température. A droite, zoom dans la gamme située entre 1500 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} .

Ces spectres montrent d'importantes variations en fonction de la température dans la région $100 - 500\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux modes d'allongement des liaisons Fe-N ainsi que dans la région $2050 - 2100\text{ cm}^{-1}$ où se trouvent les modes de vibrations des liaisons NC_{NCS} .

Fe(phen) ₂ (NCS) ₂ Littérature ²¹		Fe(phen) ₂ (NCS) ₂ (Bulk) Expérimentale		[Fe(phen) ₃](NCS) ₂ (Figure A4, Annexe I)
HS (300 K)	BS (100 K)	HS (200 K)	BS (150 K)	300 K
2070 (νNC _{NCS})	2114	2074	2119	2053 (faible)
188		181	(185)	157
224 (νFe-N _{phen})		224		208
	251	(251)	255	
262(νFe-N _{NCS})		261		
285		286		
	300		301	301
	312		315	316
	367 (νFe-N _{phen})		370	371
	377 (νFe-N _{phen})		380	
408		407		
422		420		
	431		435	
	459		441	441
	469		465	466
	477		480	
	494		498	499

Tableau 9 - Fréquences observées à basse et haute température pour le composé Fe(phen)₂(NCS)₂ (Bulk) comparé à la littérature et au spectre Raman du composé Fe(phen)₃(NCS)₂.H₂O.

Les bandes de vibration (Tableau 8) relevées pour Fe(phen)₂(NCS)₂ et son précurseur (annexe I, figure A4) sont conformes à celles reportées dans la littérature.²¹⁻²³ Comme cela est noté plus haut, le fort déplacement ($\Delta\delta \approx 45 \text{ cm}^{-1}$) des bandes situées à 2119 cm^{-1} et à 2074 cm^{-1} correspondant aux modes d'élongation des liaisons NC_{NCS} permet d'identifier l'état de spin de Fe(phen)₂(NCS)₂. On relève également les bandes à 281, 420, 727 et 1426 cm^{-1} . L'examen du spectre enregistré à 200 K montre quelques pics très peu intenses à 251 et à 2119 cm^{-1} qui suggèrent une petite quantité résiduelle de composé BS, résultat qui est en accord avec les données de magnétisme et de Mössbauer, Le précurseur ionique présente très peu de bandes spécifiques ; ces bandes (à l'exception d'un épaulement vers 2053 cm^{-1}) ne sont pas clairement détectées ici.

Micro- et Nanoparticules diluées dans le PEG 8000

La Figure 15 montre une expansion des spectres Raman des particules enregistrés entre 200 et 140 K. Comme précédemment, on note la variation d'intensité relative des pics NC_{NCS} caractéristique de la transition thermo-induite. Autre point remarquable, on observe pour tous les échantillons, y compris pour le matériau massif pur (effet plus faible) une inversion dans l'évolution des intensités des pics NC_{NCS} au cours du refroidissement. En effet, lorsque la température diminue, le pic à 2074 cm^{-1} (forme HS) diminue et celui à 2119 cm^{-1} (BS) augmente. Aux alentours de $T = 150\text{ K}$, l'intensité du premier pic HS augmente de nouveau au détriment du second (BS). Ce phénomène peut être attribué à la photo-excitation $BS \rightarrow HS$ du composé. Il intervient sous l'effet du faisceau laser Raman ($\lambda = 632.8\text{ nm}$) en-deçà d'une certaine température.

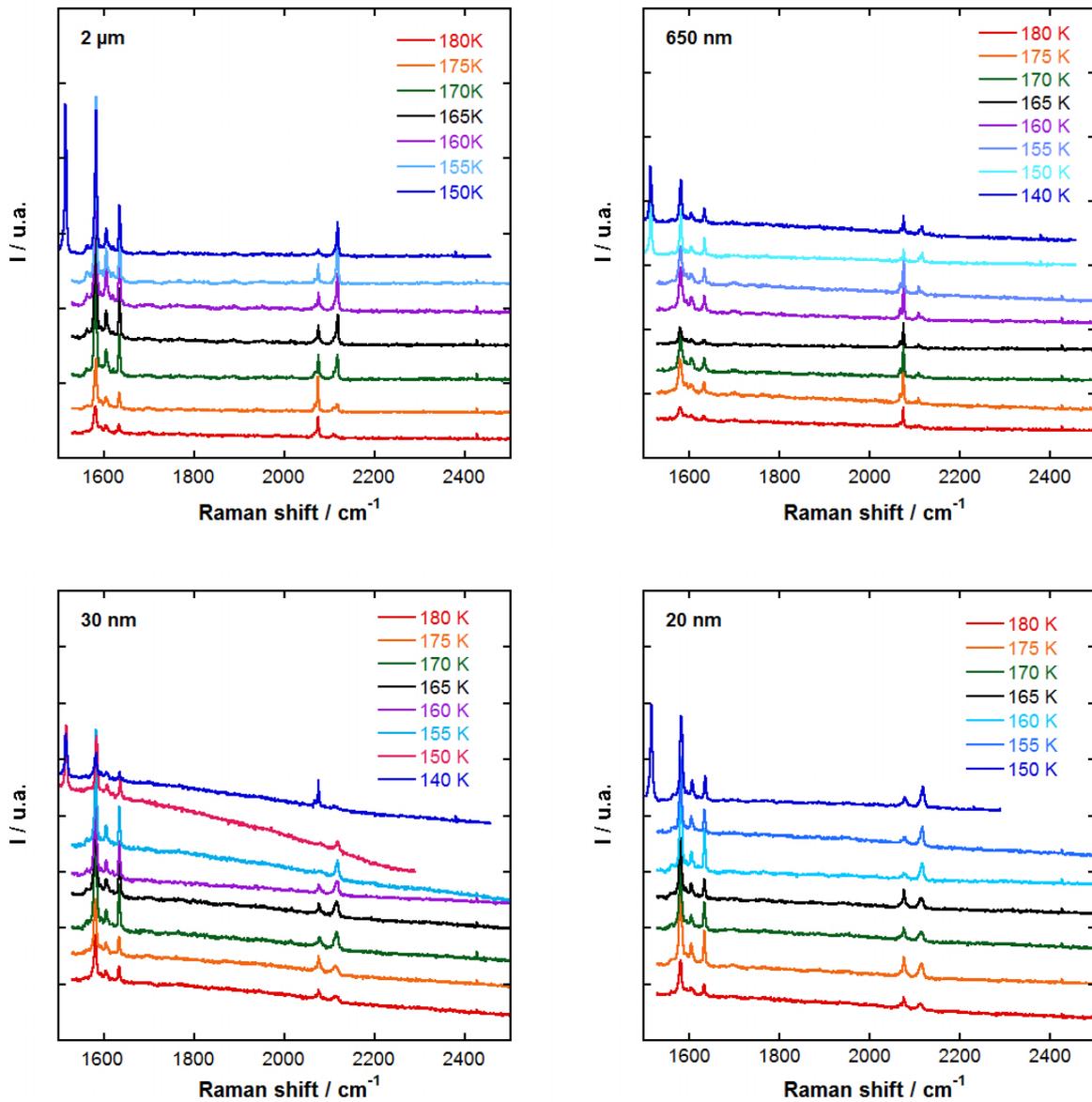
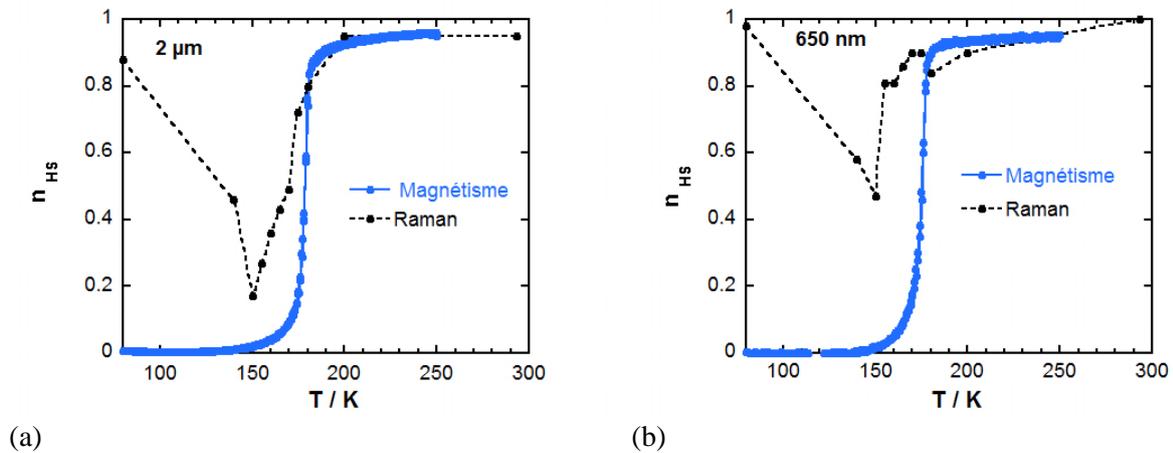


Figure 15 - Spectres Raman en fonction de la température pour les particules de 2 μm, 650 nm, 30 nm, 20 nm.

En calculant les intensités relatives des pics situés à 2119 (BS) et 2074 (HS) cm^{-1} , attribuées à $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, nous pouvons estimer la fraction haut spin pour chaque température. La comparaison des données Raman avec les mesures magnétiques s'appuie sur l'évaluation de la fraction HS à haute température pour les différents échantillons. Ces données sont consignées dans le Tableau 10 et la figure 16 représente la superposition des courbes de transition déterminées par mesure magnétique et Raman.

Echantillon	Raman $A^{2074}/(A^{2074}+A^{2119})$	Raman $A^{2074}/(A^{2074}+A^{2119})$	Infrarouge $(A^{\text{HS}}/A^{\text{HS}}+A^{\text{BS}})$	$\chi_{\text{M}}T$ $\chi_{\text{M}}T / 3.35$	Mössbauer $A_{\text{HS}}/(A_{\text{HS}}+A_{\text{BS}}) =$
Température	300 K	200 K	100 K	250 K	300 K
Massif pur	0.95	0.85	-	0.90	0.95
2 μm pur 2 μm dilué	0.95	0.95	-	0.85	0.90 -
650 nm dilué	1	0.90	-	-	-
30 nm dilué	0.95	0.58	0.01	-	-
20 nm dilué	0.95	0.60	0.004	-	-

Tableau 10 - Fraction HS extraite à partir des mesures magnétiques, Raman et Mössbauer.



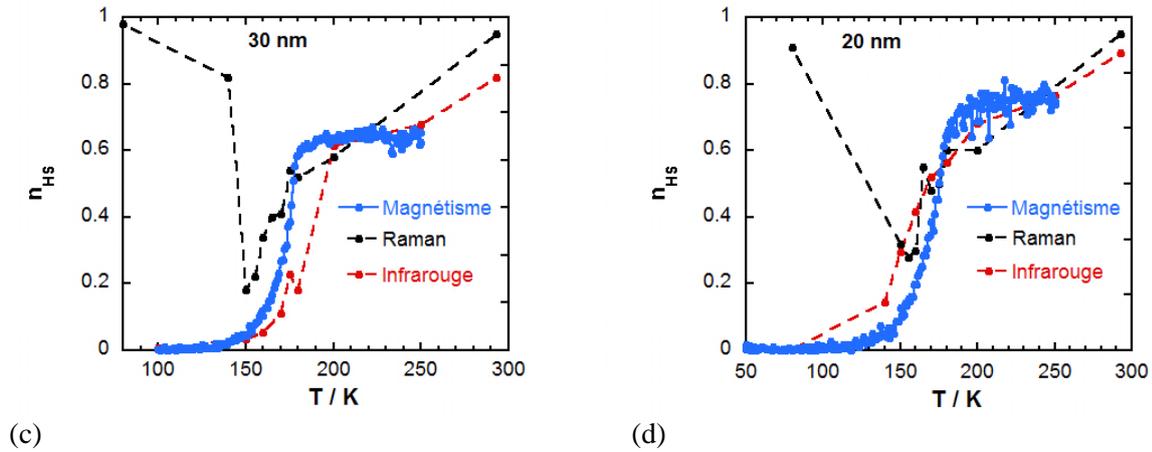


Figure 16 - Courbe de transition extraite à partir des mesures Raman et des mesures magnétiques pour les particules dispersées dans le PEG de 2 μm (a), 650 nm (b), 30 nm (c) et 20 nm (d). Ces courbes sont comparées à celles des expériences infrarouge en température menées dans le cas des particules de 30 nm (c, pastille KBr) et des particules de 20 nm (d, thermalisation effectuée avec un cryostat Linkam).

Nous pouvons observer une cohérence, entre les mesures magnétiques et Raman, à haute température et en partie dans la zone de transition. Nous obtenons à partir des données Raman pour les particules de 2 microns, un résidu BS à 200 K compris entre 5 et 10%, valeur confirmée ci-dessous par les mesures Mössbauer. Cet ordre de grandeur est retrouvé pour le matériau massif.

Le phénomène de photo-excitation $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ se produit pour toutes les particules vers 150 K ; il est très quantitatif. Ceci ne nous a pas permis d'analyser à basse température la présence éventuelle de résidu haut spin pour les nanoparticules. Par conséquent, les mesures Raman et magnétiques ont été comparées à la fraction HS extraite des spectres infrarouge (pics NC_{NCS}) à température variable enregistrés dans le cas des particules de 20 et 30 nm (voir Fig. 11b particules de 30 nm, Fig. A12 annexe I particules de 20 nm). Ces données IR montrent en particulier que la transition est complète aux basses températures. Les écarts observés dans la figure 16c entre IR et Raman sont attribuables à un effet de pastillage dû à la dispersion des particules dans le KBr et à une thermalisation de l'échantillon différente par rapport à la mesure Fig. 16d, effectuée directement sur l'échantillon sans dispersion dans le KBr.

Les courbes de transition issues des mesures magnétiques ont été re-calibrées en tenant compte de la présence de ces résidus HS et BS quantifiées à partir des données spectroscopiques. Il apparaît que la transition est complète à basse température tandis qu'un résidu de 5-10 % d'espèces BS est observé à haute température.

C. Mesures par spectrométrie Mössbauer.

Nous avons sélectionné les échantillons dont les préparations étaient les plus quantitatives : le matériau massif (issu du traitement thermique à partir de la poudre du précurseur cationique $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$) et les particules de $2 \mu\text{m}$ (PR-5) sous forme non dispersée dans le PEG. Les spectres Mössbauer enregistrés à 80 et à 300 K sont présentés dans la figure 17 et les données correspondantes sont rassemblées dans le tableau 11.

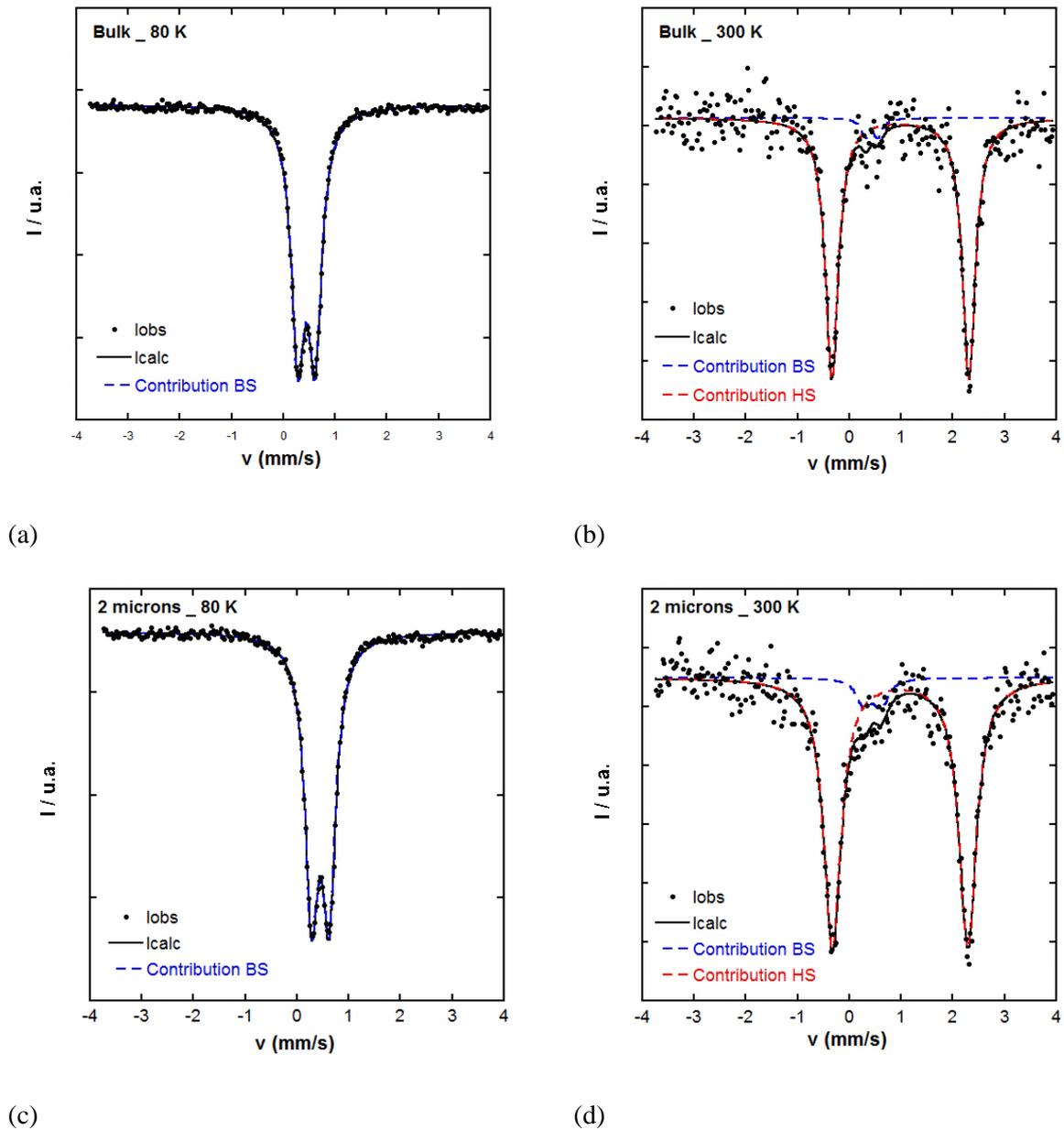


Figure 17 - Spectres Mössbauer du composé massif à 80 (a) et à 300 K (b) ; des microparticules de $2 \mu\text{m}$ (PR-5) à 80 (c) et 300 K (d).

Le spectre du composé massif à 80K (Fig. 17, a) montre un doublet unique avec un shift isomérique $\delta_{IS} = 0.44 \text{ mm.s}^{-1}$ et un écart quadripolaire $\Delta E_Q = 0.33 \text{ mm.s}^{-1}$. Ces paramètres sont typiques d'un Fe(II) BS et proches de ceux publiés pour $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$.²⁴ A 300 K, on observe un signal majoritaire avec des paramètres $\delta_{IS} = 0.98 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\Delta E_Q = 2.65 \text{ mm.s}^{-1}$ attribuables à $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ HS comme attendu à haute température (voir tableau 9).²⁴ Un signal supplémentaire provenant d'un ion Fe(II) BS est détecté. D'après les valeurs des paramètres δ_{IS} et ΔE_Q et les aires relatives, ce résultat justifie parfaitement la présence de 5-10 % de complexe à l'état BS (voir Tableau 9).

Concernant les particules de $2 \mu\text{m}$ (figure 17c), seul le doublet correspondant au Fe(II) BS ($\delta_{IS}^{\text{BS}} = 0.45 \text{ mm.s}^{-1}$, $\Delta E_Q^{\text{BS}} = 0.33 \text{ mm.s}^{-1}$) est détecté à 80 K. La transition est donc complète à basse température. Comme pour le composé massif, le spectre enregistré à 300 K montre un doublet intense ($\delta_{IS}^{\text{HS}} = 0.98 \text{ mm.s}^{-1}$, $\Delta E_Q^{\text{HS}} = 2.61 \text{ mm.s}^{-1}$) typique du Fe(II) HS et un doublet de faible intensité (environ 10%) associé à des espèces Fe(II) BS.

Composé	T (K)	δ_{IS} (mm.s ⁻¹)	ΔE_Q (mm.s ⁻¹)	Γ	HS %
Microparticules, 2 μm	80	0.449 (2)	0.335 (3)	0.156 (3)	0
	300	0.45*	0.33*	0.16*	7
		0.98	2.62(2)	0.20(2)	93
massif	80	0.444 (2)	0.329 (3)	0.153 (3)	0
		0.44 (13)	0.23 (21)	0.1 (2)	4
		0.98 (1)	2.65 (2)	0.15*	96
	300	0.98 (1)	2.65 (2)	0.15 (2)	100
Littérature ²⁴	77	+0.37	0.34		100
	293	+0.98	2.67		0

Tableau 11 – Température, déplacement isomérique δ_{IS} , écart quadripolaire ΔE_Q , largeur de raie et population HS relevés pour les échantillons de $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ à l'état massif et sous forme de microparticules.

Ces mesures Mössbauer sont en accord avec les mesures précédentes et permettent de conclure que le processus, étudié ici dans le matériau massif et les particules de $2 \mu\text{m}$, est complet à basse température et quasi complet à haute température (entre 5 et 10% d'espèces BS résiduelles selon le matériau).

1.5. Résultats et Discussion

La synthèse chimique de complexes de Fe(II) s'effectue généralement sous atmosphère contrôlée pour éviter toute oxydation du Fe(II) en Fe(III). Or, la préparation des particules s'effectue solution en présence de dioxygène ou de traces d'eau. Cette synthèse met en jeu une réaction entre les complexes $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ à transition de spin et $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ diamagnétique qui peuvent coexister dans le produit si la réaction n'est pas tout à fait complète. Une question qui se pose est : quel est l'état redox du fer au cours de la préparation des particules ? Par ailleurs, nous avons décelé en particulier à l'aide de mesures magnétiques et Mössbauer la présence d'environ 10 % d'espèces Fe(II) BS dans les échantillons massif et de microparticules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. Quelle est la nature chimique des résidus observés lors des mesures ?

Nous avons observé par DLS que le précurseur diamagnétique en solution dans le méthanol reste stable si l'on ajoute un excès de ligand. La RMN du proton a montré des pics bien résolus dans la zone où sont observés les signaux du ligand diamagnétique et ces pics ne changent pas dans le temps. Ceci suggère que le composé diamagnétique est relativement stable vis à vis de l'oxydation en solution. L'extraction d'une molécule de phénanthroline dans l'anti-solvant (BuOH) conduit à la précipitation de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ qui est isolé par filtration ou centrifugation. Les analyses effectuées sur la poudre de microparticules (analyse chimique, IR et diffraction des RX sur poudre) confirment sa pureté. Par contre il est possible que le filtrat contienne des résidus solubles de Fe(II) et Fe(III), par exemple le précurseur $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ non converti en $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ou des systèmes polynucléaires ioniques de Fe(III).²⁵

Sur le plan de la chimie rédox, on note que dans la littérature,²⁶ il est montré par des mesures Mössbauer qu'en solution NCS peut jouer le rôle de réducteur et conduire à la réduction du Fe(III) en Fe(II). Cet argument peut justifier le fait que nos données Mössbauer, collectées avec les microparticules formées en solution, ne révèlent pas de signaux attribuables à des ions Fe(III) (par ex. $\delta_{\text{IS}} = 0.50$ (0.03), $\Delta E_{\text{Q}} = 1.43$ (0.04) mms^{-1} pour $\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{O}(\text{NCS})_2$ ou $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_3$, non caractérisé structuralement et trouvé dans l'état $S = 5/2$).²⁶

L'hypothèse d'une conversion incomplète conduisant à la présence résiduelle de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ dans la poudre de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ pourrait expliquer la détection d'un résidu de Fe(II) BS mais les analyses chimiques, spectroscopiques et de diffraction des RX ne justifient pas une teneur de l'ordre de 10 %. Par contre, les clichés de microscopie optique du composé massif et des microparticules montrent que des cristallites rouges sont présents à l'état de traces (Figure 18). Nous pouvons conclure que les résidus BS proviennent d'une fraction de composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ piégé dans cet état.

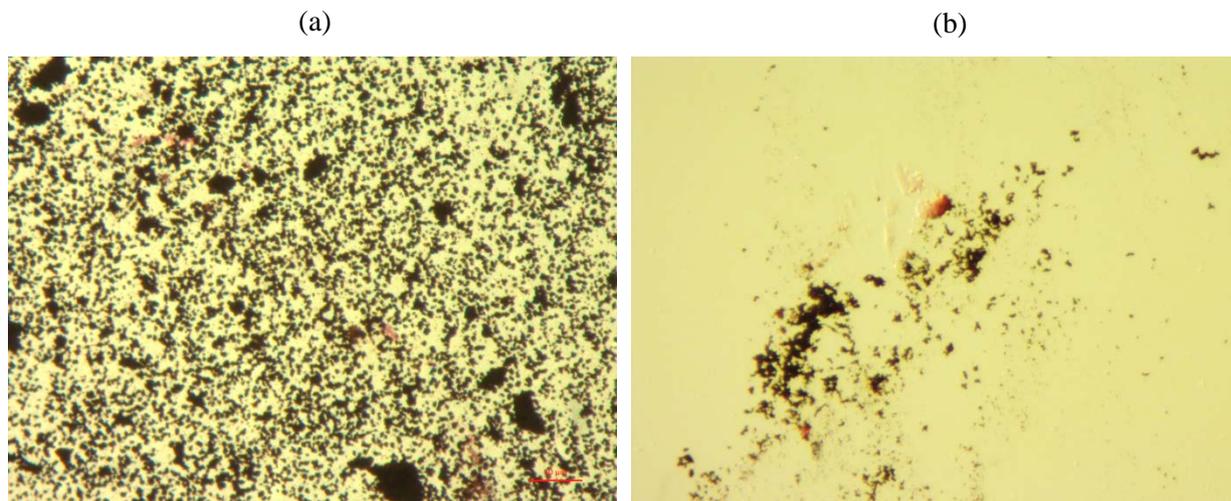


Figure 18 - Clichés obtenus par microscopie optique de la poudre traitée thermiquement (bulk) (a) et des microparticules de 2 μm du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (b).

2. Elaboration de microparticules de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$.

Les résultats de la première partie ont été appliqués à la préparation de microparticules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ dont la conversion de spin intervient à 231.26 K.¹⁴ Le but est de vérifier la méthode pour un second exemple et de comparer les propriétés de transition de spin des deux prototypes $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2$ sous forme de microparticules avec en particulier, les effets d'environnement.

La synthèse utilise le précurseur ionique $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2$. Elle est réalisée sans ajout de ligand et à chaud dans le mélange MeOH/BuOH ($T=100\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 1 h) pour favoriser la précipitation des particules de la forme neutre (tableau 12). Elle est décrite en détail dans l'annexe II ainsi que la synthèse et caractérisation de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2$ et de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ à l'état massif, ce dernier étant formé par chauffage du précurseur à $160\text{ }^\circ\text{C}$.

Référence	Solvant	Excès de ligand	Antisolvant	t agitation (minutes, vitesse)	T ($^\circ\text{C}$)	Polymère	Taille / forme des particules
2 μm	1 mL MeOH	-	20 mL BuOH	60 min 950 rpm	100	-	Prismes 1.8 (0.7) μm^2 x 370 (190) nm

Tableau 12 - Conditions expérimentales concernant l'élaboration des particules de 2 μm .

Les clichés de microscopie électronique en transmission de la poudre violette (Figure 19) montrent des particules prismatiques, de taille et de forme comparables à celles de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ($1.8(0.7) \times 1.8(0.7) \times 0.370(0.190) \mu\text{m}^3$ et $1.6(0.4) \times 1.6(0.4) \times 0.350(0.150) \mu\text{m}^3$ respectivement) mais avec une dispersion en taille, calculée sur une centaine d'objets, élargie. Cet écart peut s'expliquer par le fait que la température et le temps d'agitation nécessaires pour extraire une molécule de ligand sont plus élevés pour $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ ($T = 100^\circ\text{C}$, 60 min, à comparer à $T = 80^\circ\text{C}$, 30 min pour $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$).

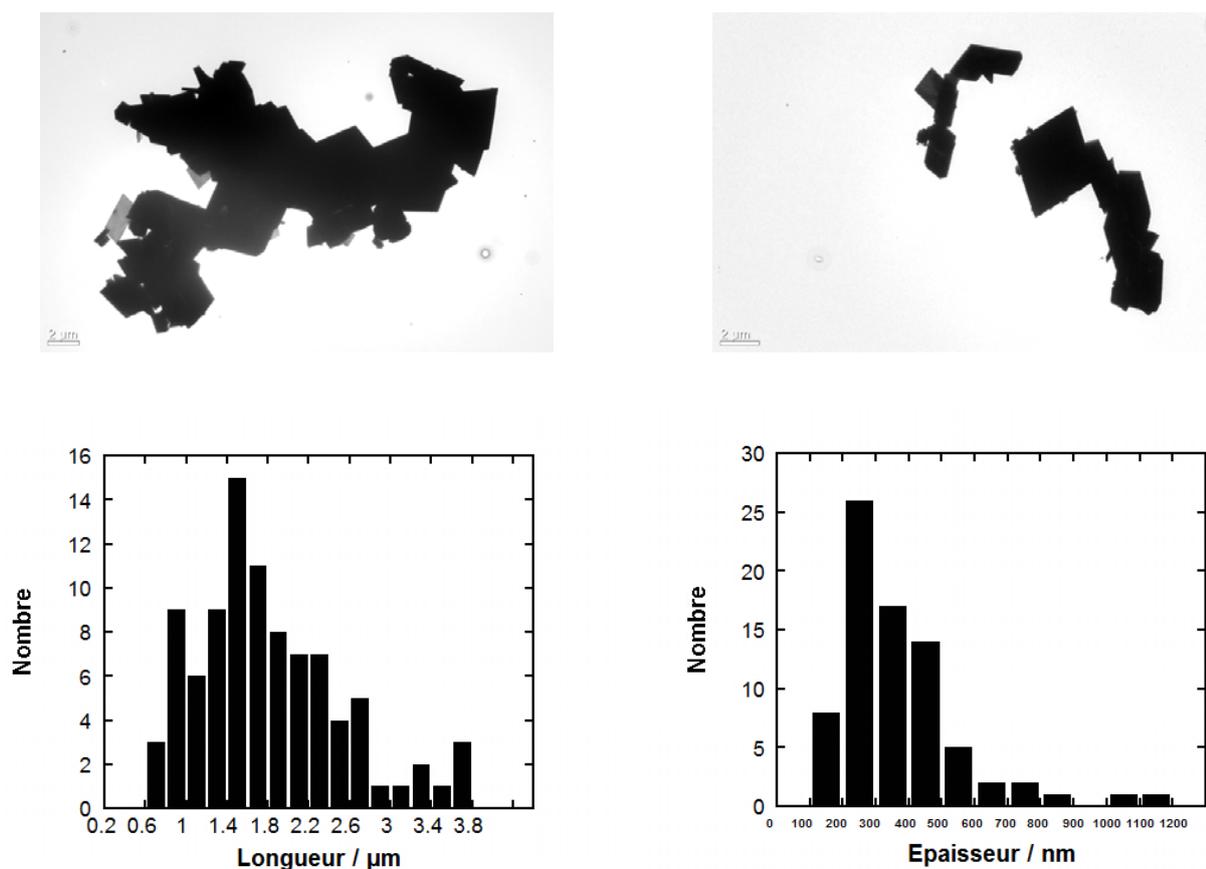


Figure 19 - Clichés TEM et dispersion en taille des microparticules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$.

L'analyse des données infrarouge à 293 K (Figure 20) confirme la nature chimique des microparticules puisque le spectre se différencie de celui du précurseur ionique (par exemple aux basses fréquences) et présente les marqueurs associés à la coordination de NCSe^- au $\text{Fe}(\text{II})$. Les fréquences NC_{NCSe} sont identifiées à 2059 cm^{-1} (contre-ion) ou à 2061 et à 2072 cm^{-1} (ligand lié par N au $\text{Fe}(\text{II})$ HS, en position cis). La fréquence de 2100 cm^{-1} relevée dans le spectre de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ correspond au groupe NC de la forme BS qui d'après nos mesures magnétiques est présente à la température ambiante. Ces données sont conformes à la littérature.^{14, 27} Comme

précédemment, la diminution d'intensité des bandes de la phénanthroline (1420 cm^{-1} , 848 cm^{-1} et 723 cm^{-1}) est en accord avec la réaction d'extraction conduisant à la forme neutre.

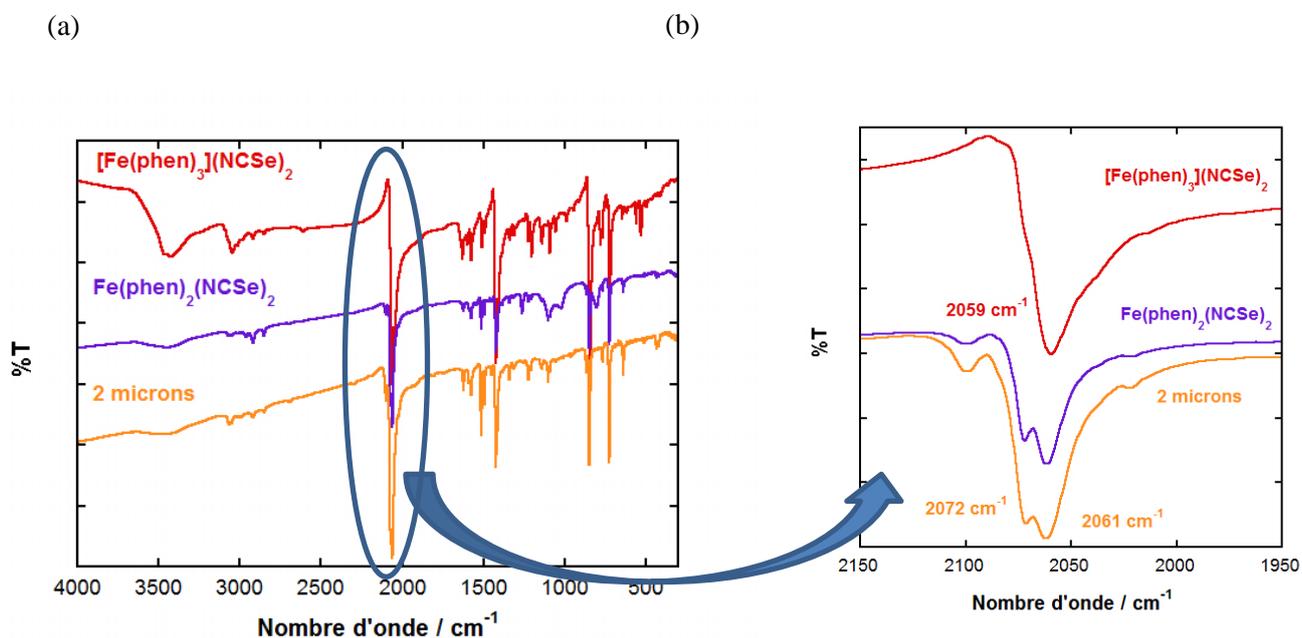


Figure 20 – (a) Spectre infrarouge des microparticules comparé aux spectres du précurseur $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2$ et de la référence $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ obtenue par sublimation. (b) Expansion du spectre dans la région 2150-1950 cm^{-1} .

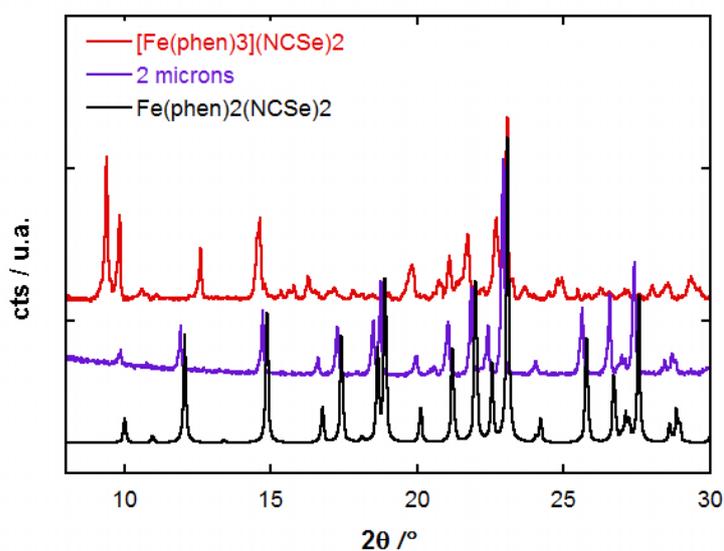


Figure 21 - Diffractogrammes de rayons X collectés sur des poudres de microparticules de 2 μm , du précurseur $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2$ et du composé massif $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$.

Dans la Figure 21 sont comparés les diffractogrammes des particules, du précurseur et le diagramme de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ simulé d'après les données de la littérature. Les particules sont cristallines et la phase cristallographique correspond à celle décrite dans la littérature.²⁷ La correspondance des diffractogrammes suggère l'absence du précurseur, ce qui est un argument en faveur d'une conversion totale vers $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$.

La figure 22 montre la variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température enregistrée pour les particules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ à température décroissante et croissante. Les courbes magnétiques montrent une transition relativement coopérative centrée à $T_{1/2} = 236$ K sans ouverture de cycle d'hystérésis. D'après la valeur atteinte à 350 K, la transition n'est pas tout à fait complète à ($\chi_M T = 3.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à comparer à la valeur de $\sim 3.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ dans l'état HS). La valeur de $\chi_M T$ à basse température n'est pas nulle, ce qui indique des traces d'espèces haut spin (environ 3 %).

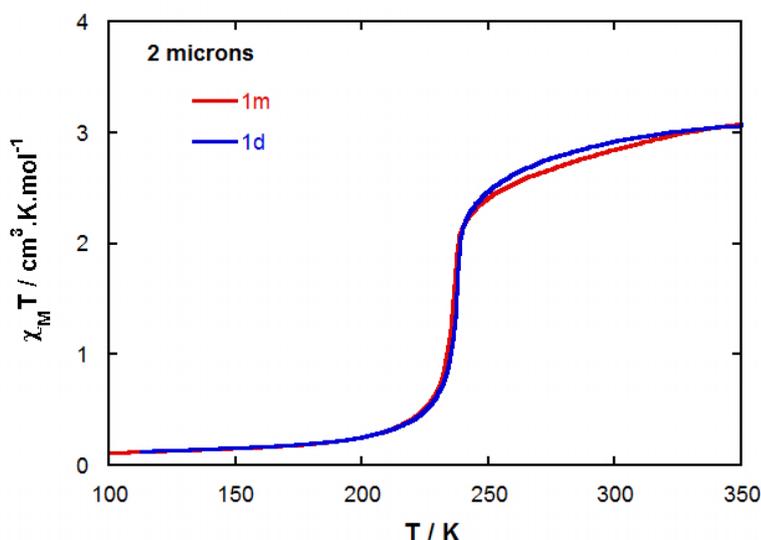


Figure 22 – Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour les microparticules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ ($v = 1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$).

En conclusion, des particules de l'analogue $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ ont été élaborées en utilisant le même procédé indirect impliquant le précurseur cationique diamagnétique $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2$.

Les microcristaux sont de taille et de forme comparable à ceux de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ obtenus par précipitation spontanée (CI-1 ou PR-5) et présentent une transition relativement coopérative centrée à 234 K, sans hystérésis et qui évolue progressivement jusqu'à la température ambiante. Ces particules seront exploitées dans le chapitre VI de ce manuscrit.

3. Particules de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$.

Dans cette partie, nous avons développé la synthèse de particules de complexes ioniques de Fe(III) de formule générale $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$ (où $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), (figure 23) selon la méthode de précipitation rapide mise au point pour l'un d'eux ($\text{R} = \text{Et}$) au laboratoire.^{5, 8}

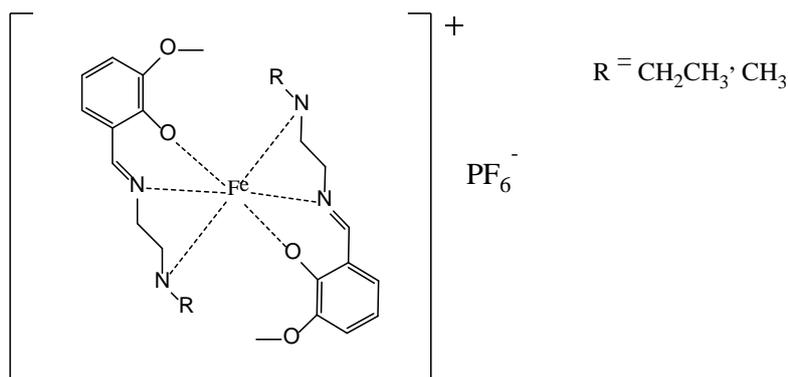


Figure 23 - Représentation des composés $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$.

Ces complexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$ formés avec des ligands tridentes $[\text{N}_2\text{O}]$ présentent soit une transition de spin coopérative du premier ordre centrée à 162 K (figure 24a, $\text{R} = \text{Et}$), soit une conversion graduelle au-dessus de la température ambiante ($T_{1/2} = 340 \text{ K}$) (figure 24b, $\text{R} = \text{Me}$).

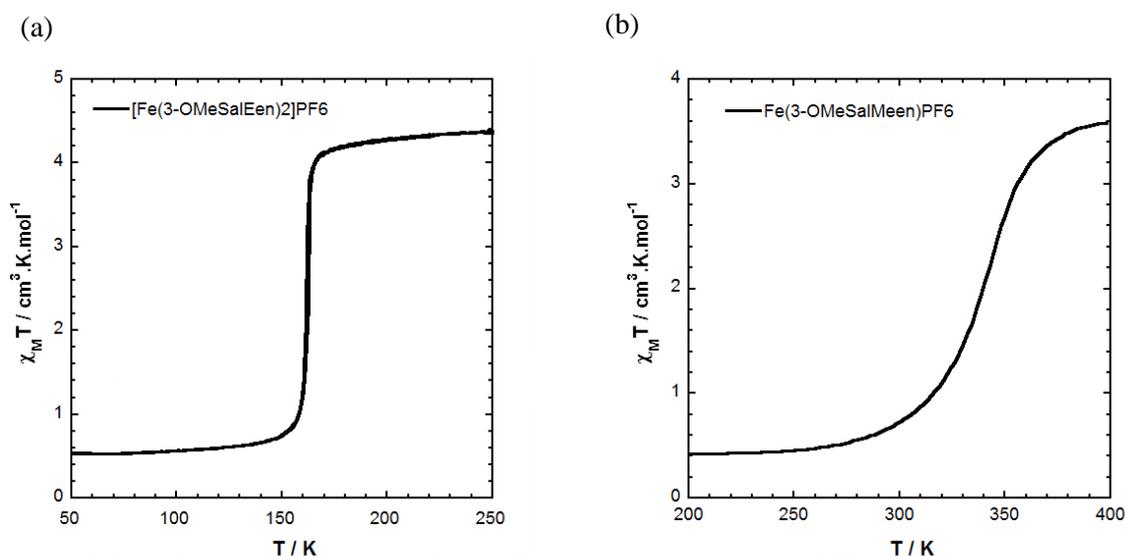


Figure 24 - Comportement magnétique des composés $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ ($T_{1/2} = 162 \text{ K}$) (a), $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalMeen})_2]\text{PF}_6$ ($T_{1/2} = 340 \text{ K}$) (b) ($v = 1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$).

3.1. Elaboration de particules du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$.

Les particules de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ ont été obtenues jusqu'à présent par précipitation rapide en présence ou non du PEG (polyéthylène glycol), polymère organique jouant le rôle de confinant. Les plus petites tailles étant $950 \times 270 \times 35 \text{ nm}^3$ et 18 nm, nous allons chercher des conditions pour isoler des objets de taille intermédiaire pour l'étude optique ultra-rapide. Plusieurs paramètres expérimentaux sont modulables pour la synthèse: le couple solvant/antisolvant, les volumes, la température du milieu et la nature du polymère utilisé.

La synthèse est réalisée à partir de 10 mg de poudre polycristalline solubilisée dans un faible volume de solvant (acétonitrile ou acétone pour des préparations à très basse température). Cette solution est ensuite ajoutée à un large volume de 1-butanol maintenu à une température T, sous vive agitation dans le but de former rapidement un grand nombre de nucléi de petites tailles. L'étape de croissance des particules s'effectue en présence éventuellement de polyvinylpyrrolidone (PVP) ou polyéthylène glycol (PEG). Les particules sont isolées par centrifugation à l'issue du temps d'agitation, ou après précipitation du polymère. Les poudres sont ensuite lavées avec du pentane puis caractérisées (Annexe III). Dans le tableau 1 sont rassemblés les conditions expérimentales et les tailles de particules correspondantes:

Référence	Solvant	Antisolvant	t agitation (minutes)	T (°C)	Polymère	Taille / forme des particules
10 microns (a)	0.5 mL ACN	20 mL BuOH	15min	40	-	Aiguilles 7 (2.5) μm x 790 (200) nm x 220 (60) nm
3 microns	0.5 mL ACN	20 mL BuOH	15min	0	-	Aiguilles 3.5 (1.2) μm x 350 (80) nm x 125 (20) nm
1 micron (b)	1 mL acétone	20 mL BuOH	15 min	-40	-	Plaquettes 900 (230) nm x 285 (65) nm x 64 (18) nm
500 nm (c)	1mL Acétone	20 mL BuOH	15min	-60	-	plaquettes 458 (140) nm x 200 (50) nm x 34 (7) nm
80 nm@PVP (d)	0.5 mL ACN	20 mL BuOH	15min	40	200 mg PVP	Sphères 72(10) nm

Tableau 13 – Synthèses de particules de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ avec dans la partie grisée les résultats obtenus dans ce travail.

Ce tableau 13 et les clichés TEM (figure 25) montrent la grande diversité de taille (de 8 μm jusqu'à ~ 20 nm) et de forme (aiguille, plaquette, sphère) accessible via le contrôle des paramètres de synthèse. On constate qu'en l'absence de polymère, la réduction de température (40 à -60 $^{\circ}\text{C}$) permet de réduire les tailles (gamme du 8 – 0.5 μm). Malgré une température élevée de réaction (40 $^{\circ}\text{C}$), l'introduction de PVP est extrêmement efficace pour réduire la taille de ~ 8000 à 80 nm. Cette sélection de particules sera étudiée par la suite.

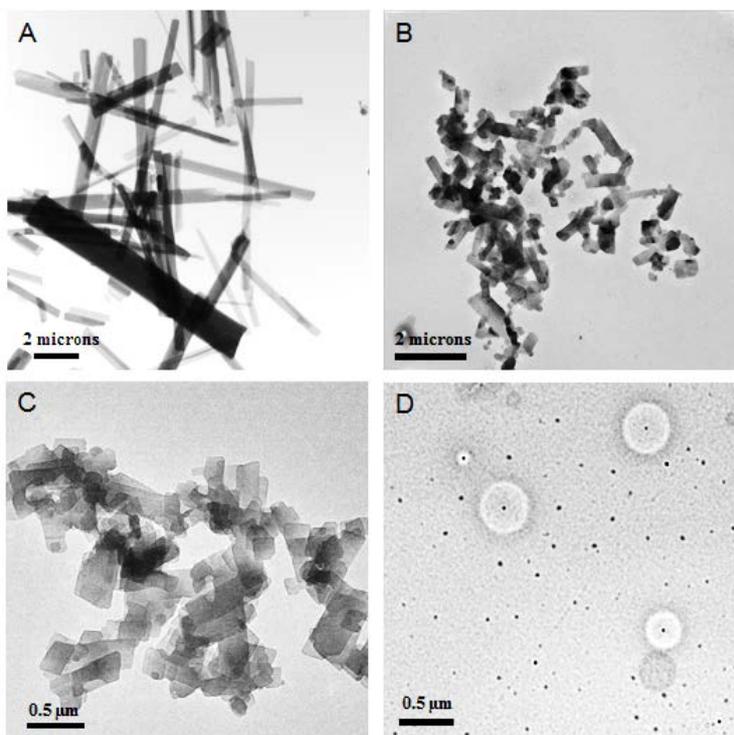


Figure 25 - Images TEM des particules de (a) 10 microns, (b) 1 micron, (c) 500 nm, (d) 80 nm.

Dans la Figure 26, les spectres infrarouge des particules isolées sans dispersant sont superposables au spectre de référence de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$. On retrouve ainsi les bandes de vibration du composé massif, notamment les bandes situées à 3279 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux modes de vibration des liaisons N-H et C = N (base de Schiff) ainsi que les différents modes de vibration spécifiques à l'anion PF_6^- (voir partie expérimentale, tableaux 1 et 2, annexe III).

Concernant les particules de 80 nm dispersées dans le PVP (courbe verte sur la figure 26), celui-ci absorbe fortement entre 4000 et 300 cm^{-1} . Cependant, on peut voir quelques bandes du composé situées à 1555 et 558 cm^{-1} et qui correspondent respectivement à la vibration des liaisons C = C aromatiques et à un mode de vibration de PF_6^- .

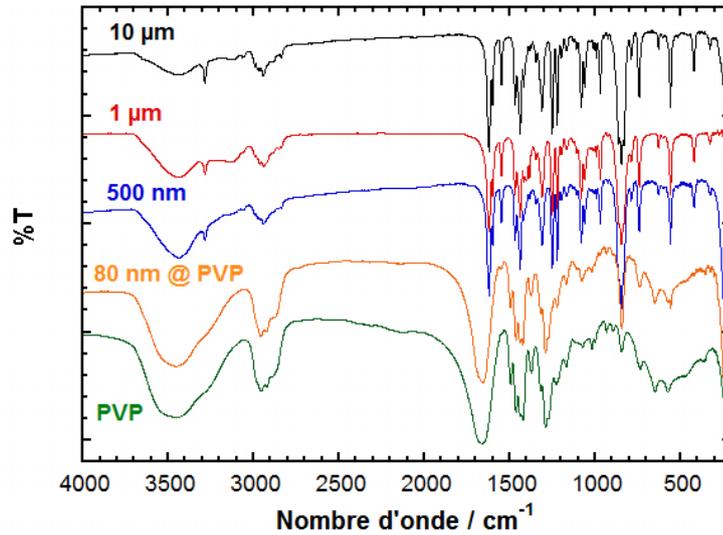


Figure 26 - Spectres infrarouge des particules de 10 μm, 1 μm, 500 nm et 80 nm de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$; les particules de 80 nm sont dispersées dans le PVP et les échantillons sont préparés sous forme de pastille de KBr. Le spectre du PVP est ajouté pour la comparaison.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (figure 27) mettent en évidence des pics de Bragg relativement fins et résolus dans le cas des particules de taille ≥ 500 nm témoignant de la bonne cristallinité des matériaux. Ils sont cohérents avec le diffractogramme simulé à partir des mesures sur monocristal ($T = 300 \text{ K}$)⁷ et celui de la poudre polycristalline. Un effet d'orientation préférentielle des aiguilles de 7.5 μm est à l'origine de la singularité à $2\theta = 20.46^\circ$ (plan 001 du composé). Cet effet est illustré dans l'annexe III (Figure A17) dans le cas de monocristaux de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$

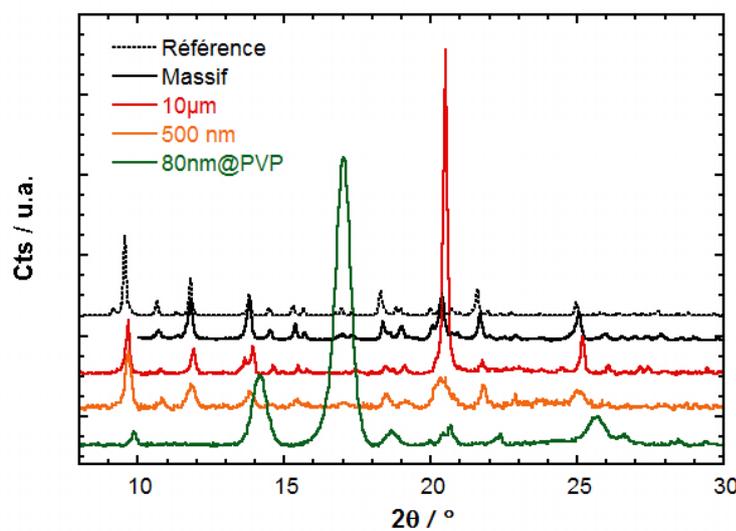


Figure 27 - Diffractogrammes de rayons X mesurés à 293 K pour les particules 500 nm et 80 nm enrobées de PVP comparés à ceux du composé massif, la référence simulée et des microparticules.

Par ailleurs, on observe un élargissement des pics de diffraction (en particulier pour $2\theta \sim 9.7^\circ$) en relation avec la diminution de taille des particules et celle des domaines cohérents. L'analyse de ces pics de diffraction permet de calculer la taille des domaines cristallins par le biais de la formule de Scherrer (tableau 14). Celle-ci est applicable en toute rigueur aux objets sphériques donc isotropes. Les valeurs grossièrement déterminées pour les plaquettes ou aiguilles sont données pour comparaison. Ces valeurs restent très inférieures à la taille des objets.

Composé	Taille des domaines cohérents (pic de Bragg $2\theta \sim 9.7^\circ$)
poudre polycristalline (Bulk)	35 nm
10 μm	35 nm
500 nm	32 nm
80 nm @ PVP	27 nm

Tableau 14 - Calcul des domaines cohérents par la formule de Scherrer.

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur les particules obtenues sans dispersant (figure 28). Comme cela a été souligné précédemment, la courbe coopérative du composé massif (courbe noire) est peu modifiée pour les particules micrométriques, par contre des changements de coopérativité apparaissent dans la courbe déterminée pour les nouvelles particules de 500 nm. Par ailleurs, la température caractéristique est légèrement réduite ($T_{1/2}(500 \text{ nm}) = 159 \text{ K}$ par rapport à celle du solide massif (taille $\geq 100 \mu\text{m}$, 162 K). La valeur de $\chi_M T$ à 100 K reste proche de la limite de $0.423 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ($\chi_M T (S=1/2) = (g^2 \times S (S+1))/8$ avec $S = 1/2$ et $g_{LS} = 2.123$, valeur déterminée pour le complexe de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-SalEen})_2]\text{PF}_6$) ce qui indique une faible teneur en espèces résiduelles HS.

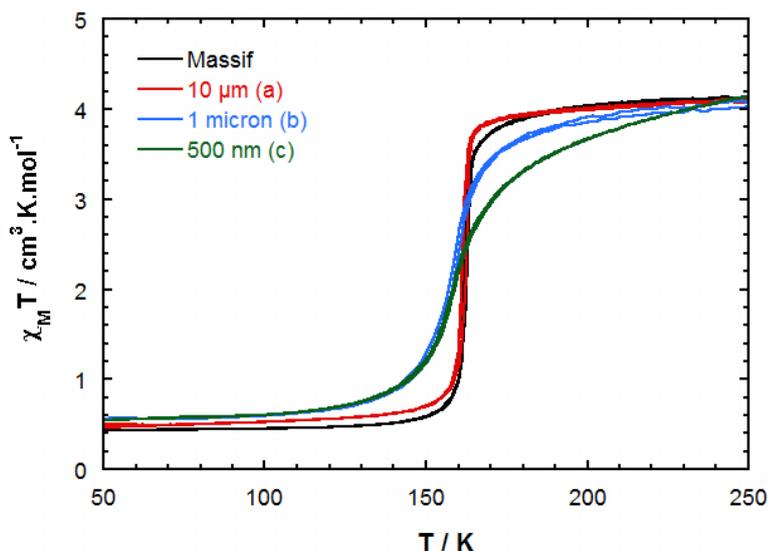


Figure 28 – Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température mesurée pour les particules de 500 nm. La vitesse de balayage est de $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les autres courbes sont ajoutées pour la comparaison.

Les particules de 80 nm étant enrobées de PVP et fortement diluées (5 %) la mesure magnétique doit être corrigée de la forte contribution diamagnétique de la matrice. Comme la matrice joue un rôle sur la transition elle-même et modifie la courbe de transition,¹¹ nous avons présenté ces données dans la partie IV de ce chapitre consacrée à l'étude comparée des particules (7 et 1 μm , 500 et 80 nm) dispersées dans le PVP à l'aide de mesures magnétique et optique.

3.2. Elaboration de particules du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalMeen})_2]\text{PF}_6$.

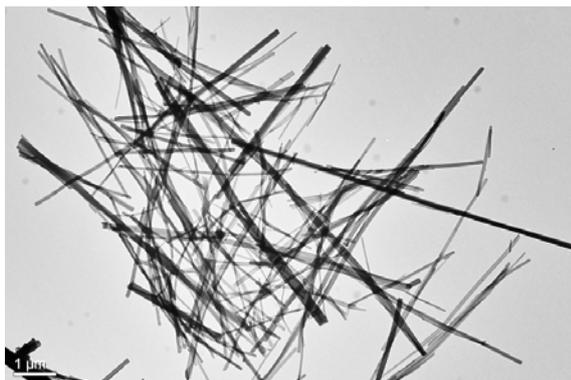
Le composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalMeen})_2]\text{PF}_6$ présente des propriétés de solubilité voisines de son analogue $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ et cristallise dans le même groupe d'espace (P21/c). Le protocole de synthèse de particules a donc été appliqué de façon identique et les conditions correspondant à une masse de 10 mg de composé sont récapitulées dans le tableau 15 :

Référence	Solvant	Antisolvant	t agitation (minutes)	T (°C)	Polymère	Taille / forme des particules
5 microns (a)	0.5 mL ACN	20 mL BuOH	15min	40	-	Aiguilles 5.2 (3.4) x 0.35 (0.20) x 0.100 (0.025) μm^3
3 microns (b)	0.5 mL ACN	20 mL BuOH	15min	0°C	-	Aiguilles 3 (1.5) x 0.450 (0.150) x 0.125 (0.020) μm^3

Tableau 15 – Conditions de synthèse pour précipiter des particules de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalMeen})_2]\text{PF}_6$.

Les clichés de microscopie électronique en transmission révèlent la formation de microparticules sous forme d'aiguille (5 et 3 μm) (figure 29). La diminution de la température a permis de réduire par un facteur 3 la longueur des aiguilles.

(a)



(b)

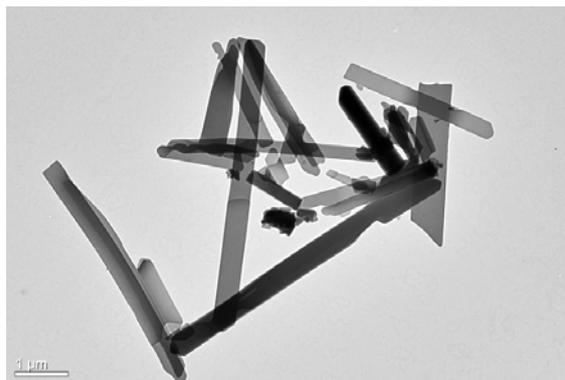


Figure 29 - Image TEM des particules de 5 μm (a) et des particules de 3 μm (b).

Les deux échantillons ont été étudiés par spectroscopie infrarouge. On retrouve dans les spectres (figure 30) les bandes caractéristiques du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalMEen})_2]\text{PF}_6$ (voir tableaux 1 et 2, annexe III). Nous pouvons relever par exemple les bandes situées à 3200 et 1624 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux modes de vibration des liaisons N-H et C = N (base de Schiff) ainsi que les différents modes de vibration spécifiques à l'anion PF_6^- (en particulier le doublet intense situés à 843 et 826 cm^{-1}).

Mise sous forme de particules de composés à transition de spin.

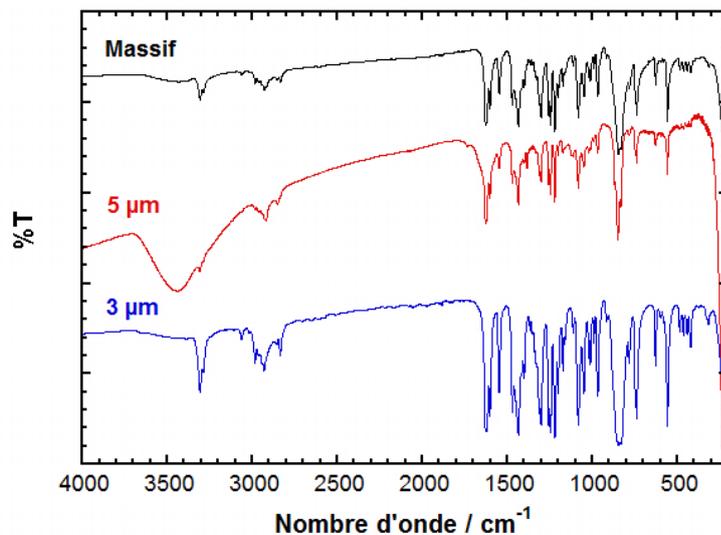


Figure 30- Spectres infrarouge du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalMEen})_2]\text{PF}_6$ sous forme de poudre polycristalline (en noir) et de particules de 3 μm obtenues par précipitation rapide (en rouge).

Ceci est confirmé par le bon accord entre les diffractogrammes de la poudre polycristalline (Fig. 31) ou bien simulé à partir des données de la littérature²⁸ et des microparticules. Par ailleurs un changement d'intensité de quelques pics de Bragg (par exemple à $2\theta = 9.36^\circ$) provient vraisemblablement de l'orientation préférentielle des aiguilles sur la plaque de mesure.

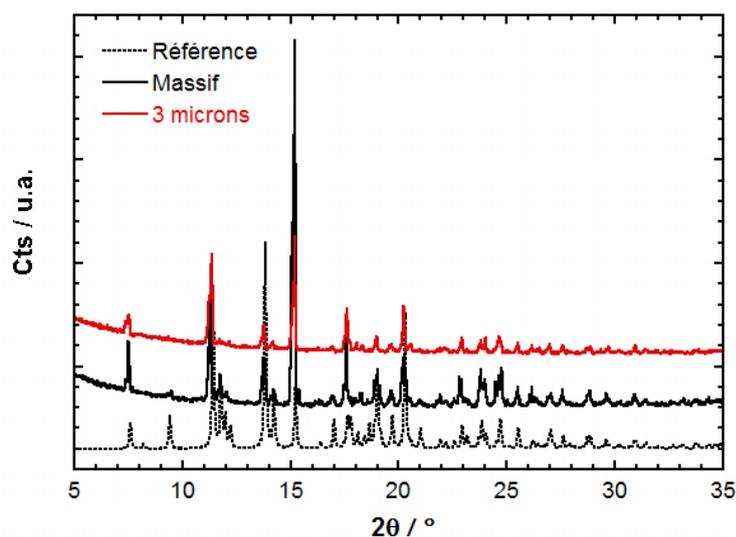


Figure 31 - Diffractogrammes de rayons X sur poudre du matériau massif (poudre polycristalline), des particules de 3 μm et du composé de référence $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalMEen})_2]\text{PF}_6$ (Ref. 28).

Le comportement magnétique des particules de 3 μm (figure 32) est quasi-identique à celui du composé massif : une transition graduelle centrée vers 340 K, complète à 100 K ($\chi_{\text{M}}T = 0.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) et incomplète à 400 K ($\chi_{\text{M}}T = 3.60 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à comparer à $4.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour un ion Fe^{III} , $S = 5/2$).

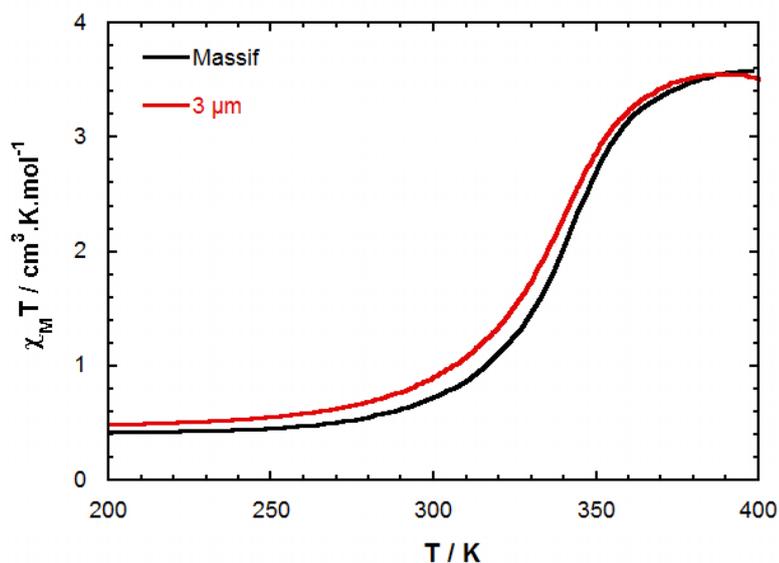


Figure 32 - Comparaison du comportement magnétique de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalMeen})_2]\text{PF}_6$ sous forme de poudre polycristalline (en noir) et de microparticules de 3 μm (en rouge).

En conclusion, des particules de deux analogues moléculaires à conversion de spin $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$, ($R = \text{Et}, \text{Me}$) ont été obtenues avec des tailles et des formes variables. Elles ont été caractérisées par diverses techniques d'analyses (infrarouge, diffraction des rayons X sur poudre, microscopie électronique en transmission). En accord avec les résultats de A. Tissot,⁸ il apparaît dans les deux cas, que la préservation de la phase cristallographique entre l'état massif et les particules conduit à des conversions de spin quasi-quantitative et un faible décalage des températures de transition. La coopérativité lorsqu'elle est relativement forte ($R = \text{Et}$) est affectée rapidement puisque des objets anisotropes de taille comprise entre quelques μm et 100 nm n'ont plus l'hystérésis. A l'opposé, on vérifie que le système très peu coopératif ($R = \text{Me}$) conserve les caractéristiques de la transition.

4. Mise en forme et étude de nanocristaux de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$.

4.1. Contexte de l'étude.

Sans mise en forme, les poudres de particules encapsulées ou non dans un polymère ne sont pas adaptées pour étudier les effets photo-induits. La préparation de matériaux peu absorbants et transparents est importante pour réaliser des photo-conversions homogènes, efficaces et rapides, en particulier pour étudier les changements associés à la réduction en taille des particules.

Dans cette partie, nous décrivons la préparation et la caractérisation de films minces polymériques dans lesquels ont été dispersés les micro/nanoparticules du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$. Ces films sont destinés à des études de photocommutation qui sont menées à l'aide de techniques optiques résolues en temps (Equipe de E. Collet, IPR, Rennes).

Nous avons mis en forme les particules de 10 μm , 1 μm et 500 nm ainsi que les particules sphériques de 80 nm (voir tableau 10), ces dernières étant dispersées dans un polymère. Ce polymère, la polyvinylpyrrolidone (PVP), est bien connu pour ses propriétés d'adhérence et sa faculté à former des films. Par ailleurs il est amorphe à la température ambiante et les films ont de bonnes qualités de transparence. Il a donc été choisi pour encapsuler les particules et former des films minces.

4.2. Particules dispersées au sein des films minces polymériques.

Les films minces sont préparés par centrifugation sur un substrat d'un mélange visqueux de particules et de polymères. Ces derniers sont dans un rapport massique de 5% pour assurer une bonne transparence des films minces. La méthode est détaillée dans l'annexe IV.

Dans le cas des poudres de particules formées sans agent confinant (cas A, 10 μm , 1 μm , 500 nm), le PVP est préalablement dissout dans un minimum de butanol (anti-solvant lors de la synthèse des particules). La poudre de particules est ajoutée à la solution visqueuse de polymères puis le mélange est traité aux ultra-sons pendant 30 minutes pour assurer une bonne homogénéité. Cette solution est ensuite déposée sur un substrat de verre tournant à une vitesse de 1000 tours/minutes. Les particules de 80 nm étant dispersées dans le PVP lors de la synthèse (cas B), la poudre est simplement dissoute dans un minimum de butanol puis traitée aux ultra-sons pour obtenir une solution visqueuse homogène laquelle est déposée sur un substrat de verre par centrifugation.

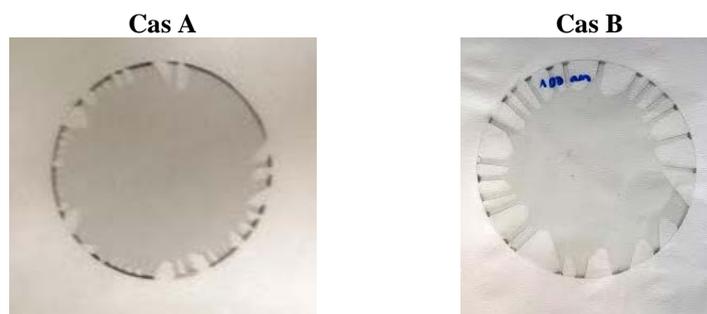
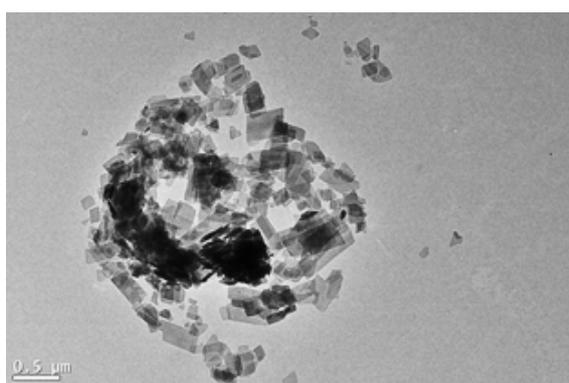


Figure 33 - Films minces préparés à partir de particules enrobées dans du PVP selon les deux méthodes décrites.

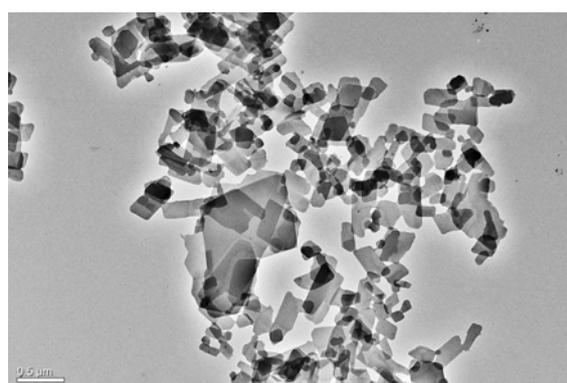
La figure 33 montre des images des films minces obtenus par les deux méthodes. Les films étant parfaitement transparents et homogènes, ils sont caractérisés par spectroscopie optique.

Pour observer l'évolution de la taille et de la forme des particules au cours de l'étape de dispersion et de traitement par ultra-sons des particules dans le butanol, une expérience a consisté à suivre par mesures DSL et par microscopie TEM la taille et la forme des particules de 500 nm dispersées dans le butanol (et préalablement soniquées pendant 30 minutes) au cours du temps. Le résultat de cette expérience est consigné dans la figure 34 ci-dessous :

	t = 0	t + 1h	t + 3h	t + 5h	t +1j
DLS (nm)	585 +/- 75	675 +/- 85	825 +/- 86	528 +/- 58	824 +/- 88
TEM (nm)	448(140) x 200(50) x 34(7)	468(126) x 190 (50) x 38(5)	-	-	510(175) x 250(80) x 60(15)



(a)



(b)

Figure 34 - Suivi par mesures DLS et microscopie électronique en transmission de la taille des particules de 500 nm dispersées dans le butanol à température ambiante. Clichés TEM des particules à t+0 après dispersion dans le butanol (a) et à t+1j (b).

D'après les mesures DLS effectuées sur la même dispersion de particules, il apparaît que celles-ci évoluent légèrement au cours du temps (diamètre hydroscopique à un diamètre global de 824 nm après un jour). Cependant, ces valeurs ne donnent qu'une estimation de la taille des particules, les objets étant anisotropes et pouvant s'agglomérer avec le temps. Selon les clichés de microscopie, plus fiable, pris 1h après la redispersion, la taille et la forme des particules semblent évoluer très peu.

L'évolution est plus particulièrement visible après un jour (Fig.34b). Sur ces clichés, la forme des particules a été conservée. Leur taille a légèrement augmenté au cours du temps, et en particulier selon l'épaisseur des plaquettes (34(7) nm à t+0, 60(15) nm à t+1j).

L'étape de redispersion des particules dans le butanol ne durant que 30 minutes, nous pouvons affirmer que les particules évoluent très peu durant ce laps de temps. Cette évolution reste à vérifier pour les autres tailles de particules.

4.3. Etude des propriétés électroniques de $[\text{Fe}(\text{3-OMe-SalEen})_2]\text{PF}_6$.

4.3.1. Propriétés d'absorption UV-vis en solution.

A titre de référence, les mesures par spectroscopie UV-visible du composé $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ ont été effectuées dans l'acétonitrile et à température ambiante. On observe sur le spectre (Figure 35) des bandes d'absorption qui correspondent aux transitions électroniques de type Ligand \rightarrow Ligand (transitions situées à 275 et 355 nm) ainsi que des bandes de transfert de charge de type LMCT situées à 568 nm pour un complexe haut-spin.

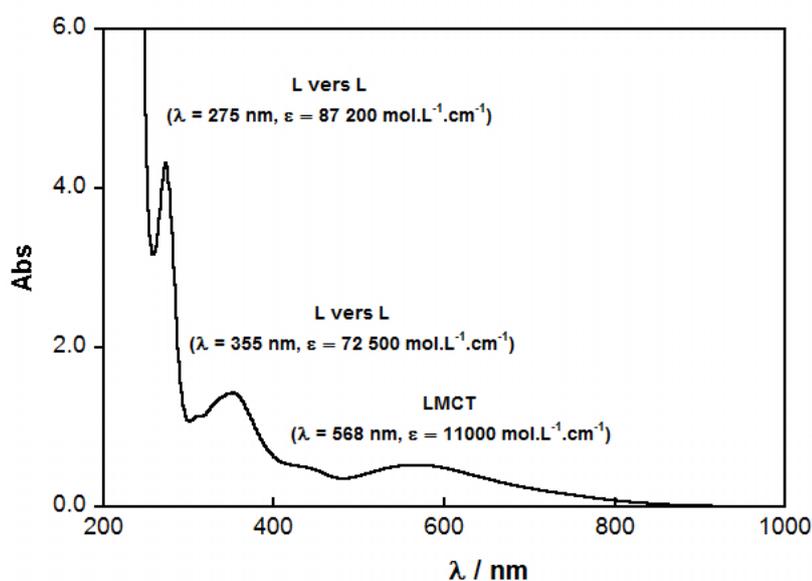


Figure 35 - Spectre UV-visible à température ambiante du composé $[\text{Fe}(\text{3-OMe-SalEen})_2]\text{PF}_6$ en solution ($c = 2.10^{-5}$ M, solvant : acétonitrile).

4.3.2. Propriétés d'absorption UV-vis des particules dispersées dans des films de PVP

Les propriétés optiques des films minces ont été examinées en fonction de la température (Figure 36). On observe à haute température (293 K) pour tous les films de particules les bandes d'absorption caractéristiques du composé de Fe(III) observés en solution (bande LMCT centrée à 568 nm, transition de type $\pi-\pi^*$ vers 355 nm). Le spectre du PVP seul (présent dans la figure 36a) montre que ce dernier est bien parfaitement transparent dans notre gamme d'étude comprise entre 360 et 1000 nm.

Les spectres des particules dispersées dans le PVP (Fig. 36a) caractérisent l'existence de transitions thermo-induites. En effet, on observe au cours du refroidissement et sur tous les spectres, une variation d'intensité des bandes d'absorption, la présence de points isobestiques (à 366 nm, 418 nm et 665 nm) et l'apparition à basse énergie de la bande LMCT (vers 780 nm) de la forme BS à basse température.

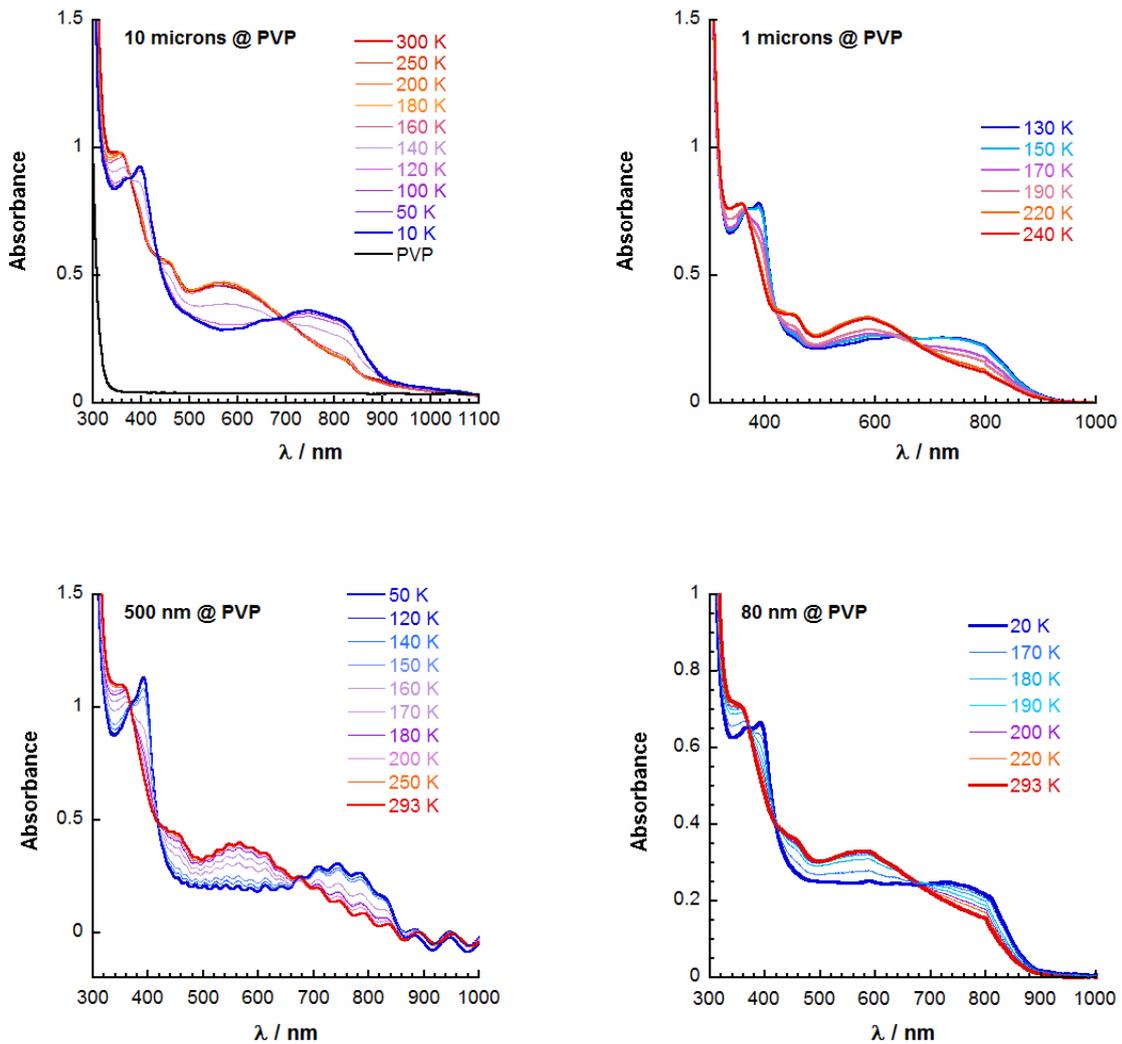


Figure 36 - Spectres UV-visible des films minces de particules de 10 µm (a), 1 µm (b), 500 nm (c) et 80 nm.

A partir de ces mesures, il est possible d'analyser la variation d'absorbance, laquelle est reliée à la fraction d'espèces HS impliquées dans la transition. La figure 37a montre la différence d'absorbance en fonction de la longueur d'onde des spectres enregistrés à 293 K (composé à l'état haut spin) et 20 K (à l'état bas spin) pour la poudre de particules de 100 nm encapsulées dans le PVP.

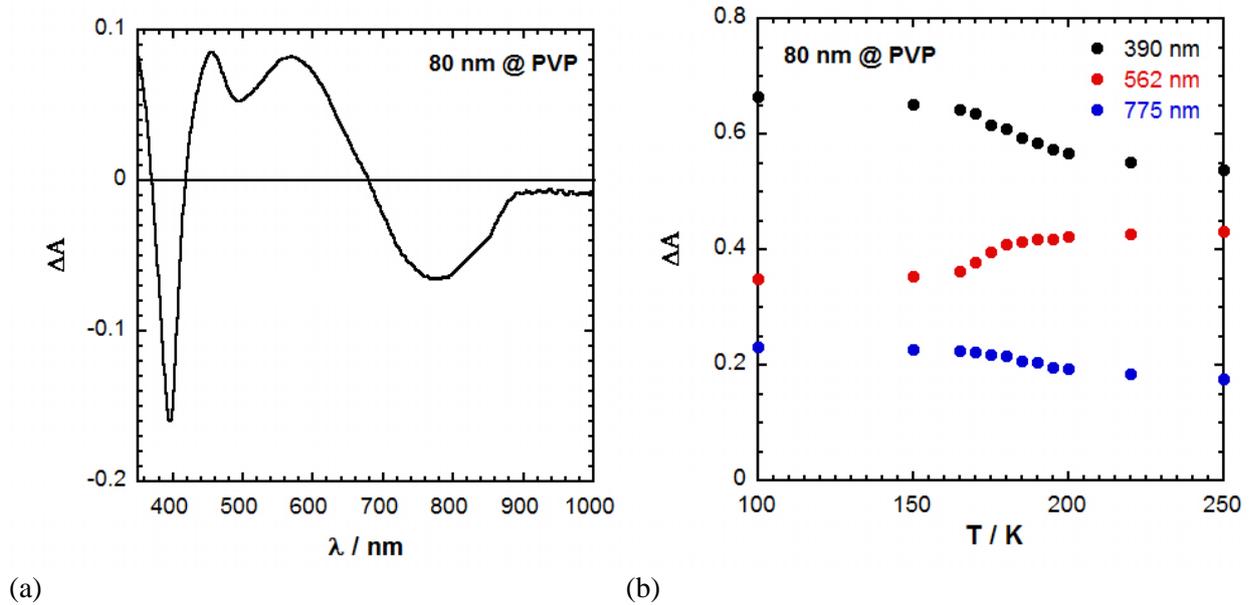


Figure 37 - (a) Spectre de différence d'absorbance entre 293 K et 20 K. (b) Variation de l'absorbance à différentes longueurs d'ondes en fonction de la température.

Les longueurs d'onde correspondant aux extrémums ($\lambda = 390$ nm, 562 nm et 775 nm) sont sélectionnées pour tracer la variation d'absorbance (spectre de l'état HS moins le spectre BS) cette fois-ci en fonction de la température (Figure 37b).

Ces courbes de transition (et en particulier celle extraite à partir de $\lambda = 562$ nm) ont été comparées à celles provenant des mesures magnétiques des films effectuées après avoir gratté et récolté la matière à la surface du film (particules @ PVP). Les données brutes issues de ces mesures magnétiques ont été traitées en corrigeant le diamagnétisme du PVP de manière à obtenir un plateau à basse température correspondant à la loi de Curie de la forme bas spin.

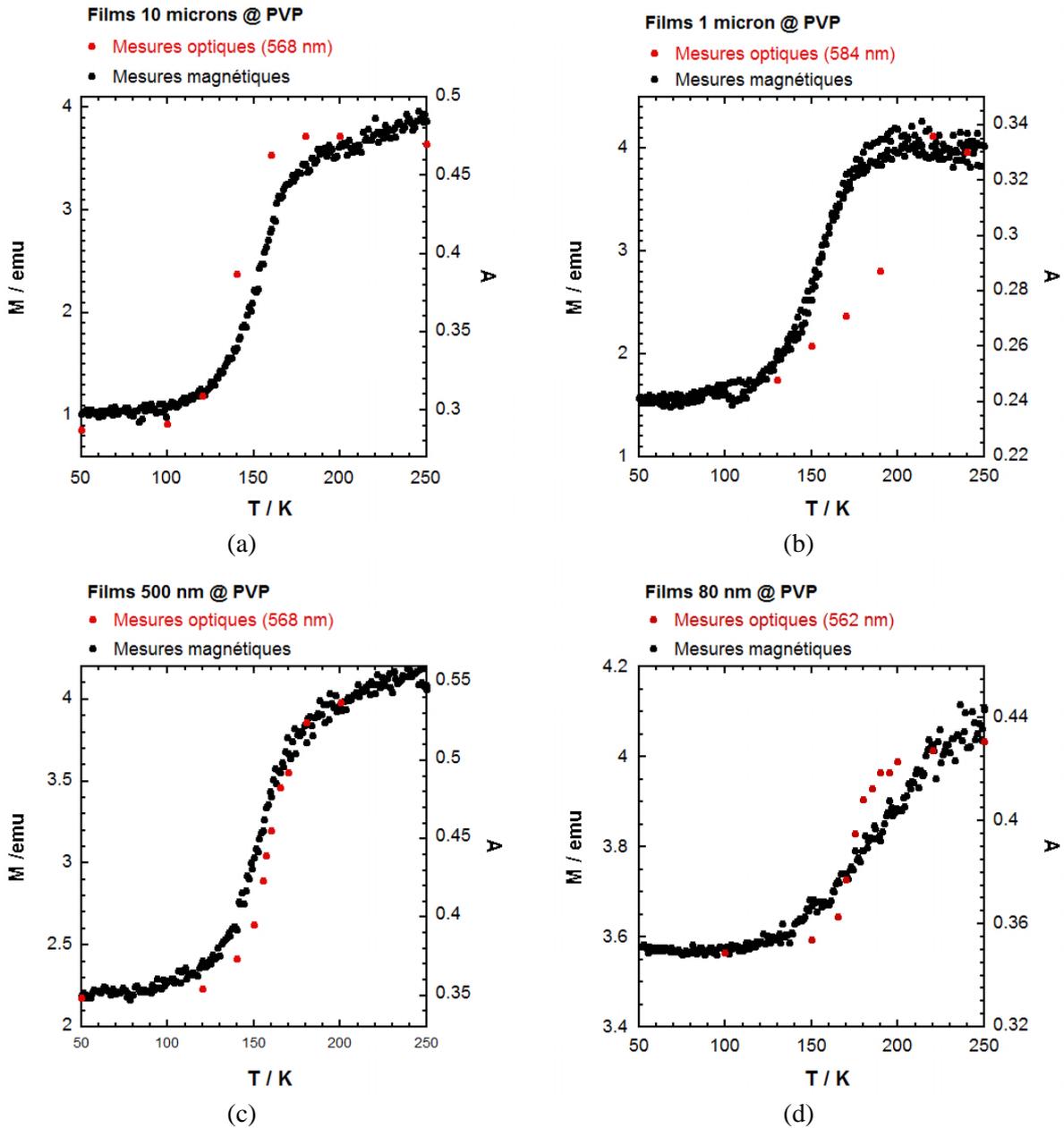


Figure 38 – Propriétés des nanoparticules dispersées dans le PVP et mises sous forme de films : mesures UV-vis; mesures magnétiques (vitesse de balayage : $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) réalisées sur la matière détachée du substrat.

Les propriétés optiques et magnétiques des films minces sont comparées selon cette méthode dans la figure 38.

On note un plutôt bon accord entre les transitions extraites à partir des mesures optiques et magnétiques pour les films minces des particules de 10 microns (Fig. 38a), 500 nm (Fig. 38c) et 80 nm (Fig. 38d). Pour les films de PVP contenant les particules de 1 micron (Fig. 38b), on constate cependant un décalage entre les différentes courbes de transition. Cette différence peut provenir d'un problème de thermalisation trop rapide.

Nous pouvons conclure que nous avons réussi à élaborer par spin-coating des films minces de particules du composé $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$. Le procédé de mise en forme ne modifie pas la nature chimique et la taille des particules (TEM, DLS) et la propriété de transition de spin est conservée. Cependant, les mesures magnétiques effectuées sur les films minces montrent que le PVP modifie beaucoup les caractéristiques de la transition (perte du caractère coopératif au profit d'une transition graduelle). Cette question de l'interaction surface/matrice fera l'objet d'une étude poussée au cours des chapitres suivants.

Conclusion du chapitre

Nous avons réussi à élaborer des particules d'un complexe neutre de Fe(II) à transition de spin grâce à une technique de précipitation dans un anti-solvant à partir d'un précurseur ionique. Cette méthode peut être transposable à une famille de composés de formule générale $\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2$ (L, ligand bidentate et NCX, ligand anionique, X = S, Se).⁹ Ceci est validé par d'autres résultats obtenus au laboratoire par Luong-Lam Nguyen.²⁹ Ainsi, différents complexes de Fe(II) à conversion de spin $\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCSe})_2$ (L = phen, 4,4'-Me₂-2,2'-bpy, 4-Me-4'-styril-2,2'-bipyridine) ont été mis sous forme de micro- et nanoparticules à transition de spin suivant cette approche. Nous pouvons dire cependant que cette méthode, du fait de l'équilibre chimique qui existe entre le précurseur ionique et le composé neutre, ne permet pas de contrôler facilement les étapes de nucléation et de croissance des particules, ce qui peut se traduire par un étalement des distributions de taille. Ces difficultés sont variables suivant les propriétés de solubilité (fonction de l'anion NCX et des substituants greffés sur les ligands bidentes) lesquelles sont ajustables avec le couple de solvants et/ou les conditions expérimentales (température, concentration). En ce qui concerne la synthèse de particules du composé $[\text{Fe}(\text{III})(\text{3-MeOSalRen})_2](\text{PF}_6)$ (R = Me, E) par précipitation rapide, le changement des paramètres expérimentaux (température, nature du polymère) a permis d'obtenir de nouvelles tailles de particules pour l'étude des processus photo-induits à l'échelle de temps ultra-court.

Les synthèses de nanoparticules par précipitation de composés moléculaires montrent la formation de systèmes amorphes³⁰ ou cristallins.⁸ On observe ici une certaine cristallinité des particules de la phase coopérative^{12, 31} de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2$ (y compris après le traitement thermique). Dans le cas du composé à conversion de spin $[\text{Fe}(\text{Mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$, la comparaison des particules amorphes et cristallines de même taille a mis en évidence l'importance de cette cristallinité sur les propriétés thermo- et photo-induites. Cet exemple suggère que la perte de cristallinité est associée à la formation simultanée de la matrice confinante SiO_2 et la précipitation brutale des particules déclenchées par la centrifugation des solvants.

Les particules sont facettées à l'échelle micrométrique et deviennent sphériques pour des tailles de quelques dizaines de nm. On note que dans le cas de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2$ la taille des domaines cohérents

(20-25 nm) est de l'ordre de grandeur de la taille des plus petits objets (environ 30 nm). Cette observation avait été faite également pour le composé de $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ (objet de 18 nm⁸) qui est donc constitué d'un monodomaine. Lorsque la taille des nanocristaux augmente, nous observons comme cela a été souligné par J.-F. Létard pour des polymères de coordination que la taille estimée pour les domaines cohérents reste très inférieure à la taille des cristallites (en particulier la taille du plus petit côté).³²

Les effets de la réduction de taille ont été étudiés avec les composés de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ et $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$. La réduction en taille (du micro au nanocristal) a conduit à la perte progressive de l'hystérésis au profit d'une transition de spin graduelle, faiblement déplacée vers les basses températures et qui est étalée sur un domaine de température. Les fractions de résidu HS ou BS ne sont pas très importantes contrairement aux polymères de coordination.^{33, 34} Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que les molécules présentes à la surface des particules possèdent une sphère de coordination complète et que la coopérativité observée dans ce type de composé repose sur des interactions supramoléculaires faibles (interactions π - π , liaisons hydrogènes, contact de van der Waals) contrairement aux polymères de coordination dont les sites sont reliés par des liaisons de covalence.

Dans la partie consacrée à la fabrication de films minces par spin-coating, l'étude du comportement magnétique des particules du composé $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ dispersées dans le PVP a mis en évidence un fort impact de la matrice environnante sur les propriétés de transition des particules. La dispersion dans le PVP, polymère connu pour ses fortes propriétés d'adhérence, conduit à l'observation d'une transition de spin graduelle et à la perte de l'hystérèse thermique.

Cette question de l'impact de l'environnement n'a été soulevée que très récemment^{11, 35, 36} en particulier suite à l'étude du comportement magnétique des microparticules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (2 microns) dispersées dans diverses matrices (polymères, huiles, pâtes).¹¹ Des comportements inattendus (perte de la coopérativité ou nouveau régime bistable) ont été également observés avec des particules de $\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ enrobées de molécules organiques (calixarène) ou d'une coquille plus ou moins épaisse de SiO_2 .³⁷ Ces observations soulèvent des questions liées à l'influence de la distance entre les particules mais également liées à la nature et à l'état de la matrice. Nous allons les étudier dans les chapitres suivants avec les microparticules de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, puis sur une sélection de particules de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ et enfin sur quelques analogues dont la transition de spin est plus proche de la température ambiante.

Références

1. A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon and W. Nicolazzi, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3313-3335.
2. J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár and A. Bousseksou, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 8236-8240.
3. I. y. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon and A. Bousseksou, *Chemistry – A European Journal*, 2012, **18**, 9946-9954.
4. H. J. Shepherd, G. Molnár, W. Nicolazzi, L. Salmon and A. Bousseksou, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **2013**, 653-661.
5. A. Tissot, Paris Sud, 2011.
6. A. Tissot, J.-F. Bardeau, E. Riviere, F. Brisset and M.-L. Boillot, *Dalton Transactions*, 2010, **39**, 7806-7812.
7. A. Tissot, R. Bertoni, E. Collet, L. Toupet and M.-L. Boillot, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 18347-18353.
8. A. Tissot, L. Rechignat, A. Bousseksou and M.-L. Boillot, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 3411-3419.
9. M. A. Halcrow, *Polyhedron*, 2007, **26**, 3523-3576.
10. E. König and K. Madeja, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 48.
11. A. Tissot, C. Enachescu and M.-L. Boillot, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 20451-20457.
12. B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw and J. Zarembowitch, *Inorganic Chemistry*, 1990, **29**, 1152-1158.
13. J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panamá and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4972.
14. M. Sorai and S. Seki, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1974, **35**, 555-570.
15. E. W. Müller, H. Spiering and P. Gütllich, *Chemical Physics Letters*, **93**, 567-571.
16. W. A. Baker and H. M. Bobonich, *Inorganic Chemistry*, 1964, **3**, 1184-1188.
17. K. M. E. König, *Spectrochimica Acta*, 1967, **23A**, 45-54.
18. E. Koenig and K. Madeja, *Inorganic Chemistry*, 1967, **6**, 48-55.
19. P. Gütllich, *Struct. Bonding*, 1981, **44**, 83.
20. G. Brehm, M. Reiher, B. Le Guennic, M. Leibold, S. Schindler, F. W. Heinemann and S. Schneider, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, **37**, 108-122.
21. A. Bousseksou, J. J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J.-P. Tuchagues, A. C. Dennis and M. L. Boillot, *Chemical Physics Letters*, 2000, **318**, 409-416.
22. V. K. Pálfi, T. Guillon, H. Paulsen, G. Molnár and A. Bousseksou, *Comptes Rendus Chimie*, 2005, **8**, 1317-1325.

23. G. Brehm, M. Reiher and S. Schneider, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, **106**, 12024-12034.
24. E. König, *Coordination Chemistry Reviews*, 1968, **3**, 471-495.
25. V. K. Garg, P. G. David, T. Matsuzawa and T. Shinjo, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1975, **48**, 1933-1936.
26. H. Sano and M. Akane, *Chemistry Letters*, 1973, **2**, 43-46.
27. E. J. MacLean, C. M. McGrath, C. J. O'Connor, C. Sangregorio, J. M. W. Seddon, E. Sinn, F. E. Sowrey, S. J. Teat, A. E. Terry, G. B. M. Vaughan and N. A. Young, *Chemistry – A European Journal*, 2003, **9**, 5314-5322.
28. P. G. Sim, E. Sinn, R. H. Petty, C. L. Merrill and L. J. Wilson, *Inorganic Chemistry*, 1981, **20**, 1213-1222.
29. L. L. Nguyen, R. Guillot, J. Laisney, L. Rechinat, S. Bedoui, G. Molnar, E. Riviere and M.-L. Boillot, *New Journal of Chemistry*, 2014.
30. A. M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein and C. A. Mirkin, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 1218-1227.
31. T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real and J. Zarembowitch, *Inorganic Chemistry*, 1993, **32**, 5305-5312.
32. T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S.-i. Mouri, K. Tanaka, O. Fouche, E. Freysz and J.-F. Letard, *Chemical Communications*, 2008, **0**, 4327-4329.
33. F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan and T. Mallah, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 6584-6586.
34. S. M. Neville, C. Etrillard, S. Asthana and J.-F. Létard, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **2010**, 282-288.
35. Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stephan, A. Bousseksou, L. Catala and T. Mallah, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 11501-11503.
36. P. Durand, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hebert, J. Ghanbaja, L. Aranda and D. Schaniel, *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1**, 1933-1942.
37. Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stephan, A. Bousseksou, L. Catala and T. Mallah, *Chemical Communications*, **47**, 11501-11503.

Chapitre III

Effets d'environnement sur la transition de spin de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$: études expérimentales et modélisation

Introduction

La miniaturisation des matériaux à transition de spin conduit à des effets spécifiques liés à la réduction de taille (perte progressive de l'hystérèse thermique au profit d'une transition graduelle et décalée vers les basses températures) sur le caractère premier ordre de la transition de spin. Ces tendances ont été observées pour des nanoparticules de nature chimique variée (composés moléculaires,¹ polymères de coordination²⁻⁴). Cependant, d'autres comportements ont été décrits avec des particules de taille extrêmement petite (< 5 nm) (conservation⁵ ou renforcement⁶⁻⁹ du caractère bistable) soulevant la question de l'influence de la matrice et de l'interface sur la propriété de transition de spin.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux effets de matrice qui ont été constatés par Tissot et al.¹⁰ avec des microcristallites à transition de spin de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (particules de $2 \mu\text{m}$, figures 1 a-b), par conséquent à une échelle où le volume de la particule est beaucoup plus important que la surface. Sous forme pure, ces microparticules présentent une transition $S=0$ (BS) \leftrightarrow $S=2$ (HS) abrupte centrée à $T_{1/2} = 180$ K et une très faible hystérésis thermique ($\Delta T < 1$ K). La dispersion des microcristaux au sein de matrices polymériques (PVP, PEG) ou moléculaires (glycérol, nujol, eicosane) a mené à l'observation d'un processus décalé en température et progressif (a) ou à l'ouverture d'une hystérésis relativement large (b) (Figure 1c).

Ce résultat a été interprété en considérant le changement de volume des particules lors de la transition (de 2-3 %), la nature chimique de la matrice (contacts à l'interface) mais aussi ses propriétés mécaniques (rigidité, densité) et thermiques (changement d'état de la matrice : fusion, transition vitreuse). L'hypothèse de la formation et de la coupure d'interactions élastiques entre la particule et la matrice a été avancée pour justifier de la forme de l'hystérésis et des températures de transition. Ceci a été étayé à l'aide d'un modèle mécano-élastique développé par C. Enachescu et collaborateurs¹¹ montrant comment des interactions élastiques appliquées sur la bordure d'un réseau initialement HS pouvait, lors de la transition $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$, conduire à des effets de pression négatifs et des courbes décalées vers les basses températures.

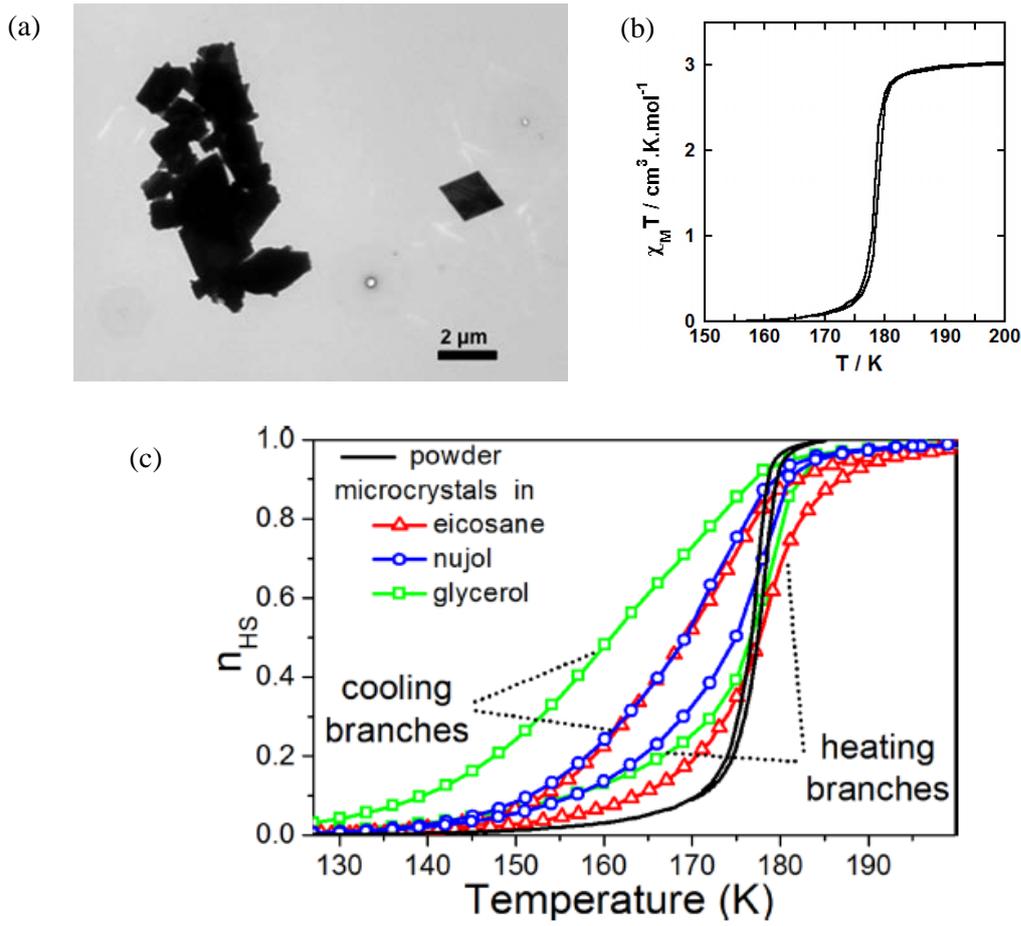


Figure 1 - (a) Image TEM des microcristaux de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ($1.6 \mu\text{m}^2 \times 350 \text{ nm}$, notés de $2 \mu\text{m}$). (b) Mesure magnétique de la poudre de particules montrant la transition de spin coopérative ($T_{1/2} \sim 180 \text{ K}$) associée à une très faible hystérèse ($\Delta T < 1 \text{ K}$). (c) Dépendance en température de la fraction d'espèces HS caractérisée avec des particules de $2 \mu\text{m}$ dispersées dans l'eicosane, le nujol et le glycérol.¹²

Afin de mieux comprendre l'origine et le rôle joué par les interactions entre la matrice et les particules menant à l'observation de ces 'nouveaux régimes bistables', les courbes FORC (First-Order Reversal Curves) de ces composites ont été enregistrées, puis analysées. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude des comportements hystérétiques et permet d'extraire des informations sur les aspects cinétiques, la contribution de processus réversibles/irréversibles ou encore sur la distribution et la taille des domaines de spin.^{13, 14} Ce travail a été effectué en collaboration avec le Dr. Cristian Enachescu et son équipe de la Faculté de Physique de Iasi en Roumanie. Nous débutons ce chapitre avec le principe de la mesure FORC, puis nous présentons nos résultats à partir du manuscrit publié dans *Applied Physics Letters* (placé en fin de manuscrit).

Ensuite, nous introduisons les premières mesures de calorimétrie différentielle à balayage modulée (DSC modulée), effectuées en collaboration avec Denis Morineau (IPR, Université de Rennes). Elles sont destinées à caractériser les changements de la matrice (glycérol) et des particules (polycristaux de la forme II) et les paramètres thermodynamiques.^{15, 16} Nous terminons par les premiers essais réalisés à Iasi pour comparer la relaxation LIESST des particules environnées de matrices après excitation lumineuse à basse température.

1. Méthode FORC.¹³

1.1. Principe de la technique.

La méthode FORC (First-Order Reversal Curves) a été développée pour analyser l'hystérésis et les domaines magnétiques (ici les domaines de molécules de même état de spin), et plus particulièrement, pour caractériser leurs distributions et leurs interactions.^{17, 18} L'observation macroscopique d'une hystérésis est analysée comme résultant d'une distribution de cycles élémentaires (encart de la Fig. 2), l'hystéron correspondant à un mono-domaine de molécules de même état de spin.

Le principe de la méthode FORC est illustré dans la Fig. 2. Elle consiste à balayer le cycle d'hystérésis (cycle majeur) à partir des hautes (T_{max}) et des basses températures (T_{min}) (où les domaines, respectivement HS et HS, sont saturés) jusqu'à une température de rebroussement T_R . On revient ensuite à la température initiale (T_{max} ou T_{min}) par chauffage ou refroidissement, en formant ainsi des cycles d'hystérésis mineurs. Ce balayage est décrit de manière répétée, par étapes successives pour différentes valeurs de T_R et suivant les deux branches (ascendantes et descendantes).

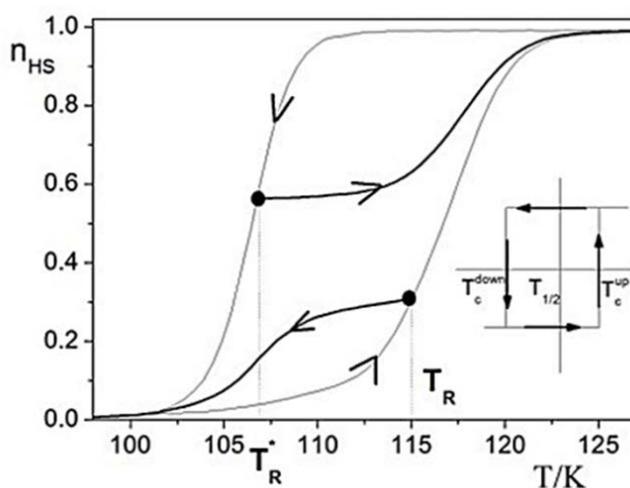


Figure 2 – Principe du FORC : Variation de la fraction HS (n_{HS}) en fonction de la température montrant des courbes FORC obtenues en cyclant à partir des hautes et des basses températures.¹⁴ Dans l'encart, représentation de l'hystéron.

Pour un cycle mineur, l'ensemble des valeurs $n_{HS}(T_R, T)$ (T , température de mesure de la fraction haut spin n_{HS} et T_R , température de rebroussement), forment tout un ensemble de données. La distribution de FORC $\rho(T_R, T)$ est définie comme étant la dérivée seconde du paramètre de sortie (ici n_{HS}) :

$$\rho(T_R, T) = \frac{\partial^2 n_{HS}(T_R, T)}{\partial T_R \partial T}$$

La distribution des courbes FORC requiert l'analyse complète de cet ensemble de données et la prise en compte des aspects cinétiques. En traçant cette distribution en fonction des paramètres T_R et T , on obtient ainsi un diagramme FORC (Figure 3).

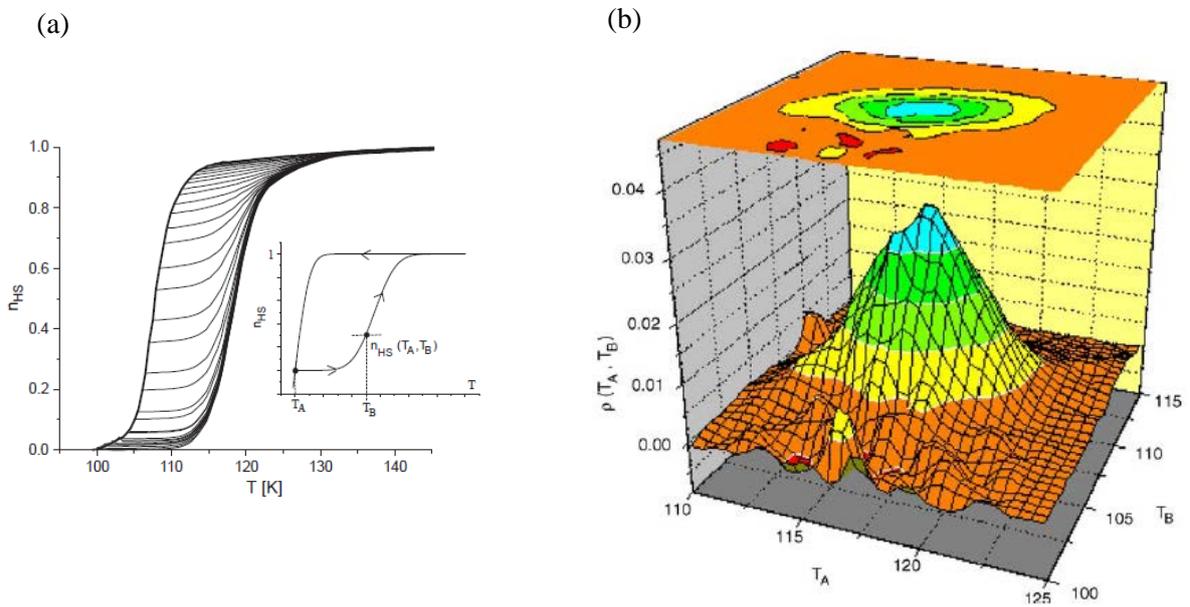


Figure 3 - (a) Courbes FORC obtenues à partir de la branche descendante du composé $[\text{Fe}_{0.60}\text{Zn}_{0.40}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\text{H}_2\text{O}$. (b) Distribution FORC obtenus à partir des cycles d'hystérésis mineurs.¹⁹

Cet ensemble de données est ensuite représenté en fonction de deux paramètres physiques c et b (c , analogue à la coercivité et b , le biais ; $c = (T_A - T_B)/2$ et $b = (T_A + T_B)/2$), qui sont reliés respectivement au paramètre d'interaction intra-domaine (J) et à l'écart énergétique Δ entre les deux états de spin pour des molécules isolées.

1.2. Application de la méthode FORC aux composés à transition de spin.

La méthode FORC appliquée tout d'abord à l'étude de $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\text{H}_2\text{O}$. ($x = 0.60, 0.80, 1$) (Figure 2b) a confirmé que les paramètres de bias (Δ) et de coercivité (J) étaient pertinents pour décrire le comportement coopératif de domaines de même état de spin.¹⁹

Depuis, d'autres composés présentant une transition de spin du premier ordre ont été examinés.^{14, 19-21} A titre d'exemple, la figure 4a montre les courbes FORC enregistrées sur le composé $\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2$ qui présente une transition de spin abrupte avec un cycle d'hystérésis de 8 K centré à $T_{1/2} = 169$ K. Le diagramme FORC représenté en fonction de T_B (T) et T_A (T_R) est donné dans la figure 4b.

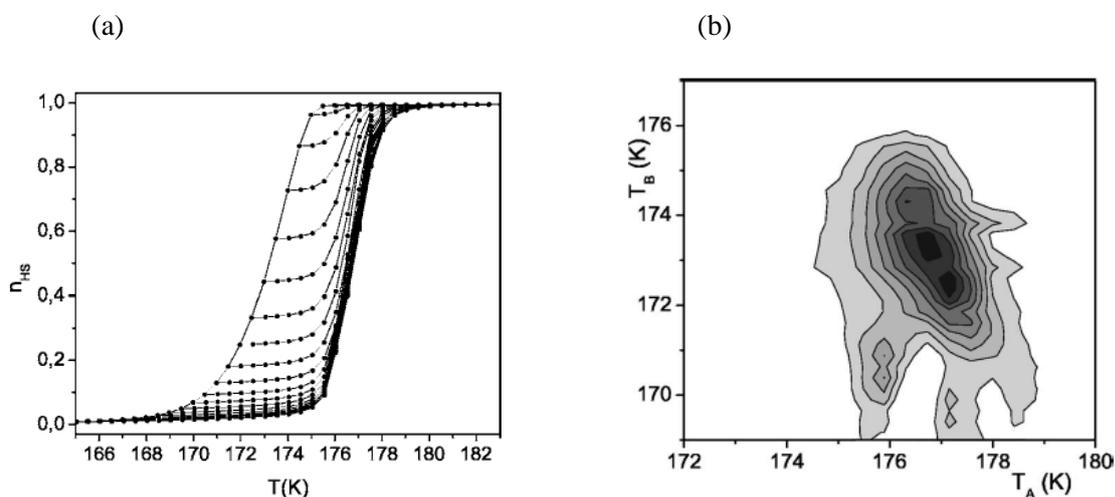


Figure 4 - (a) Courbes FORC obtenues pour le composé $\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2$. (b) Diagramme FORC résultant des courbes expérimentales.²⁰

1.3. Analyse de la forme des cycles d'hystérésis mineurs : estimation des composantes réversibles et irréversibles.

Rotaru et al.²¹ ont étudié les effets de réduction de taille avec des nanoparticules sphériques (de 30 et 50 nm de diamètre) de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (figure 5) et observé des cycles FORC de forme très différente de celle de l'hystéron. Cette caractéristique ne change pas avec la taille des nanoparticules.

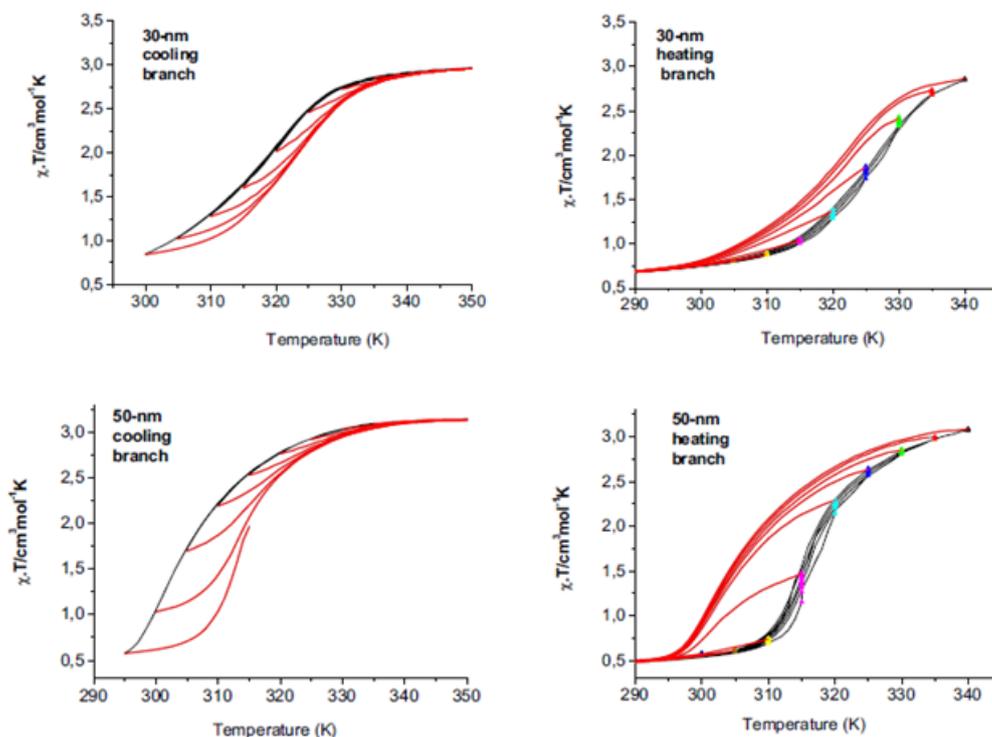


Figure 5 - Courbes FORC obtenues à partir des hautes et basses températures pour des particules de 30 et 50 nm du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.²¹

Une pente nulle au voisinage de la température de rebroussement T_R et parallèle à l'axe des abscisses correspond à un processus irréversible (par exemple figure 3a), tandis qu'une pente non nulle, proche de celle de la branche descendante ou ascendante, correspond à un processus en partie réversible (figure 5).

La contribution dans la réponse globale de l'échantillon d'une composante réversible est calculée à partir des pentes des courbes FORC aux points de rebroussement. L'ensemble des valeurs de la pente (évaluées pour chaque cycle) représente la susceptibilité réversible de l'échantillon. En intégrant cette fonction entre les deux températures extrêmes (T_{\max} et T_{\min}), on obtient la courbe rouge représentée ci-dessous indiquant le pourcentage de contribution réversible dans le signal total lorsque la température fait passer de l'état HS à l'état BS. L'exemple dans la figure 6 montre les courbes FORC obtenues pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ainsi que l'estimation de la composante réversible.²¹ Cette composante réversible a été attribuée au caractère « non carré » de la boucle d'hystérèse majeure, c'est-à-dire à une partie anhystérétique du processus de transition.

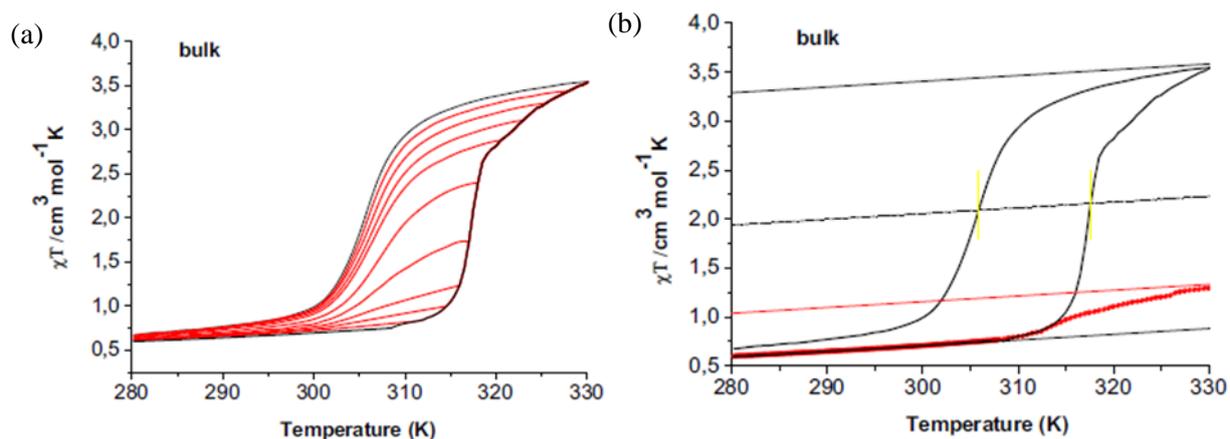


Figure 6 - (a) Courbes FORC obtenues à partir de la branche ascendante pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (b) Estimation de la composante réversible (environ 14%).²¹

Une autre méthode pour séparer les composantes réversibles et irréversibles consiste à faire des inversions de températures successives entrecoupées par des étapes isothermes pendant un certain temps : cette méthode, incluant deux renversements de température au lieu d'un seul, est appelé SORC pour Second-Order Reversal Curves. Un exemple est donné Fig. 7 pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La condition de réversibilité est satisfaite lorsque la pente au voisinage de la seconde température de rebroussement est non nulle.

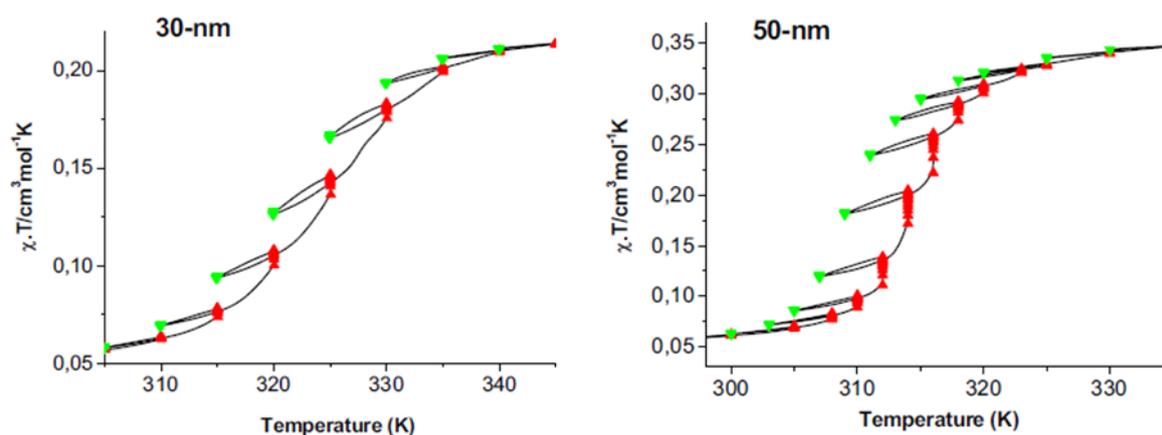


Figure 7 - Courbes SORC obtenues pour des nanoparticules de 30 et 50 nm du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.²¹

2. Analyse des courbes FORC des particules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ dispersées dans une matrice moléculaire.

Les figures 8a et 8b présentent les courbes FORC collectées avec une vitesse de balayage de $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 120 et 200 K pour des microparticules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ dispersées dans l'eicosane. Contrairement à ce qui est attendu pour un système coopératif, les courbes FORC présentent une pente non nulle au voisinage de la température de rebroussement témoignant de fortes composantes réversibles. En effet, dans le cas de la branche descendante, la pente des cycles FORC est proche de celle du cycle d'hystérèse majeur aux plus hautes températures puis diminue lentement sans tendre vers 0 aux plus basses températures. Dans le cas de la branche ascendante, les courbes FORC sont parfaitement superposables avec le cycle d'hystérèse majeur jusqu'à une valeur de la fraction HS (n_{HS}) avoisinant 0.4. Un comportement similaire est observé dans le cas de microparticules dispersées dans le glycérol et le nujol.

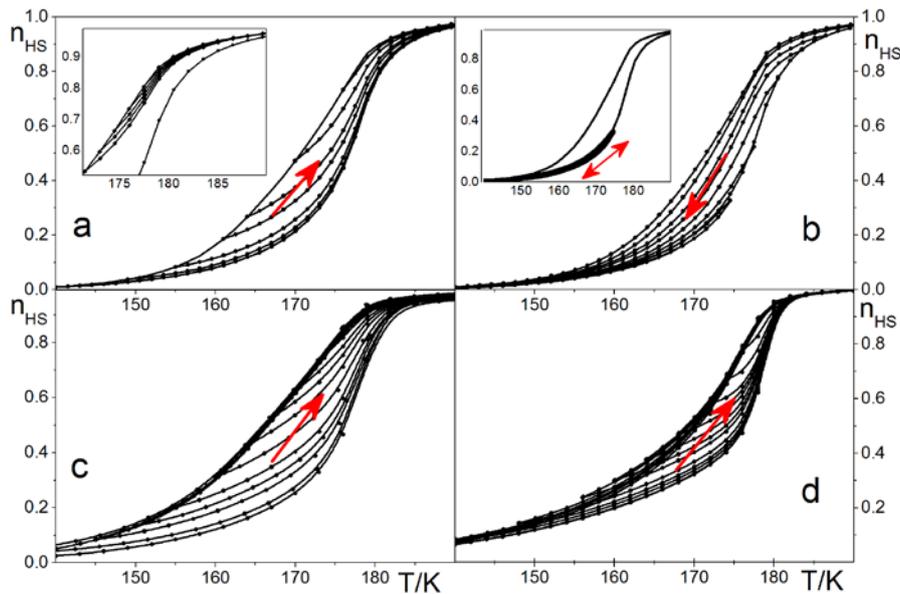


Figure 8 – Courbes FORC mesurées dans les deux branches dans le cas de microparticules dispersées dans l'eicosane (a, b, encadrées : zoom sur quelques courbes) et dans le glycérol avec différentes conditions expérimentales (c, d).

Les courbes FORC enregistrées à partir des plus hautes températures (cas de la branche descendante) pour des microparticules dispersées dans le glycérol sont différentes selon que la température maximale se situe au-dessus ($T_{\text{max}} = 250 \text{ K}$, Fig. 8c) ou au-dessous ($T_{\text{max}} = 190 \text{ K}$, Fig. 2d) de la température de transition vitreuse du glycérol ($T_g \approx 185\text{-}192 \text{ K}$). Dans le premier cas, la composante réversible est proche de celle obtenue dans le cas de l'eicosane (Fig. 2c) malgré la nature hydrophile et

hydrophobe du glycérol et de l'eicosane. Dans le second cas, le cycle décrit est plus étroit, varie légèrement et la composante réversible est plus faible. Cette observation montre que le mécanisme dépend fortement des propriétés visco-élastiques de la matrice dispersante.²²⁻²⁴

Or, le glycérol est connu pour son aptitude à former des verres par refroidissement en-dessous de sa température de transition vitreuse grâce à son réseau étendu de liaisons hydrogènes,²⁵ tandis que les structures des huiles paraffiniques comme l'eicosane ou le nujol ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$: eicosane, $n = 20$; nujol, $n = 15-50$, $T_g \approx 200 \text{ K}$ ²²) sont gouvernées par des interactions plus faibles de type van der Waals.

Juste en-dessous de T_g , la présence/mobilité de cavités de volume libre à l'échelle sub-nanométrique dans une matrice paraffinique a été détectée à partir de changements configurationnels de molécules invitées.²² Au-dessus de T_g , des processus de fusion, cristallisation et de relaxation se produisent. Dans le cas du glycérol, la coexistence de matrice élastique (de type solide fragile) incluant des poches liquides est reliée à un comportement rhéologique complexe.²⁴ Ainsi, nous pouvons considérer des changements d'interactions à l'interface matrice-particule dues au cycle thermique à travers la transition vitreuse des matrices, en plus d'effets de pression liés à la transition de spin de particules confinées dans une matrice vitreuse rigide.

Détermination de la composante réversible

La contribution des processus réversibles à la réponse de l'échantillon est calculée à partir de la pente des courbes FORC à la température de rebroussement. L'ensemble des pentes évaluées à chaque température représente la susceptibilité magnétique réversible de l'échantillon. En intégrant cette fonction dans le domaine de température où les propriétés du système changent entre l'état BS et l'état HS, on obtient la courbe rouge de la figure 9 indiquant le pourcentage de contribution réversible. Si le système évolue uniquement suivant un processus irréversible, alors l'ensemble des pentes nulles des cycles FORC à la température de rebroussement doit conduire à une valeur nulle de l'intégrale, confirmant l'absence de processus réversible.

Quand l'eicosane est utilisé comme matrice pour la dispersion des microparticules, la composante réversible de la transition de spin est estimée à 58.8% dans la branche descendante et à 69% pour la branche ascendante. La différence entre ces deux valeurs montre que différents mécanismes se produisent lorsque le composite est chauffé ou refroidi. Des résultats similaires sont obtenus avec le glycérol (respectivement 60% et 71% dans les branches descendante et ascendante).

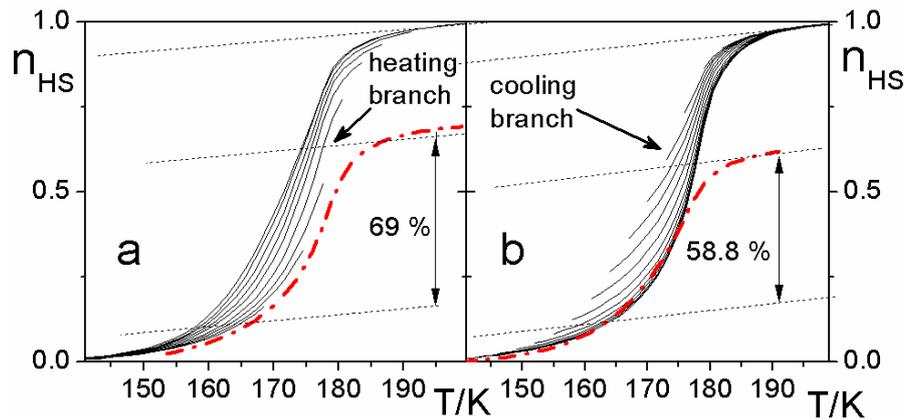


Figure 9 – Détermination quantitative des composantes réversibles (courbe en rouge) dans le cas de l'eicosane.

On trouve dans la littérature des évaluations de la contribution réversible pour des solides cristallins très dilués²⁶ ou des nanoparticules à transition de spin²¹ qui sont bien inférieures au cas présent. Le large hystérésis observé dans le cas de particules dispersées dans une matrice vitreuse n'est donc pas d'origine coopérative, contrairement au matériau massif, mais traduit l'existence d'interactions élastiques entre les particules et leur environnement. Le changement de structure des molécules durant le processus de transition HS \rightarrow BS entraîne une réduction du volume de la particule. Comme celles-ci sont synthétisées à l'état HS et que la transition de spin se produit alors que la matrice est déjà rigide ($T_{1/2} < T_g$), une réduction de la taille des particules provoque une séparation entre la particule et son environnement. En conséquence, une force élastique de plus en plus forte apparaît à la surface de la particule, entraînant l'apparition d'une force de pression négative qui va s'opposer à son changement de volume et retarder la transition vers l'état BS. Ceci se traduit expérimentalement par l'étalement et le décalage de la branche descendante vers les plus basses températures, ce qui montre que la pression négative n'est pas fixe mais varie au cours de la transition. Le fait que la branche ascendante des composites conduit à un comportement similaire aux particules sans matrice suggère que, lors du refroidissement, les interactions entre la particule et la matrice se coupent puis se restaurent au passage de la transition vitreuse à plus haute température. Une représentation simple de ce comportement est montré dans la figure 10.

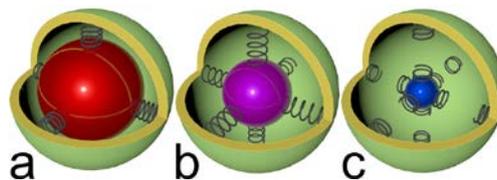


Figure 10 – Particule à transition de spin dans une matrice vitreuse : (a) Particule à l'état HS en interaction avec la matrice (interactions élastiques modélisées par des ressorts) ; (b) Au cours de la transition HS vers BS, le volume de la particule diminue, la matrice exerce progressivement une force de pression négative s'opposant au changement de volume et retardant la transition ; (c) A basse température, la particule possède un plus faible volume, les interactions élastiques se coupent, la force de pression exercée par la matrice est maintenant nulle.

Conformément à cette analyse, deux types de composantes réversibles sont distingués. Dans le cas de la branche descendante, la réversibilité est observée tant que les interactions élastiques entre la surface de la particule et la matrice sont présentes. Une fois ces interactions coupées, alors un cycle d'hystérésis peut apparaître. A l'opposé, dans le cas de la branche ascendante, le comportement réversible est observé tant que les liaisons chimiques faibles à l'origine des interactions entre la matrice et la particule ne sont pas restaurées. Le passage dans le régime visco-élastique de la matrice ($T > T_g$) conjugué à l'augmentation du volume lors de la transition $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ permet la restauration des interactions et conduit à l'observation du nouveau régime bistable.

3. Simulation des cycles d'hystérésis majeurs et mineurs à partir d'un modèle de type champ moyen.

Dans cette partie, nous proposons de simuler les cycles d'hystérésis majeurs et mineurs observés expérimentalement par la méthode FORC à partir d'un modèle de type champ moyen.²⁷ Dans ce modèle, les processus de relaxation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ et $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ sont régis par l'équation d'état ci-dessous donnant la population des espèces HS en fonction du temps, de la température, des paramètres thermodynamiques et d'un terme enthalpique de pression :

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{HS}}}{dt} = & -k_{\text{HL}}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\Gamma(1-n_{\text{HS}})}{k_B T}\right) n_{\text{HS}} \\ & + k_{\text{HL}}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\Gamma(1-n_{\text{HS}})}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0 - 2\Gamma(n_{\text{HS}} - 1/2) - p\Delta V}{k_B T}\right) (1-n_{\text{HS}}) \end{aligned}$$

Dans cette expression, ΔH^0 , ΔS^0 sont les variations standards d'enthalpie et d'entropie ; ΔV est le changement de volume de maille associé à la transition de spin ; k_{HL}^{∞} est le taux de relaxation (constant à $n_{\text{HS}} = 1$ et à haute température) ; E_a est l'énergie d'activation ; Γ est le paramètre d'interaction intermoléculaire et $-p$ est la pression rendant compte des interactions élastiques exercées par la matrice sur les particules.

En fixant un très lent balayage en température (0.001 K/s) et en introduisant les paramètres thermodynamiques reportés dans la littérature²⁸ pour le composé massif $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ($\Delta H = 1034$ K, $\Delta S = 5.87$), nous reproduisons le cycle d'hystérésis quasi-statique ($\Delta T = 2\text{K}$, $T_{1/2} = 178$ K, courbe noire sur la figure 11) avec un paramètre d'interaction Γ valant 375 K et une pression nulle ($p = 0$).

A partir de l'équation ci-dessus, nous étudions comment la courbe de transition est influencée par une pression variable p exercée sur les particules:

$$p = p_0 + \beta(1-n_{HS}) \text{ avec } \beta > 0$$

avec le terme p_0 qui est constant alors que $\beta(1-n_{HS})$ dépend de la fraction HS (comme le changement de volume de la particule) et β est distribué selon une gaussienne (déviatoin standard σ_β autour d'une valeur moyenne $\bar{\beta}$).

Les résultats des simulations sont présentés ci-dessous.

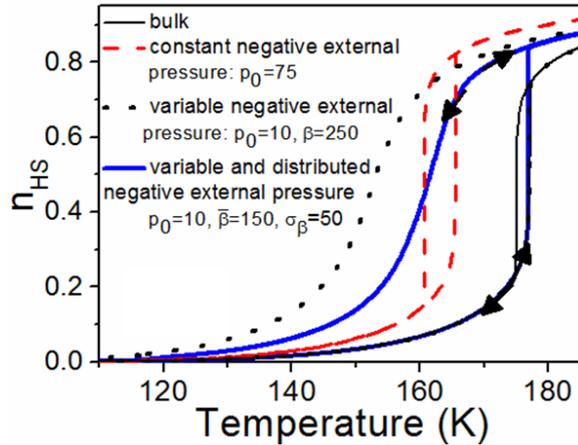


Figure 11 - Simulation des courbes de transition en fonction de la pression exercée ($p = p_0 + \beta(1-n_{HS})$).

L'application d'une force de **pression négative constante** (courbe rouge, Fig. 11) se traduit par le décalage vers les plus basses températures et l'élargissement de la boucle d'hystérésis. Ceci n'est pas observé expérimentalement.

L'application d'une force de **pression négative variable** conduit à une courbe de transition graduelle et décalée vers les plus basses températures (courbe noire en pointillée, Fig. 11) car le terme β agit en sens opposé au paramètre d'interaction Γ . Ce type de courbe correspond bien aux observations expérimentales effectuées en milieu polymérique (ex : particules dispersées dans le PVP).

Si dans la situation précédente, on suppose qu'à un certain moment au cours de la transition HS \rightarrow BS, les interactions entre la matrice et les particules se coupent (β devient nul), la pression exercée par l'environnement diminue et tend vers zéro ($p = p_0 = 0$). La particule à l'état bas spin qui ne subit plus de pression, présente alors au chauffage un comportement similaire au composé sans matrice. Un cycle d'hystérésis est décrit (courbe bleue, Fig. 11) de façon réversible si les conditions de mesures permettent la restauration des interactions élastiques entre la particule et son environnement.

En considérant ces hypothèses de travail, c'est-à-dire une force de pression négative variable exercée sur la particule par la matrice, puis la coupure/restauration des interactions élastiques pour des valeurs

convenables de la fraction HS ($n_{\text{HS}} = 0.1/0.2$), nous reproduisons non seulement le cycle d'hystérèse majeur mais également la forme des cycles d'hystérèses mineurs (Voir Fig. 12).

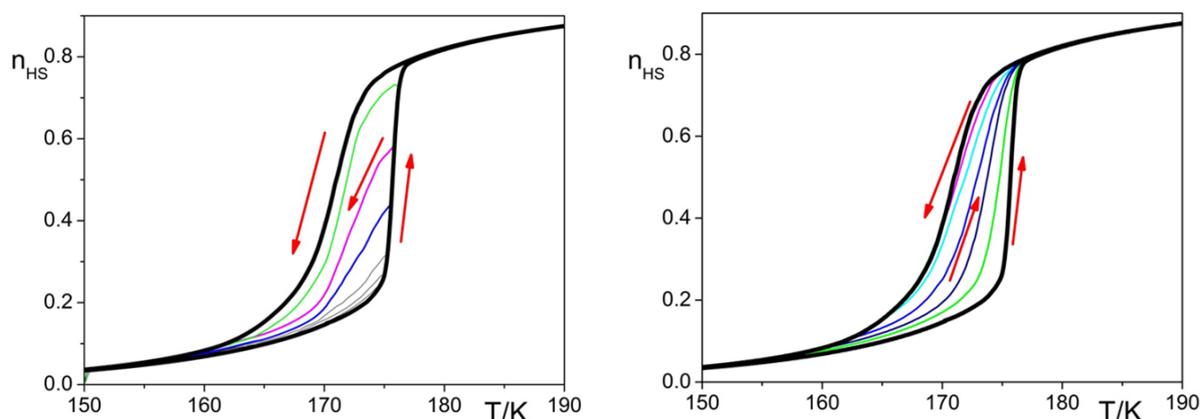


Figure 12 - Simulation des courbes FORC à partir des hautes (a) et des basses températures (b). Conditions : $\beta = 60$, $p_0 = 0$, $\sigma_\beta = 20$.

Il apparaît que la pente au point de rebroussement dépend de la fraction n_{HS} initiale et, que dans le cas où la proportion de molécules commutées ne dépasse pas une certaine valeur, alors la courbe après inversion correspond au cycle d'hystérèse majeur. Contrairement aux courbes FORC provenant de distributions standards de température de commutation qui sont parallèles à l'axe des températures,¹⁴ les courbes graduelles simulées avec l'approche champ moyen sont très similaires aux courbes expérimentales.

En conclusion de cette partie, les courbes FORCs enregistrées avec des dispersions de particules dans des matrices (glycérol, nujol, eicosane) montrent l'existence de composantes réversibles lors de la transition $\text{HS} \leftrightarrow \text{BS}$ qui ont été déterminées de façon quantitative. Ces observations confirment que la bistabilité apparente des particules n'est pas d'origine coopérative. L'existence de contributions réversibles très importantes est interprétée sur la base d'interactions élastiques matrice/particule s'opposant au changement de volume de la transition de spin et un effet spectaculaire de création/coupure des interactions lors de la transition vitreuse de la matrice ou de la conversion en forme BS. Ces hypothèses sont appuyées ici par la reproduction de l'ensemble des cycles d'hystérésis majeur et mineurs à l'aide d'un modèle de champ moyen considérant des effets de pression variables entre les particules et la matrice.

4. Mesures calorimétriques de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ sous forme de poudre dispersée dans le glycérol.

Les changements d'état de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ et du glycérol peuvent être étudiés à l'aide de mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Des mesures préliminaires en mode standard et modulé (MDSC) (en collaboration avec Dr D. Morineau, IPR, Rennes) ont été effectuées avec une poudre polycristalline de la forme II du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, le glycérol et le mélange particules/glycérol. La DSC modulée consiste à mesurer la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence soumis à une rampe de température (à vitesse fixée, ici 1 K/min) qui est modulée de façon sinusoïdale (faible variation ΔT avec une période fixée). Cette technique permet de différencier les composantes qui sont indépendantes du temps (flux de chaleur associés à des transitions réversibles) de celles dépendantes du temps (composantes irréversibles). La DSC modulée peut donc apporter des informations complémentaires par rapport à celles fournies par la technique FORC.

4.1. Mesures DSC d'une poudre polycristalline de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$.

Les données de DSC standard et modulées de l'échantillon polycristallin de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (3.3 mg) sont collectées avec la même vitesse de balayage que les mesures magnétiques (1 K.min⁻¹). Sur les graphes (Figures 13 - 14), on observe les sauts endo- et exothermique au cours respectivement, des cycles de chauffage (179.65 K, $\Delta H = 5.41 \text{ J.Mol}^{-1}$) et refroidissement (177.98 K, $\Delta H = 5.07 \text{ J.Mol}^{-1}$) qui caractérisent le processus de transition de spin (d'après les mesures magnétiques, $T_{\downarrow} = 178 \text{ K}$, $T_{\uparrow} = 180 \text{ K}$).

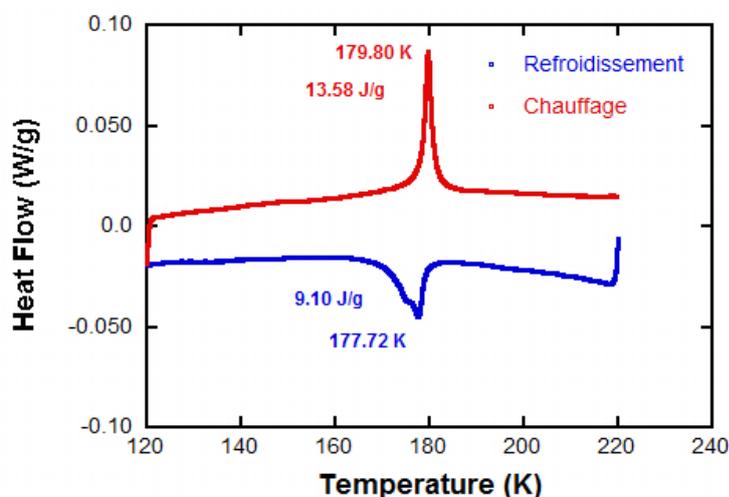


Figure 13 – Mesure de DSC standard de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (poudre polycristalline, forme II). Expérience effectuée entre 220 et 120 K à une vitesse de 1K /min⁻¹.

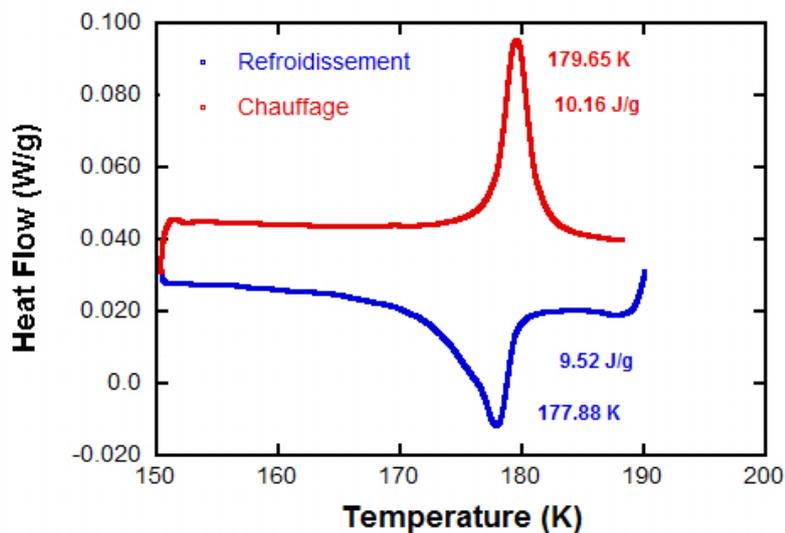


Figure 14 – Mesures de DSC modulée de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. Expérience effectuée entre 190 et 150 K à une vitesse de $1\text{ K}/\text{min}^{-1}$. (Période de modulation : 60 s, $\Delta T = 0.159\text{ K}$).

Le pic exothermique au refroidissement est relativement large et son aire est légèrement plus faible (Fig. 13,14). Il semble qu'il présente un épaulement à plus basse température qui n'est plus visible sur la courbe représentant la composante réversible de la capacité thermique massique à pression constante, C_p (Fig. 15).

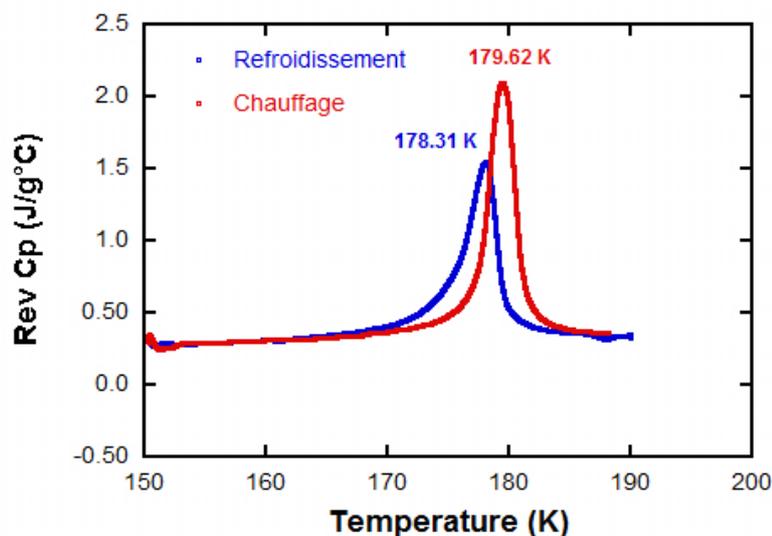
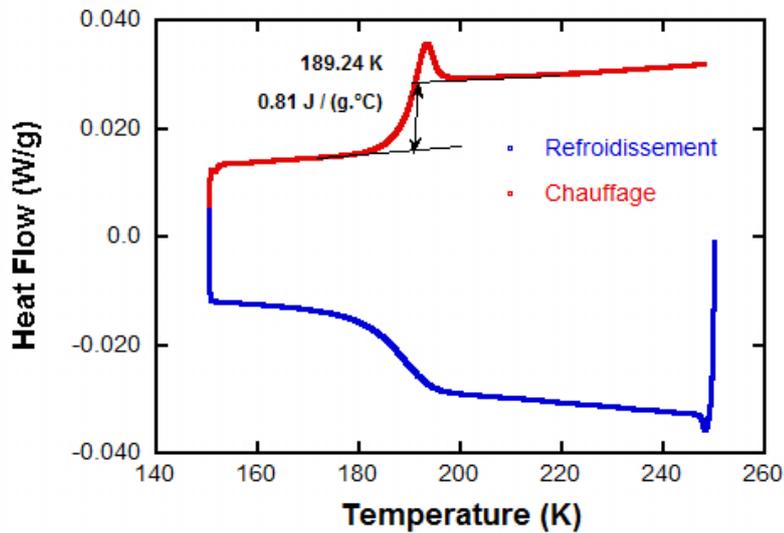


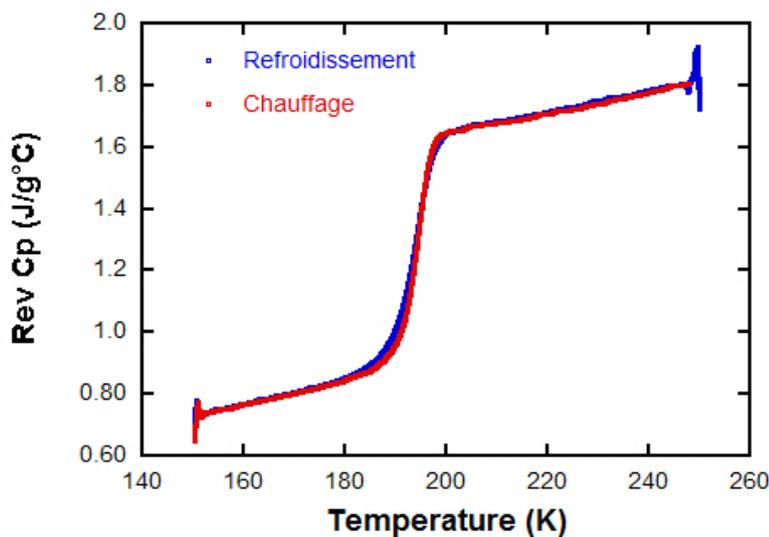
Figure 15 - Analyse de la composante réversible de la capacité thermique C_p de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ enregistrée par DSC modulée.

4.2. Mesures DSC de la matrice dispersante : le glycérol.

La mesure en DSC modulée du glycérol est présentée dans la figure 16a. Elle permet de caractériser la transition vitreuse du glycérol qui est visible à une température $T_g \sim 189$ K avec un saut de C_p (contribution réversible) lors du chauffage et du refroidissement (Fig. 16b). Par ailleurs, on observe au chauffage un pic supplémentaire d'overshoot de C_p (contribution non réversible) qui correspond à la relaxation de l'enthalpie sous T_g . Il traduit le fait que lors de la transition vitreuse, le verre reste piégé dans un état hors-équilibre et par conséquent l'enthalpie relaxe en diminuant lentement dans le temps (processus de vieillissement).



(a)

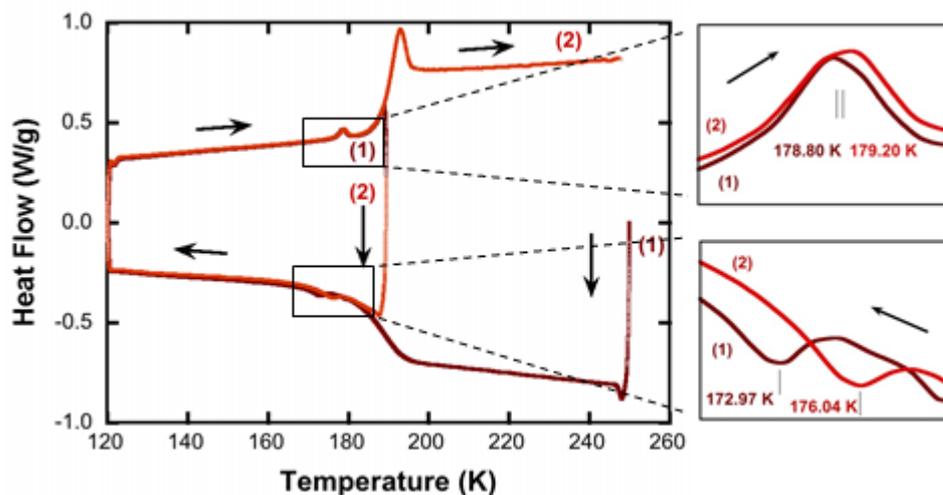


(b)

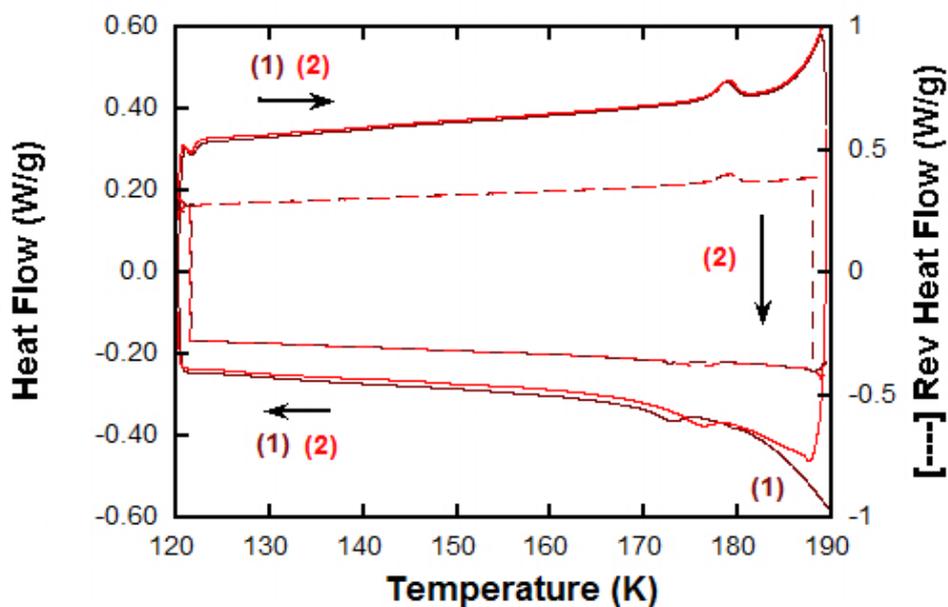
Figure 16 – (a) Mesure DSC modulée du glycérol. Expérience effectuée entre 250 et 120 K à une vitesse de $1\text{ K}/\text{min}^{-1}$. (Période de modulation : 60 s, $\Delta T = 0.159$ K). (b) Analyse de la composante réversible dans la capacité thermique massique à pression constante, C_p mesurée lors de la transition vitreuse du glycérol.

4.3. Mesures DSC de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ dispersé dans le glycérol.

La poudre (1.2 mg) dispersée dans le glycérol (rapport massique de 4.2%) est étudiée par DSC modulée en décrivant plusieurs cycles thermiques (à 1 Kmin^{-1}) entre une température maximale de 250 ou 190 K (au voisinage de la transition vitreuse du glycérol), et une température minimale de 120 K.



(a)



(b)

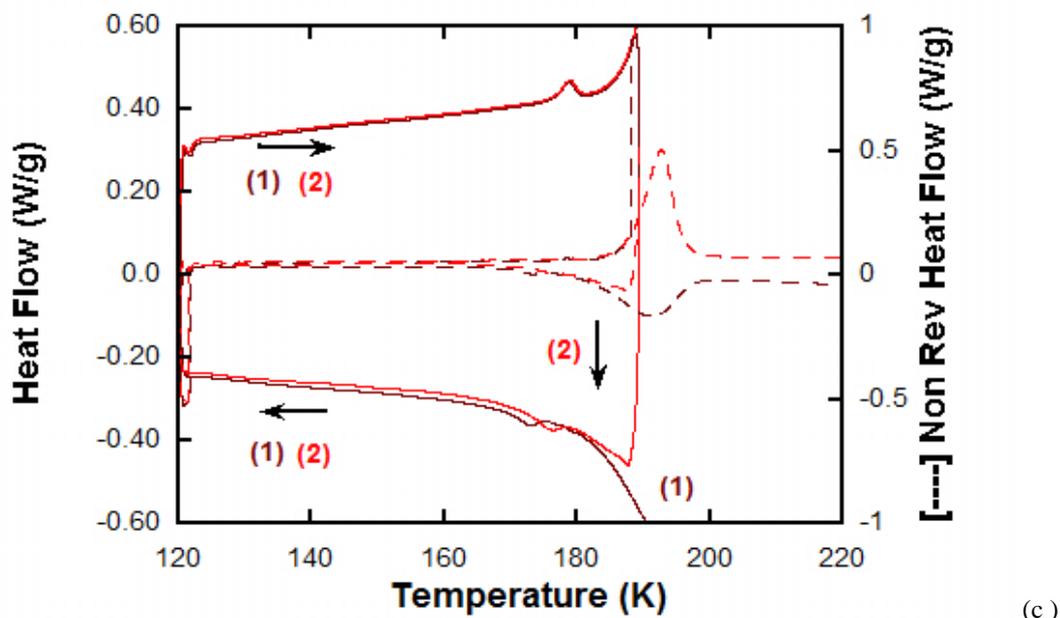


Figure 17 – Mesures de DSC modulée de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ dans le glycérol (4.43%). La température varie successivement entre 250, 120, 190 K (**cycle 1**) puis entre 190, 120 et 250 K (**cycle 2**) (modulation de $\Delta T = 0.159$ K sur 60 s). Analyse des composantes réversibles (b) et non réversibles (c).

Bien que le signal obtenu soit faible en raison de la quantité réduite de cristaux et la forte dilution par la matrice, il est tout de même possible d'observer sur les figures 17a-c les contributions liées à la transition de spin et à la transition vitreuse du glycérol.

On remarque qu'au chauffage, la transition $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ est peu affectée au cours des différents cycles thermiques (pics comparables centrés à $T_{\uparrow} = 178.80$ K lors du cycle 1 et à 179.20 K lors du cycle 2). Au contraire, la transition $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ se manifeste par un pic dont la position varie suivant la température maximale depuis laquelle on cycle l'échantillon (cycle 1 depuis $T_{\text{max}} = 250$ K, $T_{\downarrow} = 173$ et un pic très peu intense à ~ 180 K; cycle 2 depuis 190 K, $T_{\downarrow} = 176$ K). Cette branche $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ se décale vers les basses températures et l'hystérésis thermique s'élargit dès lors que l'échantillon est réchauffé bien au-dessus de la température de transition vitreuse, observation en accord avec les mesures magnétiques.

4.4. Résultats et discussion.

Le polymorphe II de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, qui est étudié ici, est préparé suivant une méthode de synthèse directe contrairement à la forme I qui est obtenue par extraction d'un ligand à partir du précurseur cationique. Dans le tableau 1, nous avons rassemblé les paramètres thermodynamiques caractérisant la transition de ces deux polymorphes de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. Dans le tableau 2, nous donnons les valeurs tirées des mesures de DSC modulées, des températures de transition et de variation d'enthalpie ΔH , ainsi que les données relatives aux composantes réversibles et irréversibles.

Tableau 1 - Paramètres thermodynamiques de la transition de spin de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ déterminés par calorimétrie adiabatique (Forme I) et DSC (Forme II). $\text{MM}(\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2) = 532.42 \text{ g mol}^{-1}$.

	Forme I	Forme I ¹⁵	Forme II ^{16, 29}
$\Delta H \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	7.90 ± 0.15	8.60 ± 0.14	5.481
$\Delta S \text{ (J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$	45.4 ± 0.8	48.78 ± 0.71	31.5
$T_{1/2}$	176.15 / 176.30	176.25	178.0 / 179.5

➤ Composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$: Température de transition et paramètres thermodynamiques.

Malgré la faible quantité de poudre utilisée pour la mesure (3.3 mg), la variation d'enthalpie ΔH et de la température de transition issues de la mesure de DSC modulée (tableau 2) sont cohérentes avec celles données dans la littérature pour la forme II (tableau 1).

Tableau 2 - Données issues de mesures DSC modulée : Température et variation de ΔH associés aux pics de flux de chaleur, contribution des composantes réversibles et non réversibles.

Température	$\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$		$\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2 / \text{glyc} \text{érol}$		
	descendante	ascendante	descendante $T_{\text{max}} > T_g \text{ (1)}$	descendante $T_{\text{max}} \leq T_g \text{ (2)}$	ascendante
T (K)	178.0	179.7	173	176	178.8
$\Delta H \text{ (J/g)}$	9.5 5.06 J mol^{-1}	10.2 5.43 J mol^{-1}	3.6	4.5	6.1
$\Delta H \text{ rev. (J/g)}$	50%	55%	65%	100%	100%
$\Delta H \text{ non rev. (J/g)}$	50%	45%	35%	-	-

➤ Comparaison avec les mesures magnétiques.

Comme cela est noté plus haut, les résultats de magnétisme et les mesures de DSC effectuées sur la même poudre polycristalline conduisent à des valeurs comparables des températures de transition. En ce qui concerne le mélange poudre / glycérol, les mesures DSC montrent au chauffage un seul pic endothermique bien défini et stable en température alors qu'au refroidissement, on observe un pic prédominant qui dépend étroitement du cycle et en particulier de T_{max} (250 ou 190 K). L'hystérésis thermique caractérisé par la différence de température $\Delta T = T_{\uparrow} - T_{\downarrow}$ est plus large lorsque le mélange

est cyclé jusqu'à $T_{\max} = 250$ K ($\Delta T = 6$ K) par rapport à celui observé ($\Delta T = 3$ K) pour $T_{\max} = 190$ K (proche de T_g du glycérol). Ces valeurs sont cependant bien inférieures à celles observées au cours des mesures magnétiques ($\Delta T = 17$ K après une trempe thermique à 10 K et une vitesse de balayage de 0.5 K.min⁻¹). Cette différence peut s'expliquer par une thermalisation différente entre les deux techniques et par une matrice plus dure, suite à la trempe thermique réalisée avant de commencer les mesures magnétiques.

Néanmoins, les tendances observées avec les deux types de mesures sont comparables : l'interaction des cristallites avec la matrice contribue à décaler la branche descendante vers les plus basses températures alors que la préservation de la branche ascendante suggère une coupure/restauration des interactions matrice/particule. Cet effet est d'autant plus important que la température maximale se situe au-delà de la température de transition vitreuse du glycérol, suggérant une meilleure restauration des interactions.

➤ Composantes réversibles/non réversibles : comparaison par rapport aux courbes FORC.

La possibilité de séparer des composantes réversibles et irréversibles par DSC modulée est intéressante par rapport aux observations faites avec la méthode FORC. Comme nous n'avons pas trouvé de référence décrivant cette analyse appliquée à des solides à transition de spin du premier ordre, nous présentons ces informations et proposons quelques points de discussion qui seront à valider par la suite.

Nous avons noté plus haut pour le composé pur, que les courbes enregistrées lors des transitions HS → BS et BS → HS présentaient des composantes réversibles et non réversibles quasi-équivalentes. On peut proposer de les rattacher à la métastabilité dans le domaine de température de l'hystérésis et les processus de nucléation/croissance de domaines de molécules de même spin, ces domaines doivent avoir une taille suffisante pour intervenir dans la transition de phase comme le montre une étude de S. Pillet et al par diffraction des RX sur monocristal de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ réalisée sur l'échelle de temps de la centaine de secondes.³⁰

Dans le cas du mélange avec le glycérol, nous remarquons que la transition HS → BS étudiée en partant de $T \gg T_g$ conduit à une composante non-réversible importante (entre 20 et 60 % suivant les expériences) alors que cette même transition étudiée depuis $T \leq T_g$ est quasiment toujours réversible. L'existence de cette composante et sa quasi-suppression lorsque la transition vitreuse n'est pas franchie semblent appuyer notre hypothèse d'interactions élastiques particules-matrice qui se créent dans le milieu fluide et se coupent lors du refroidissement de la phase vitreuse. Par ailleurs, la transition BS → HS correspond exclusivement à un flux de chaleur réversible. Ce point s'accorde aussi avec un processus qui se déroule sans interaction particules-matrice tant que la température de transition vitreuse n'est pas franchie.

Les données quantitatives ne sont pas précises du fait du rapport signal/bruit très faible et par conséquent il n'est pas possible de les relier aux données FORC qui évaluaient un 'degré de réversibilité' provenant des interactions élastiques qui correspondrait ici à la composante 'non réversible'.

Conclusions

Nous avons étudié l'hystérésis thermique qui provient du confinement des particules dans des verres moléculaires et de la création - coupure d'interactions générées par le changement de volume associé à la transition de spin et la transition vitreuse.

La méthode FORC et la DSC modulée apportent de nouvelles informations (réversibilité des transformations, aspect cinétique) sur les processus mis en jeu pour des particules de grande taille. Ces études doivent être poursuivies avec d'autres exemples de matrice vitreuse et de composé afin de relier les résultats entre eux et mieux comprendre les effets.

Il est nécessaire par ailleurs d'évaluer les effets de matrice pour des particules de plus petites tailles. Compte-tenu des derniers travaux sur les nanoparticules à transition de spin, une question à étudier est comment varie l'énergie de surface des particules lorsqu'elles interagissent avec une matrice.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser aux effets de matrice sur un second exemple de composé présentant une transition de spin du premier ordre : un complexe de Fe(III) ionique préparé avec des tailles de particules variables.

Pour terminer, une étude des effets d'environnement sur la transition de spin photo-induite du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ est actuellement en cours et a donné lieu à quelques résultats préliminaires (Fig.18).

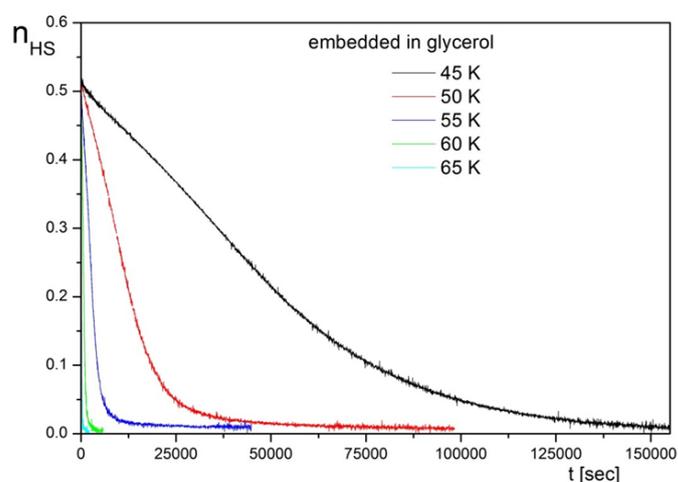


Figure 18 – Relaxation après photo-excitation de microparticules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ dispersées dans le glycérol ($\lambda = 532$ nm).

Références

1. A. Tissot, L. Rechignat, A. Bousseksou and M.-L. Boillot, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 3411-3419.
2. T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S.-i. Mouri, K. Tanaka, O. Fouche, E. Freysz and J.-F. Letard, *Chemical Communications*, 2008, **0**, 4327-4329.
3. J. F. Létard, P. Guionneau and L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **235**, 221.
4. F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan and T. Mallah, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 6584-6586.
5. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez and P. Pardo-Ibáñez, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 1359-1361.
6. P. Durand, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hebert, J. Ghanbaja, L. Aranda and D. Schaniel, *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1**, 1933-1942.
7. Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stéphan, A. Bousseksou, L. Catala and T. Mallah, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 11501-11503.
8. J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár and A. Bousseksou, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 8236-8240.
9. A. Tokarev, J. Long, Y. Guari, J. Larionova, F. Quignard, P. Agulhon, M. Robitzer, G. Molnar, L. Salmon and A. Bousseksou, *New Journal of Chemistry*, 2013, **37**, 3420-3432.
10. A. Tissot, C. Enachescu and M.-L. Boillot, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 20451-20457.
11. L. Stoleriu, P. Chakraborty, A. Hauser, A. Stancu and C. Enachescu, *Physical Review B*, 2011, **84**, 134102.
12. R. Tanasa, J. Laisney, A. Stancu, M.-L. Boillot and C. Enachescu, *Applied Physics Letters*, 2014, **104**, -.
13. C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, F. Varret, J. Linares and E. Codjovi, *Physical Review B*, 2005, **72**, 054413.
14. R. Tanasa, C. Enachescu, A. Stancu, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret and J. Haasnoot, *Physical Review B*, 2005, **71**, 014431.
15. M. Sorai and S. Seki, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1974, **35**, 555-570.
16. C. Roux, J. Zarembowitch, J. P. Itie, A. Polian and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 574.
17. C. R. Pike, A. P. Roberts and K. L. Verosub, *Journal of Applied Physics*, 2000, **88**, 967-974.
18. A. Stancu, C. Pike, L. Stoleriu, P. Postolache and D. Cimpoesu, *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**, 6620-6622.

19. C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, E. Codjovi, J. Linares and F. Varret, *Physica B: Condensed Matter*, 2004, **343**, 15-19.
20. C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, G. Chastanet, J.-F. Létard, J. Linares and F. Varret, *Journal of Applied Physics*, 2006, **99**, -.
21. A. Rotaru, F. Varret, A. Gindulescu, J. Linares, A. Stancu, J. F. Létard, T. Forestier and C. Etrillard, *The European Physical Journal B*, 2011, **84**, 439-449.
22. A. I. Fishman, A. I. Noskov and A. A. Stolov, *Spectrochim. Acta A*, 2012, **91**, 184.
23. K. Z. Win and N. Menon, *Phys. Rev. E*, 2006, **73**, 040501.
24. R. Zondervan, T. Xia, H. van der Meer, C. Storm, F. Kulzer, W. van Saarloos and M. Orrit, *P. Nat. Acad. Sci.*, 2008, **105**, 4993.
25. R. Chelli, P. Procacci, G. Cardini, R. G. Della Valle and S. Califano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 871.
26. R. Tanasa, C. Enachescu, A. Stancu, F. Varret, J. Linares and E. Codjovi, *Polyhedron*, 2007, **26**, 1820-1824.
27. J. Jęftic and A. Hauser, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 10262.
28. M. Sorai, J. Enslin and P. Gutlich, *Chem. Phys.*, 1976, **18**, 199-209.
29. E. W. Müller, H. Spiering and P. Gütlich, *Chemical Physics Letters*, **93**, 567-571.
30. S. Pillet, J. Hubsch and C. Lecomte, *Eur. Phys. J. B*, 2004, **38**, 541-552.

Chapitre IV

Effets d'environnement sur la transition de spin du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$

Introduction

Suite aux observations réalisées avec des microparticules $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ qui montraient un fort impact du polymère ou de la matrice dispersante sur la courbe de transition de spin, nous avons étudié d'autres systèmes à transition de spin du premier ordre afin de dégager des tendances et comparer les effets à plusieurs échelles. Nous avons sélectionné le composé moléculaire $[\text{Fe}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$, puisqu'à l'état massif, il présente une transition de spin coopérative centrée à 162 K et un cycle d'hystérésis de 2 K. Par ailleurs, il est possible de préparer ce matériau sous forme de micro- et de nano-cristaux de manière contrôlée.

La méthode suivie est d'examiner l'influence de la matrice sur le comportement magnétique de particules de taille micrométrique. Quelques milieux dont l'effet est notable sont ensuite retenus pour étudier l'influence de la taille des particules (poudre polycristalline, micro- et nanocristaux) puis de l'état physique de la matrice (trempe, vieillissement, recuit ...), enfin celle du taux massique de particules dispersées dans le dispersant.

Des effets significatifs étant détectés pour des microcristaux, nous avons complété ces études avec celle de monocristaux enrobés de dispersant en utilisant des mesures magnétiques et de diffraction des RX. Nous avons étudié les propriétés sous pression du composé dans le chapitre suivant.

1. Caractéristiques des matrices et conditions expérimentales.

1.1. Matrices.

Les matrices sélectionnées sont celles avec lesquelles le composé de Fe(II) avait été dispersé : des polymères (polyvinylpyrrolidone PVP, polyéthylèneglycol PEG), des huiles ou matrices moléculaires (nujol, glycérol, eicosane). L'étude a été étendue à d'autres milieux utilisés dans les mesures physiques, qui possèdent soit des fonctions hydrophobes (chaîne hydrocarbonée insaturée, paratone ; fluorée, fluorolube T80[®] ou Fomblin Y[®]), soit des fonctions hydrophiles (fonction alcool, 1-butanol, 1-hexanol, cyclohexanol). Les caractéristiques des matrices (fonction chimique, masse molaire, point de fusion, température de transition vitreuse) sont données dans l'annexe V.1.

On a vu dans le chapitre III que le PVP possède une fonction pyrrolidone. Il forme une matrice vitreuse ($T_g = 448$ K) connue pour ses excellentes propriétés d'adhérence via des contacts de van der Waals impliquant la fonction pyrrolidone.¹ Le polyéthylèneglycol (PEG) possède des groupes ether – O– ou hydroxyl –OH terminaux qui, sans densification par fusion, interagissent peu avec les particules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$.

La paratone (ou parabare 10312, Hampton Research) est une graisse cryo-protectrice utilisée par les cristallographes pour éviter le départ de solvant des cristaux. Dans sa composition, non clairement définie dans la littérature, intervient du polyisobutylène, homopolymère saturé, dont la température de transition vitreuse ($T_g = 206$ K) sera considérée par la suite. Les composés fluorés tels que le Fomblin[®] et le Fluorolube[®] (voir Annexe VI.1.) sont utilisés pour des mesures physiques sous pression et en spectroscopie infrarouge respectivement. Les alcools forment très facilement des verres par refroidissement rapide en-dessous de leur transition vitreuse. Dans cette série d'expérience, nous avons choisi des alcools possédant des températures T_g inférieures ou égales à la température de transition ($T_{1/2} = 162$ K) des particules: le 1-butanol, $T_g = 112$ K), l'hexanol ($T_g = 130$ K) et le cyclohexanol ($T_g = 160$ K).

La capacité calorifique des matrices varie avec la température (tableau 1). Les données collectées montrent que les ordres de grandeur sont comparables dans la gamme de température comprise entre 100 et 200 K utilisée pour nos expériences. Si nous choisissons une vitesse de balayage de la température lente et identique pour toutes les mesures, nous pouvons considérer que la thermalisation des échantillons est comparable. Dans le cas où la matrice change de l'état solide à l'état liquide, nous attendons un saut de la capacité calorifique et de la réponse du composite.

Tableau 1 - Evolution de la capacité calorifique (exprimée en J/g) en fonction de la température pour les matrices sélectionnées.

Composé	T (K)	Capacité calorifique C _p (J/g)	Référence
Eicosane	99.1	0.761	2
	163.0	1.080	
	250.5	1.628	
	279.1	2.143	
	10	0.0113	3
	100	0.7618	
	150	1.0019	
	200	1.2199	
	250	1.4808	
	300	1.8695	
Glycérol	102	0.6370	4
	179.8	1.0325	
	187.4 (solide)	1.8102	
	257.9 (liquide)	2.1840	
	299.4	2.4255	
Cyclohexanol	15.25 (supercooled)	0.0802	5
	135.07	0.8329	
	150.45	1.1870	
	252.03	1.5600	
	298.15 (Liquide)	2.0890	
Butan-1-ol	99.9 (Solide)	0.875	6
	151.3	1.155	
	194.6 (Liquide)	1.850	
	254.9	2.068	
	294.0	2.3648	
Polyvinyl 2-pyrrolidone (PVP)	10	0.1748*	7
	100	0.4232*	
	150	0.5612*	
	200	0.6992*	
	250	0.8372*	
	298	0.92	
Toluène	100	0.7597	8
	190	1.6279	

(*) Calculée d'après l'équation $C_p^{\text{glass}}(T) = C_p^{\text{G}}(298 \text{ K}) \times [0.16 + 3.10^{-3} \times T]$ valable pour les polymères amorphes (PVP) seulement. Donnée non trouvée dans la littérature dans le cas de l'hexanol, du Fluorolube, du Polyisobutylene L-100 et du PEG.

1.2. Conditions suivies pour les mesures magnétiques.

Nous avons dispersé les particules dans des matrices selon un rapport massique particules/dispersant fixé ($x = 1\%$) et effectué les enregistrements en suivant rigoureusement le même protocole (mesure à 1 Kmin^{-1} , entre 100 et 250 K, après une trempe préalable à 10 K pendant 30 minutes). La vitesse de balayage est très lente pour thermaliser les échantillons et minimiser les effets cinétiques dans l'hystérésis. Les conditions expérimentales et le traitement des données magnétiques sont détaillées dans l'Annexe V.3 ; Les modifications éventuellement apportées pour l'étude sont précisées dans le texte.

Les données d'aimantation M sont traitées en corrigeant du diamagnétisme (dispersant et gélule), puis en supposant comme cela a été justifié dans le cas des dispersions dans le PEG que la valeur de $\chi_M T$ est égale à respectivement 4.10 et 0.45 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 250$ et 100 K.⁹ Par ailleurs, nous avons vérifié (dans la partie 5 de ce chapitre) dans le cas de nanoparticules de 500 nm dispersées dans le butanol que le taux massique de 13 % ne change pas qualitativement le comportement magnétique observé.

2. Influence de la matrice sur la transition de spin de microparticules.

Pour cette étude, nous utilisons des particules (notées par la suite de **10 μm** , reportées dans le chapitre II) de $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ (Fig. 1a) qui se présentent sous la forme d'aiguilles de 7.5 (2.1) μm de longueur, 640 (150) nm de largeur et de 215 (35) nm d'épaisseur.

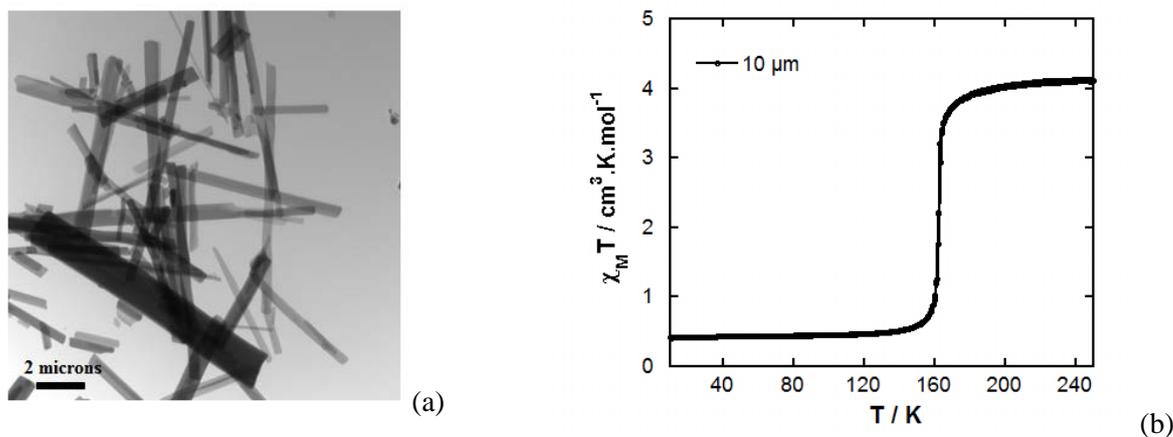


Figure 1 - (a) Clichés TEM et (b) Propriétés magnétiques des particules de 10 μm du composé $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$.

Leur comportement magnétique en l'absence de dispersant est donné dans la Figure 1b. Il s'agit d'une transition de spin coopérative centrée à 162 K (soit T_{ref} , valeur du composé massif) avec un très faible cycle d'hystérésis.

La figure 2 montre que le comportement magnétique des particules dispersées au sein d'une matrice polymérique varie suivant sa nature (PEG, PVP, paratone). Dans le PVP, la conversion de spin des particules est graduelle, décalée vers les basses températures par rapport à la référence sans dispersant et la transition débute à une température supérieure à T_{ref} . La dispersion des particules dans la paratone provoque un fort déplacement de la branche descendante ($T_{\downarrow} = 148 \text{ K} < T_{\text{ref}}$) vers les plus basses températures et à un plus léger déplacement de la branche ascendante ($T_{\uparrow} = 150 \text{ K} < T_{\text{ref}}$), formant ainsi un cycle d'hystérésis d'une largeur d'environ 2 K, étalé sur un large domaine de température. Enfin dans le PEG, la conversion de spin est graduelle, et plus décalée vers les basses températures que celle de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (chapitre III).

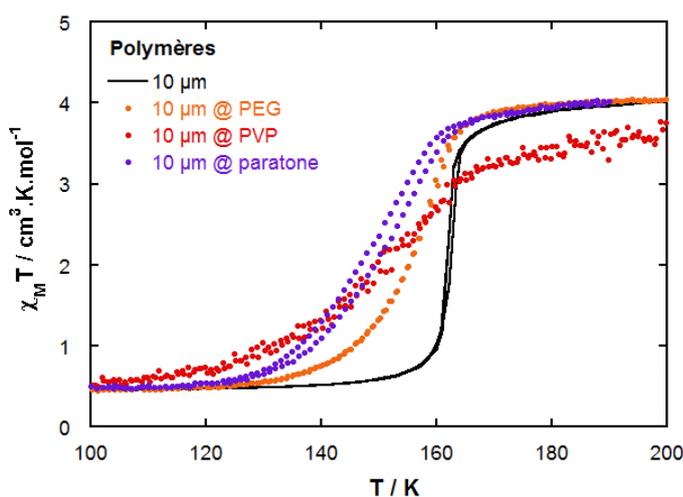


Figure 2 - Dispersion des particules de $10 \mu\text{m}$ de $[\text{Fe}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ au sein de matrices polymériques.

Dans la figure 3, le comportement magnétique des particules dispersées dans les matrices fluorés est similaire à celui observé avec le PEG, avec une perte de la coopérativité, un début de transition à une température inférieure ou égale à T_{ref} et un décalage vers les plus basses températures.

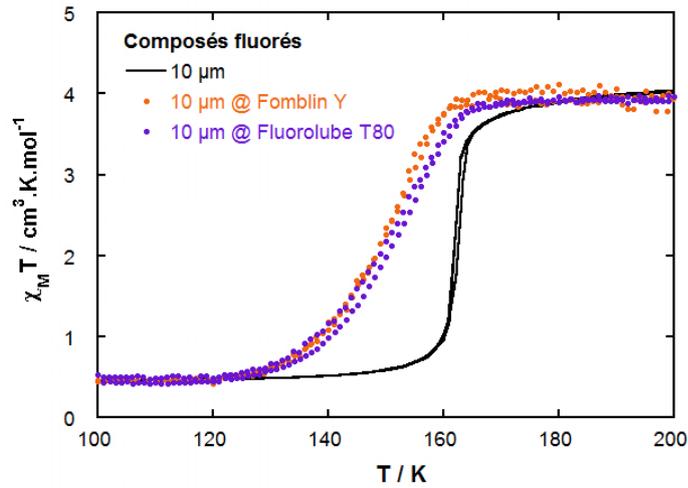


Figure 3 - Dispersion des particules de 10 μm de $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ au sein de composés fluorés.

Dans le glycérol ou l'eicosane (figure 4), on observe cette fois un cycle d'hystérésis plus large ($\Delta T = 8$ K dans l'eicosane, $\Delta T = 6$ K dans le glycérol). Par ailleurs, la courbe de transition débute clairement à haute température dans le cas de l'eicosane ($T > T_{\text{ref}}$).

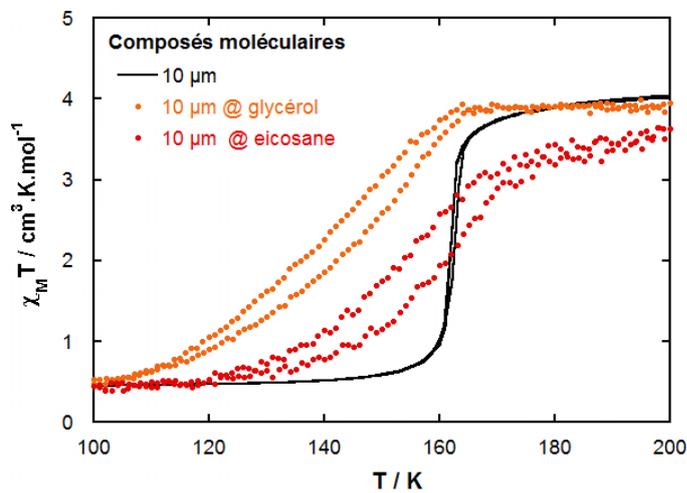


Figure 4 - Dispersion des particules de 10 μm de $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ au sein de composés moléculaires.

Enfin dans chacun des alcools (figure 5), nous observons un cycle d'hystérésis et, excepté dans le cas du butanol, les transitions débutent au-dessus de T_{ref} .

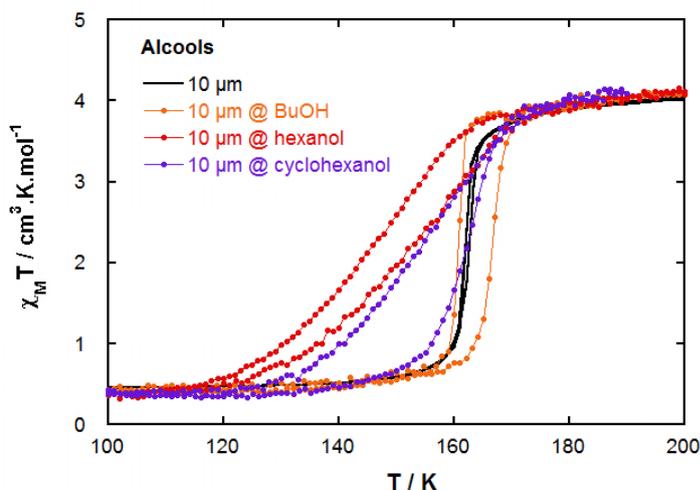


Figure 5 - Dispersion des particules de 10 μm de $[\text{Fe}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ au sein de composés moléculaires (série des alcools).

Dans l'hexanol ($T_g = 130 \text{ K}$), l'hystérésis ($\Delta T = 6 \text{ K}$) est décalée vers les basses températures ; les branches ascendantes et descendantes sont très étalées vers les basses températures. Les observations sont similaires pour le cyclohexanol ($T_g = 150 \text{ K}$), excepté une branche ascendante de l'hystérésis qui est proche de celle des particules sans dispersant ce qui conduit à une hystérésis plus large ($\Delta T = 10 \text{ K}$). Dans le cas du butanol ($T_g = 112 \text{ K}$, $T_{\text{fusion}} = 184 \text{ K}$), seule la branche ascendante est affectée par la matrice et est décalée vers les plus hautes températures ($T_{\uparrow} = 167 \text{ K}$) tandis que la branche descendante est voisine aux particules sans matrice ($T_{\downarrow} = 161 \text{ K}$). Ceci conduit donc à l'ouverture d'un large cycle d'hystérésis ($\Delta T = 6 \text{ K}$) centré cette fois à plus haute température.

Analyse des résultats

Comme observé avec les particules de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, la dispersion des particules de 10 μm au sein de matrices conduit à l'observation de différentes caractéristiques des courbes de transition (Tableau 2) :

- L'étalement de la transition entre $T_{\text{début}}$ et T_{fin} (de 20 à 150 K).
- Le décalage négatif ou positif de la température de transition par rapport au cas non dispersé ($\Delta T = T_{1/2}^{\text{dispersé}} - T_{1/2}^{\text{non dispersé}} \leq -20 \text{ K}$ ou pour le Butanol, $\Delta T = +2 \text{ K}$).
- Un caractère réversible ou non de l'évolution thermique conduisant à un cycle d'hystérésis ($\Delta T = T_{\uparrow} - T_{\downarrow} = 0$ à 8 K), dans le cas notamment des matrices formant des verres (série des alcools). La forme et la largeur des cycles d'hystérésis dépendent fortement de l'évolution thermique de la matrice de part et d'autre de la transition vitreuse.

Tableau 2 - Etude de microparticules de 10 μm dans différentes matrices. Valeur de la température de transition vitreuse de la matrice, T_g , températures de début et de fin de la conversion de spin, $T_{\text{début}}$ et T_{fin} ; de la transition de spin $T_{1/2}$, des températures de transition dans la branche ascendante et descendante de l'hystérésis, T_{\uparrow} et T_{\downarrow} .

Dispersant	T_g (K)	$T_{\text{début}}$ (K)	T_{fin} (K)	$T_{\text{début}} - T_{\text{fin}}$ (K)	$T_{1/2} = (T_{\uparrow} + T_{\downarrow})/2$ (K)	$\Delta T = T_{\uparrow} - T_{\downarrow}$ (K)
Aucun	-	152	172	20	162	< 1 K
PEG	ϕ	112	188	76	156	-
PVP	448	100	250	150	152	-
Paratone	206 ^{η}	120	190	70	149	3
Fluorolube T80	κ	120	166	46	152	-
Fomblin Y	κ	120	166	46	150	-
Glycérol	185-190	100	165	65	143	7
Eicosane	ϕ	115	250	135	158	6
1-Hexanol	130 ^{θ}	110	190	80	150	6.5
Cyclohexanol	150	110	190	80	159	8
1-butanol	112 ^{θ}	140	180	40	164	6

^{η} pour le constituant polyisobutylène) ; ^{ϕ} caractère semi-cristallin suivant la vitesse de refroidissement, ^{κ} non trouvé dans la littérature ; ^{θ} 1-butanol, $T_{\text{fusion}} = 183 \text{ K}$; 1-hexanol, $T_{\text{fusion}} = 228 \text{ K}$.

L'inclusion des particules dans des polymères (PVP, PEG) ou des composés fluorés (Fomblin[®] et Fluorolube[®]) conduit à des transitions moins coopératives. L'étalement des transitions a été relié à la formation d'interactions particules/matrice induite par le changement de volume des particules. Les changements suggèrent des interactions matrice/particules plus ou moins fortes. Les propriétés d'ancrage du PVP favorisent nécessairement la multiplication et le renforcement des interactions alors qu'un polymère comme le PEG, peu dense autour des particules tant qu'il n'a pas été fondu puis refroidi¹⁰ engendre des effets plus faibles. L'étalement de la transition est faible avec les composés fluorés. Ceux-ci sont connus pour avoir les forces de cohésion relativement faibles et être inertes chimiquement. On peut donc supposer une faible interaction avec la surface des particules. Cependant, ils forment des huiles à température ambiante et sont particulièrement denses. Les effets observés pourraient être reliés au nombre de contacts qui augmentent dans l'état liquide avec la densité de la matrice.

Dans le cas du glycérol ou de l'eicosane (matrices moléculaires), une différence notable avec l'étude de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ est le fait que la branche ascendante est plus proche de la branche descendante que de la courbe observée en l'absence de matrice. Ceci suggère qu'après la diminution de volume de

la particule induite lors de la transition HS \rightarrow BS, les interactions particules/matrices sont en partie conservées (pas/peu de coupure). Les observations étant similaires dans les deux matrices, nous ne pouvons pas les relier à la nature chimique des interactions à l'interface puisqu'ils créent respectivement des interactions hydrophiles (glycérol, OH) ou hydrophobes (eicosane, chaîne carbonée). Comme les valeurs de T_g et $T_{1/2}$ sont peu décalées par rapport aux expériences précédentes avec le Fe(II), on peut alors supposer que ce comportement pourrait être lié au facteur de forme des particules ($[\text{Fe}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ sous forme d'aiguilles de 10 μm , $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ sous une forme de prisme de 2 μm). Un autre facteur est le changement de volume associé à la transition et la contraction de la maille d'un ion Fe(II) ($\Delta V/V=0.05$ de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ entre 130 et 293 K) ou Fe(III) ($\Delta V/V= 0.03$ de $[\text{Fe}(3\text{-OMeSalEen})_2](\text{PF}_6)$ entre 120 et 200 K).

Concernant la série des alcools (Fig. 6), on distingue plusieurs cas suivant la température de transition vitreuse T_g et la température de transition $T_{1/2}$.

- $T_g \sim T_{1/2}$ (cyclohexanol, $T_g = 150$ K). L'hystérésis de 8 K résulte du décalage de la branche descendante vers les plus basses températures et d'une branche ascendante voisine de celle des particules nues. Ce cas correspond à l'étude faite avec $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$.

- $T_g < T_{1/2}$ (hexanol, $T_g = 130$ K). L'hystérésis est décalée vers les basses températures mais la branche ascendante est impactée par la matrice. Ces observations montrent l'importance du domaine de température choisi (ici $T_{\text{min}} = 100$ K et $T_{\text{max}} = 250$ K) qui détermine l'évolution de la matrice de part et d'autre de la transition vitreuse. La valeur de $T_g - T_{\text{min}}$ doit être suffisamment large pour que la branche ascendante corresponde à celle des particules sans dispersant (changement de volume des particules et coupure des interactions avec la matrice). Par ailleurs, on constate que la valeur de $T_{1/2}$ diminue avec T_g et la boucle d'hystérésis se forme à une température bien supérieure à T_g (190 K à comparer à 130 K), où la viscosité de la matrice est plus faible.

- $T_g \ll T_{1/2}$ (butanol, $T_g = 112$ K, $T_{\text{fusion}} = 183$ K). Si T_g est encore réduite, on observe un comportement très particulier. Dans le butanol, seule la branche ascendante de l'hystérésis est affectée par la matrice et est décalée vers les plus hautes températures ($T_{\uparrow} = 167$ K) tandis que la branche descendante est similaire à celle des particules sans matrice ($T_{\downarrow} = 161$ K). Entre 180 K et T_{max} , deux températures très éloignées de T_g , la matrice devient d'abord moins visqueuse puis fluide. Elle n'influence plus le processus à température décroissante ce qui suggère que lors du changement de volume autour de 162 K, la particule n'est pas soumise à des interactions élastiques avec l'environnement. A température croissante au contraire et malgré l'écart de 40 K entre T_g et $T_{1/2}$ la transition est toujours abrupte et retardée, ce qui se compare à un effet de pression positif. A cette température, le milieu est dans un état visco-élastique. On peut faire les hypothèses d'un renforcement

des interactions, d'un fort effet cinétique, d'une matrice encore très rigide au voisinage de $T_{1/2}$, ou bien d'une réduction du volume de la cavité offerte à la particule.

Pour résumer, cette étude confirme que les interactions entre particules et matrice sont plus ou moins fortes et nombreuses suivant la nature chimique et l'état de la matrice lors de la dispersion des particules. L'élargissement de la zone de transition en dépend. Il apparaît aussi que l'écart entre la transition vitreuse de la matrice et la transition de spin, et le choix du domaine de température par rapport aux processus précédents sont déterminants pour l'hystérèse (forme, largeur) ainsi que le décalage de $T_{1/2}$. Des écarts de comportement entre particules de Fe^{III} et de Fe^{II} peuvent suggérer une influence de la morphologie des particules (taille, forme, rapport surface/volume) et du changement de volume associé à la conversion de spin. Ces aspects sont étudiés dans la suite de ce chapitre, ainsi que l'influence de l'état physique de la matrice (rigidité, viscosité).

Pour cela, nous avons choisi de travailler avec deux milieux : le butanol ($T_g = 112 \text{ K}$) et la paratone ($T_g = 210 \text{ K}$) et deux types d'échantillons : des particules de **500 nm** afin d'évaluer l'influence de la taille et de la forme des particules, puis **l'état massif** (poudre polycristalline ou monocristaux).

3. Effets d'environnement en relation avec la taille des particules.

Lorsque nous réduisons la taille des particules, nous isolons des objets de 500 nm (448 (150) nm x 200(50) nm x 34 (7) nm) (Fig. 6a) dont le rapport surface sur volume est 6 fois plus important que celui des particules de 10 μm et nous modifions leurs formes (plaquettes de 500 nm, aiguilles de 10 μm). Les propriétés magnétiques des particules de 500 nm sont donc examinées en l'absence puis en présence de dispersant pour ensuite les comparer à celles de particules d'autres tailles.

A la différence du composé massif ou des particules de 10 μm , le processus observé avec les particules de 500 nm pures est graduel, centré à 162 K et parfaitement réversible (Fig. 6b). La variation de $\chi_M T$ n'est pas achevée au-dessus de T_{ref} et la valeur à 250 K vaut $4.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le tableau 3 ci-dessous présente les caractéristiques des particules (taille, forme, rapport surface/volume) et pour la comparaison, celles des échantillons massifs étudiés par la suite.

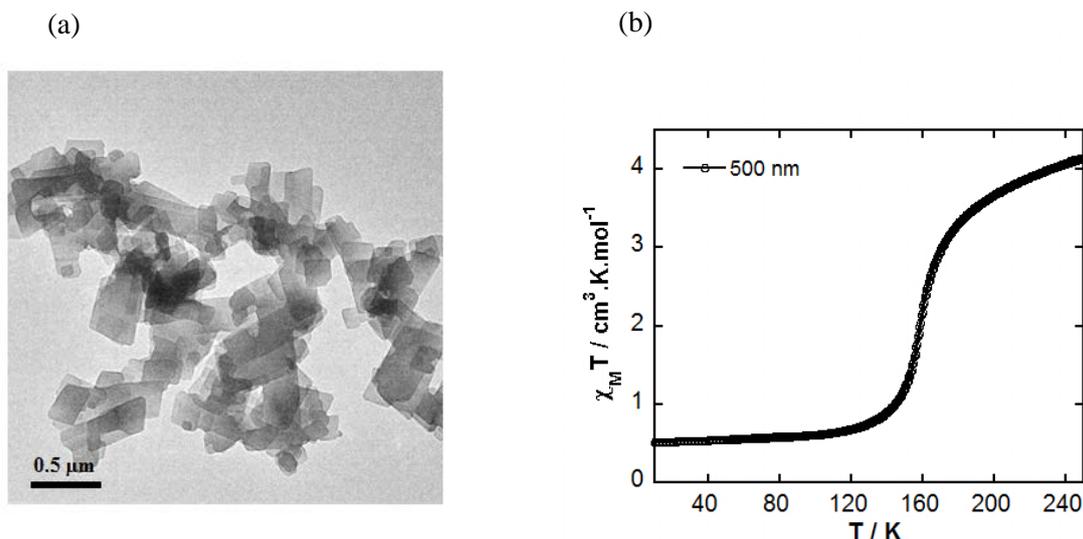


Figure 6 –(a) Particules de 500 nm du composé $[\text{Fe}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ (b) propriétés magnétiques en l'absence de dispersant. Mesures magnétiques effectuées à $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Particules	Taille / forme	Surface (μm^2)	Volume (μm^3)	Rapport Surface / Volume (μm^{-1})
Etat massif (monocristal)	230 μm x 100 μm x 15 μm Plaquettes	55900	345000	0.16
Etat massif (poudre polycristalline)	50 μm x 50 μm x 10 μm Plaquettes	7000	25000	0.28
10 μm	7 μm x 790 nm x 220 nm Aiguilles	14.49	1.2166	11.91
500 nm	458 nm x 200 nm x 34 nm Plaquettes	0.228	3.11×10^{-3}	73.32
60 nm	60 nm Sphères	0.0113	0.11×10^{-3}	100

Tableau 3 – Tailles et formes des particules étudiées.

Les particules dispersées dans la paratone et le butanol sont mesurées comme précédemment (trempe à 10 K pendant 30 min, suivie de cycles thermiques entre 100 et 250 K). Les résultats (figure 7 et 8) montrent dans le cas de la paratone, que l'on conserve un comportement graduel décalé vers les basses températures ($T_{1/2} = 150\text{ K}$) et débutant au-dessus de T_{ref} . Au premier cycle de chauffage, la courbe

n'est pas tout à fait superposée (faible hystérésis de ~2 K attribuable à des effets de trempe) mais ensuite la courbe est décrite réversiblement.

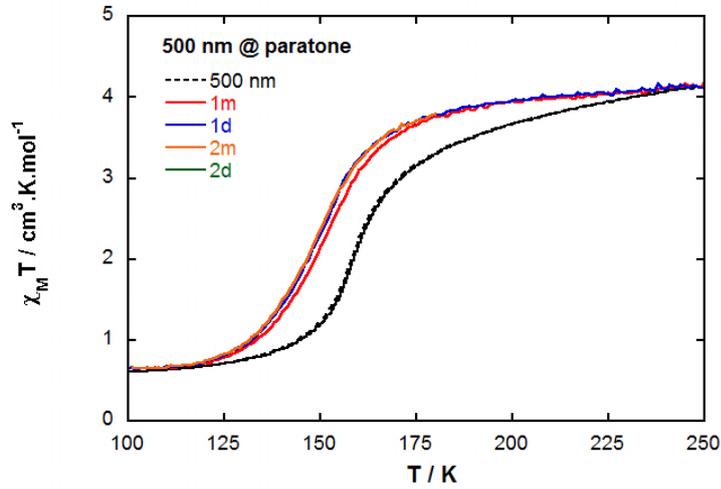


Figure 7 – Variation $\chi_M T$ en fonction de T de particules de 500 nm dispersées dans la paratone. Cycles successifs entre $T_{min} = 100$ K et $T_{max} = 250$ K après la trempe à 10 K : au chauffage (—, 1 puis —, 2) au refroidissement (—, 1 puis —, 2). (---) Particules sans dispersant.

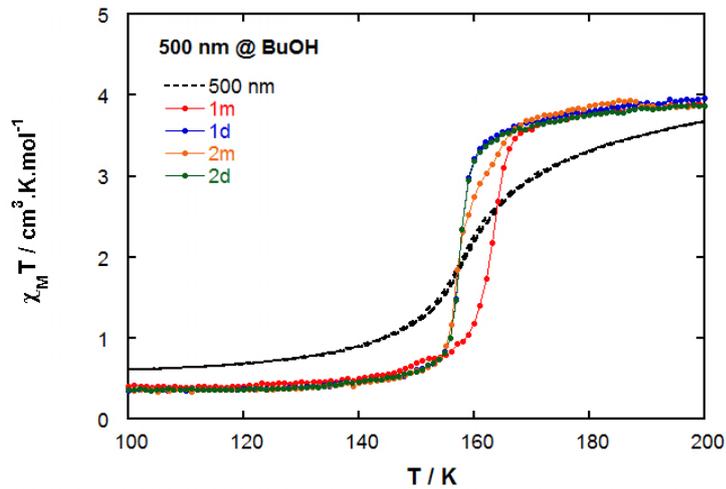


Figure 8 - Variation $\chi_M T$ en fonction de T pour des particules de 500 nm dispersées dans le butanol. Cycles successifs entre $T_{min} = 100$ K et $T_{max} = 250$ K après la trempe à 10 K : au chauffage (—, 1 puis —, 2) au refroidissement (—, 1 puis —, 2). (---) Particules sans dispersant.

Le comportement dans le butanol (figure 8) est plus surprenant. Il s'agit d'une transition de spin coopérative avec ouverture d'une hystérèse de 5 K alors qu'en l'absence de dispersant la conversion de spin des particules de 500 nm est graduelle du fait de la réduction en taille. Cette hystérésis est liée à l'histoire thermique du matériau puisque qu'elle disparaît au cours des cycles suivants (branche ascendante en partie superposée à la branche descendante). Cependant le processus reste coopératif.

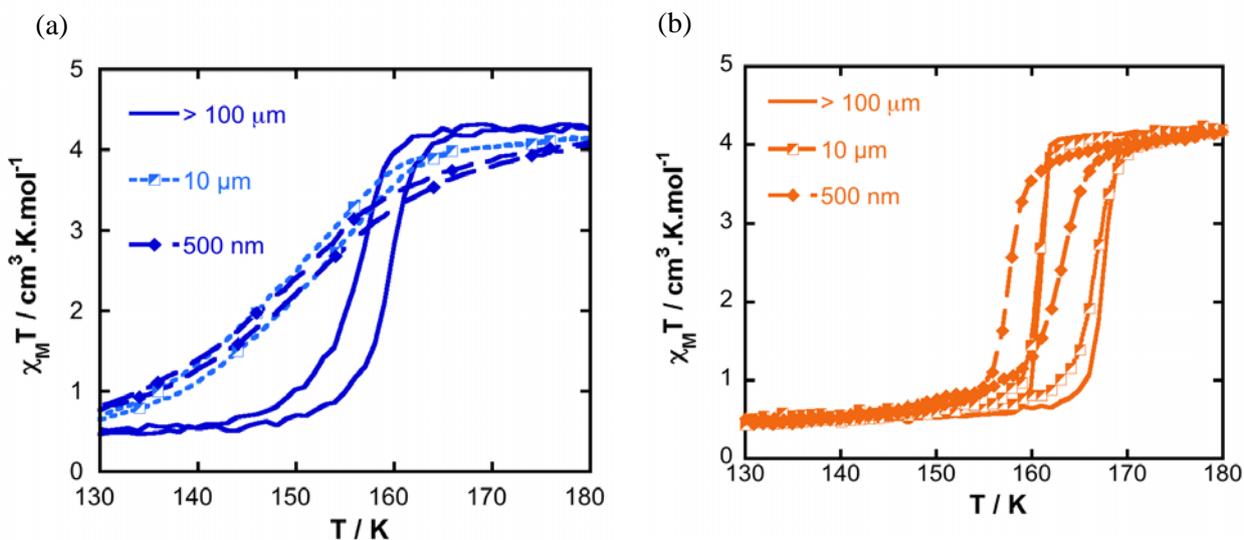


Figure 9 - Effets de taille sur l'amplitude des effets d'environnement observés pour 2 milieux : particules dispersées dans la paratone (a), le butanol (b). Mesures magnétiques effectuées à $1\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Dans la figure 9, nous superposons les courbes de transition mesurées dans la paratone ou le butanol pour les particules de 500 nm, 10 μm et à l'état massif.

Nous rassemblons dans le tableau 3, les caractéristiques des courbes enregistrées en fonction de la taille des particules et de l'environnement. Pour la comparaison, nous ajoutons les données collectées dans les mêmes conditions avec le composé massif (partie 6), d'autres tailles et matrices (eicosane, glycérol) (partie 7 ou annexe V.4). En l'absence de matrice, la coopérativité, l'hystérésis et la température de transition sont modifiées par la réduction de taille des particules.

Tableau 3 - Pour chaque matrice ou taille de particule étudiée, valeurs de la température de transition vitreuse, T_g ; des températures de début et de fin de la conversion de spin, $T_{\text{début}}$ et T_{fin} ; de la transition de spin $T_{1/2}$; de la différence $\Delta T = T_{\uparrow} - T_{\downarrow}$ des températures de transition dans la branche ascendante (T_{\uparrow}) et descendante (T_{\downarrow}) de l'hystérésis.

Echantillon	Milieu (T_g) (K)	$T_{\text{début}}$ (K)	T_{fin} (K)	$T_{\text{début}} - T_{\text{fin}}$ (K)	$T_{1/2} = (T_{\uparrow} + T_{\downarrow})/2$ (K)	$\Delta T = T_{\uparrow} - T_{\downarrow}$ (K)
Massif (poudre)	-	155	170	15	162	1
10 μm	-	152	172	20	~162	< 1
500nm	-	100	250	150	160	-
Massif	Paratone (206 ⁿ)	130	175	45	158	3
10 μm	Paratone (206 ⁿ)	120	190	70	149	3
500 nm	Paratone (206 ⁿ)	100	200	100	152	~2
Massif (poudre)	Butanol ^{ζ} (112)	155	175	20	164	~6
10 μm	Butanol ^{ζ} (112)	140	180	40	164	6
500 nm	Butanol ^{ζ} (112)	130	200	70	160	~6
Massif (poudre)	Glycérol (185-190)	120	175	55	156	8
10 μm	Glycérol (185-190)	100	165	65	143	~7
Massif (poudre)	Eicosane	135	200	65	160	8
10 μm	Eicosane	115	250	150	158	~6
500 nm	Eicosane	90	250	160	162	-
10 μm	Toluène ¹	155	168	13	163	4
	Toluène ²	145	168	23	161	8

(ζ) T_{fusion} (butanol) = 183 K, (¹) cycle 1, (²) cycle 2

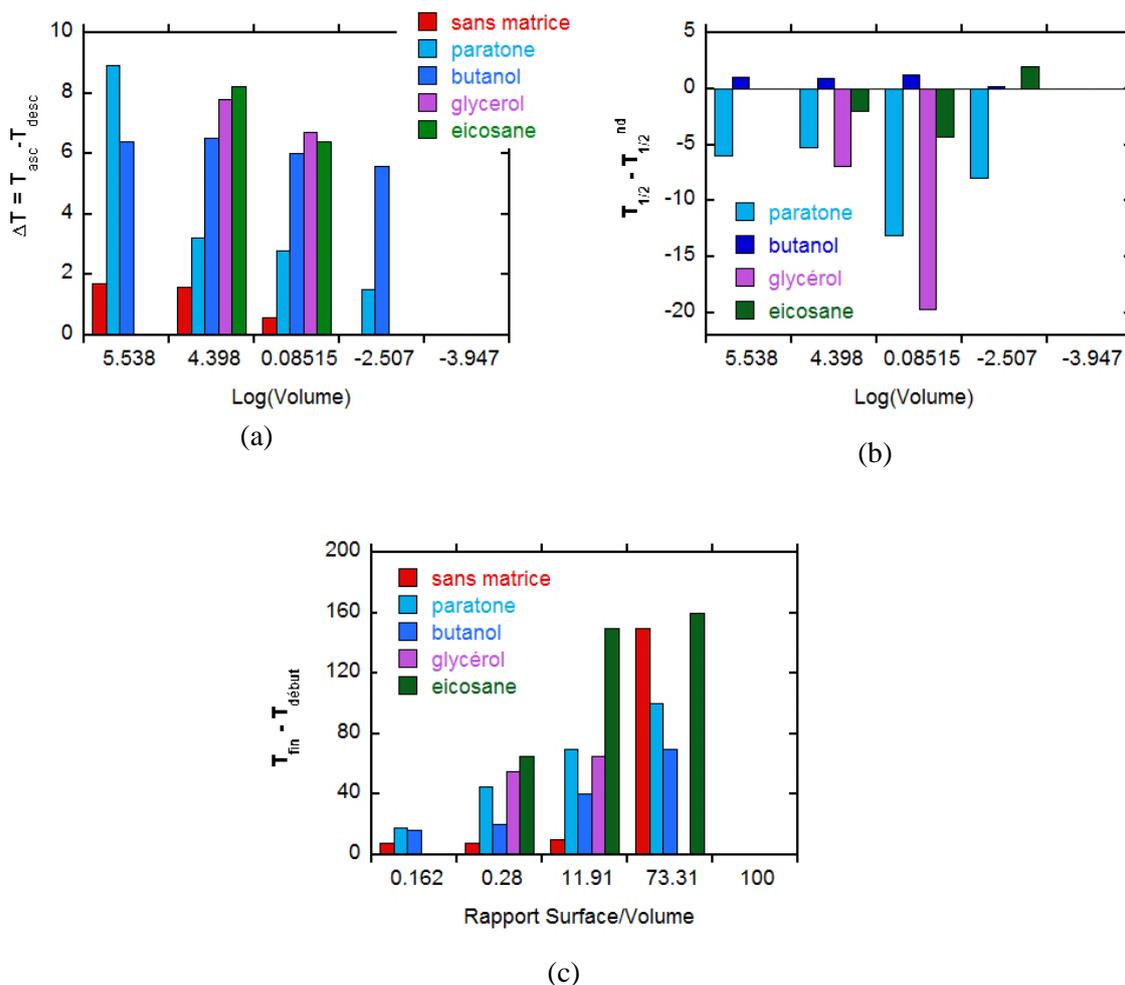


Fig. 10 : (a) Evolution de la largeur de l'hystérésis thermique (en K) en fonction du volume des objets pour différentes matrices. Pour comparaison sont ajoutées les données obtenues sans dispersant, avec des monocristaux. L'échelle $\text{Log}(\text{Volume})$ correspond à des microcristaux (5.5), la poudre polycristalline (4.4), des microcristaux (0.09) et des nanocristaux (-2.5). (b) Variation de la température de transition $\Delta T = T_{1/2} - T_{1/2}^{\text{nd}}$ par rapport au même échantillon non dispersé (noté nd). (c) Étalement en température de la transition $\Delta T = T_{\text{fin}} - T_{\text{début}}$.

La dispersion dans une matrice fait apparaître une hystérésis élargie par rapport à l'état massif (le plus coopératif) qui diminue avec la taille des objets (Fig. 10a). Le plus souvent, la température de transition est plus faible que celle sans dispersant (Fig. 10b) et diminue avec la taille. De même, l'étalement augmente entre 45 et 150 K (Fig. 10c) avec la réduction de taille. Ces évolutions sont retrouvées pour le glycérol et l'eicosane (Fig. A28 et A29, annexe V.4).

Le butanol est la seule matrice conduisant à un décalage positif (taille $\geq 10 \mu\text{m}$) ou nul (taille = 500 nm) de la température de transition ($T_{1/2} > T_{\text{ref}}$) quelque soit la taille. La coopérativité (étalement de 20 à 70 K) et la largeur de l'hystérèse (de 6 à 5 K) varient peu (Fig. 10b).

Un point nouveau montré par cette étude est que malgré la perte de la coopérativité due à la miniaturisation du composé (particules de 500 nm), nous pouvons retrouver grâce aux interactions matrice/particule un régime bistable à partir d'un processus initialement graduel. Le cycle d'hystérésis est très faible dans le cas de la paratone ($\Delta T \sim 2$ K) mais est plus important dans le cas du butanol ($\Delta T \sim 6$ K).

4. Influence de l'état de la matrice.

Les matériaux vitreux sont formés par un refroidissement rapide. Leur état n'étant pas à l'équilibre, leurs propriétés évoluent très lentement dans le temps, en particulier le volume, la rigidité. Au-dessus de la transition vitreuse (T_g), on distingue une zone de température ($T_g < T < 1.2 T_g$) où la viscosité est très élevée et des propriétés particulières (cinétique, degrés de liberté, effet collectif...) sont décrites pour certains fluides dits 'fragiles' par rapport aux fluides 'forts' (partie 2.4.2., Chapitre I). Pour notre étude, nous faisons varier l'état de la matrice en jouant par conséquent sur la température (trempe ou recuit) et la transition vitreuse (vieillessement).

4.1. Effets de vieillissement de la matrice.

L'effet du vieillissement a été étudié avec le butanol au voisinage de T_g et des échantillons de nano- (500 nm), microparticules (10 μm) et de poudre polycristalline.

Dans le cas des nanocristaux, les mesures magnétiques successives sont : (i) un cycle (noté 1) entre $T_{\min} = 130$ et $T_{\max} = 200$ K ($T_g < T_{\min}$) où le butanol est dans un état visco-élastique, puis fluide; (ii) un cycle 2 où l'échantillon est placé à $T_{\text{vieilli}} = 115$ K $\sim T_g$ pendant 1 h avant la mesure (à partir de $T_{\min} = 115$ K); le cycle 3 où l'échantillon reste à $T_{\text{vieilli}} = 90$ K pendant 5 h avant la mesure (à partir de $T_{\min} = 90$). La figure 11 montre les comportements magnétiques observés du fait de ces traitements.

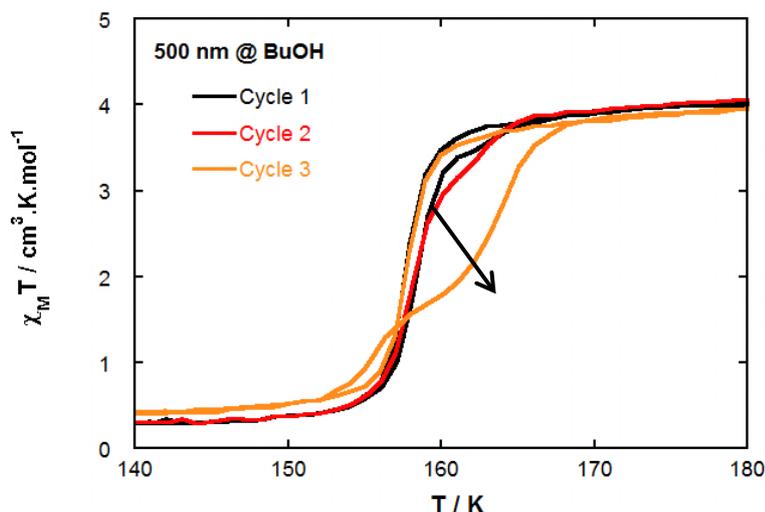


Figure 11 - Effet du vieillissement sur le comportement magnétique de nanoparticules de $[\text{Fe}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ dans le butanol. Cycle 1 (noir): composé cyclé à $T > T_g$ où BuOH est un liquide visqueux puis fluide ($T > T_{\text{fusion}}$); Cycle 2 (rouge): composé cyclé après 1 h d'attente à $115 \text{ K} < T_g$; Cycle 3 (orange): composé cyclé après 5 h d'attente à $90 \text{ K} < T_g$.

Le **Cycle 1** montre une transition de spin coopérative, centrée à 158 K mais aucune boucle d'hystérésis, contrairement aux mesures précédentes après une trempe à 10 K (figure 8). Dans le **Cycle 2**, après une thermalisation autour de T_g , le comportement magnétique a un peu évolué dans la partie haute température de la branche ascendante. L'effet conduisant à l'ouverture du cycle d'hystérésis et le décalage de T_{\uparrow} débute avec l'augmentation considérable de la viscosité de la matrice aux alentours de T_g ($T < 1.2 \times T_g = 135 \text{ K}$). Concernant le **Cycle 3**, l'évolution du matériau est nettement visible après une longue durée de vieillissement à 90 K . La branche ascendante est nettement décalée dans la partie haute température et l'hystérèse partielle est comparable en largeur à celle observée plus haut après une trempe à 10 K (Figure 14).

Cette étude démontre que la trempe, puis le vieillissement de la matrice de BuOH en-dessous de T_g sont nécessaires pour augmenter $T_{1/2}$, observer une boucle d'hystérésis dans les propriétés magnétiques des nanoparticules. Le fait que la boucle soit incomplète suggère une transformation très lente et inhomogène de la matrice après le traitement de l'échantillon à 90 K .

4.2. Effet de trempe et de recuit de la matrice.

Nous modifions ici l'état de la matrice, le butanol ($T_g < T_{1/2}$) ou la paratone ($T_g > T_{1/2}$) en réalisant un recuit et une trempe thermique. Le recuit au-dessus de T_g (et au-dessus de T_{fusion}) dans le cas du n-butanol doit permettre de relaxer des contraintes et/ou restaurer des interactions au voisinage de l'interface des particules. Les courbes de transition des nanoparticules de 500 nm étant dans la paratone quasi-réversibles (pas ou peu d'hystérèse), nous réalisons cette étude avec la poudre polycristalline pour comparer les deux matrices ($T_{1/2} = 162$ K).

4.2.1. Cas du butanol ($T_g = 112$ K, $T_{\text{fusion}} = 183$ K).

Nous étudions la poudre de composé massif dispersée dans le butanol. Dans le **cycle 1** (figure 12a) qui débute à 200 K, la matrice est conservée dans un état viscoélastique ($T > T_g$) ou fluide ($T > T_{\text{fusion}}$) entre les températures de mesure $T_{\text{max}} = 200$ K et $T_{\text{min}} = 130$ K. Lors du **cycle 2** (figure 12b), l'échantillon est d'abord réchauffé à T_{amb} puis trempé à 10 K (30 min) et maintenu à $T_{\text{vieilli}} = 90$ K (2 h) avant de débiter les mesures magnétiques entre $T_{\text{min}} = 90$ et $T_{\text{max}} = 200$ K.

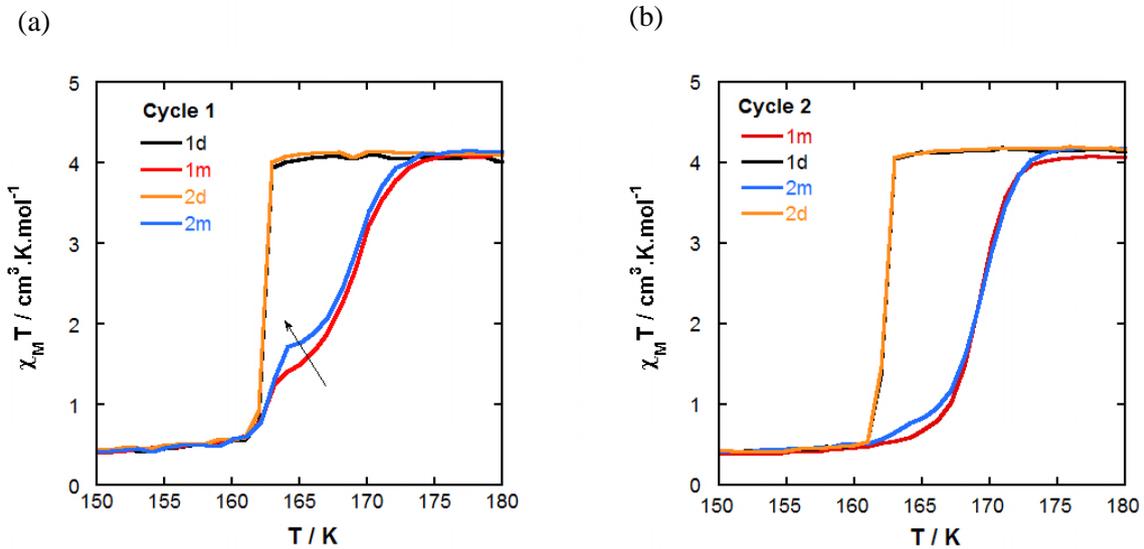


Figure 12 - (a) Mesures magnétiques ($1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) de la poudre polycristalline dispersée dans le butanol sans trempe thermique (cycle 1) ; (b) après vieillissement à $T_{\text{vieilli}} = 90 \text{ K} < T_g$ pendant 2 h (cycle 2) au chauffage (—, 1 puis —, 2) et au refroidissement (—, 1 puis —, 2).

L'hystérésis incomplet qui apparaît dans le cycle 1 (Fig. 12a) est associé à des branches stables à température décroissante (1d et 2d) correspondant au matériau sans matrice ($T_{1/2} = 162 \text{ K}$) alors que les branches à température croissante varient faiblement pour se rapprocher de la branche descendante (relaxation progressive de la matrice). L'hystérésis est complet après la trempe à 10 K et le vieillissement en-dessous de T_g (cycle 2, Fig. 12b) et à nouveau la branche ascendante varie un peu au cours des cycles suivants.

On peut souligner que les effets d'environnement se développent déjà dans le cycle 1 lorsque le composite est cyclé au-dessus de T_g , ils sont beaucoup plus importants que ceux décrits plus haut (Figure 10) pour les nanocristaux. Ceci suggère que le changement de volume associé à la transition, plus important sur les cristaux de plus grandes tailles intervient plus difficilement lorsque la matrice devient plus rigide.

4.2.2. Cas de la paratone (T_g aux alentours de 206 K).

Les expériences avec la paratone ($T_g \sim 200 \text{ K}$) sont menées en suivant un **cycle a** (figure 13a) qui consiste à tremper l'échantillon massif à 10 K (30 min) puis à cyclé la température de mesure entre 100 et 190 K (soit $T_{\text{max}} < T_g$). Dans le **cycle b** (figure 13b), l'échantillon est d'abord recuit pendant 250 K (2 h, soit $T_{\text{recuit}} > T_g$) avant d'être mesuré (successivement entre 250, 100, 190, 100 et 200 K).

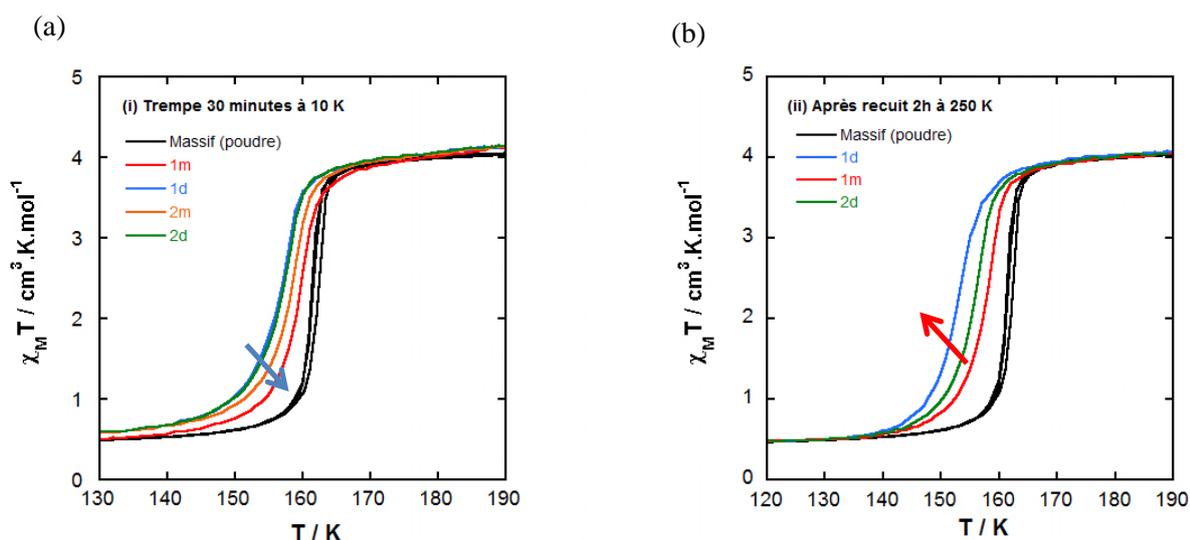


Figure 13 - (a) Mesures magnétique de la poudre polycristalline dispersée dans la paratone (a) après une trempe à 10K (30 min) (cycle 1 entre 100 et 190 K). (b) après un recuit pendant 2 h à 250 K (cycle 2, mesure de 250 à 100 K (1d, -) puis entre 100 et 190 K (1m, -), 190 et 100 K (2d, -)).

Par rapport au composé sans paratone ($T_{1/2} = 162$ K), dans les deux cycles a et b, les courbes de transition sont déplacées de quelques kelvin vers les basses températures et elles sont plus progressives (tableau 3).

Les différentes courbes enregistrées dans chaque cycle de mesure varient faiblement entre elles. La trempe à 10 K décale vers les hautes températures la courbe enregistrée lors du chauffage (1m), et est sans effet sur la courbe inverse (1d ou 2d), ce qui donne lieu à une petite hystérèse (3 K) laquelle se réduit après le premier cycle. Au contraire, le recuit ($T > T_g$) affecte la mesure lors du refroidissement (cycle b, figure 13b). La courbe correspondante (1d) est déplacée de 4 K vers les plus basses températures par rapport au cycle précédent. On vérifie que la branche ascendante n'est pas modifiée et que la première boucle d'hystérésis d'environ 5 K diminue en largeur dans les cycles suivants où l'échantillon n'est plus recuit à 250 K (Tableau A4, annexe V.5).

En accord avec les observations précédentes, cette étude montre que la largeur de l'hystérèse est modulée par l'histoire thermique de la matrice. L'influence de la paratone sur la branche descendante de l'hystérèse est plus grande après la fluidification (ou le recuit) de la matrice. Ceci a été associé à la création d'interactions chimiques (van der Waals) entre la surface des particules et le dispersant qui influencent le changement de volume de la particule lors de la conversion de spin thermo-induite. La branche ascendante est modifiée par la rigidification du milieu.

5. Influence du rapport massique particule / matrice

Pour vérifier l'importance des conditions expérimentales choisies (partie 1), nous avons effectué des mesures magnétiques avec un taux massique (x) de particules de 500 nm de 13 % au lieu de 1 % dans les expériences précédentes (Figures 8 et 11) avec le butanol comme dispersant. La mesure (détails en annexe V.6) est conduite comme précédemment : d'abord une trempe à 10 K puis un cyclage entre 90 et 200 K (cycle 1). Le fait d'élargir le domaine de température jusqu'à 250 K, de thermaliser l'échantillon 2 h à cette température et de poursuivre le cycle 2 entre 250 et 90 K ne modifie pas les observations dans la branche ascendante, en accord avec ce qui précède. L'hystérésis, un peu élargi sous l'effet de la trempe, est comparable à celui de la figure 8 ($\Delta T = 4$ K pour $x = 0.13$ et $\Delta T = 6$ K pour $x = 0.01$) sauf que cette fois la boucle d'hystérésis est stable et complète sur plusieurs cycles thermiques successifs (Tableau A5 en annexe V.6). On remarque que dans la figure 11, le cycle 3 qui est observé après 5 h de vieillissement à 90 K est encore incomplet.

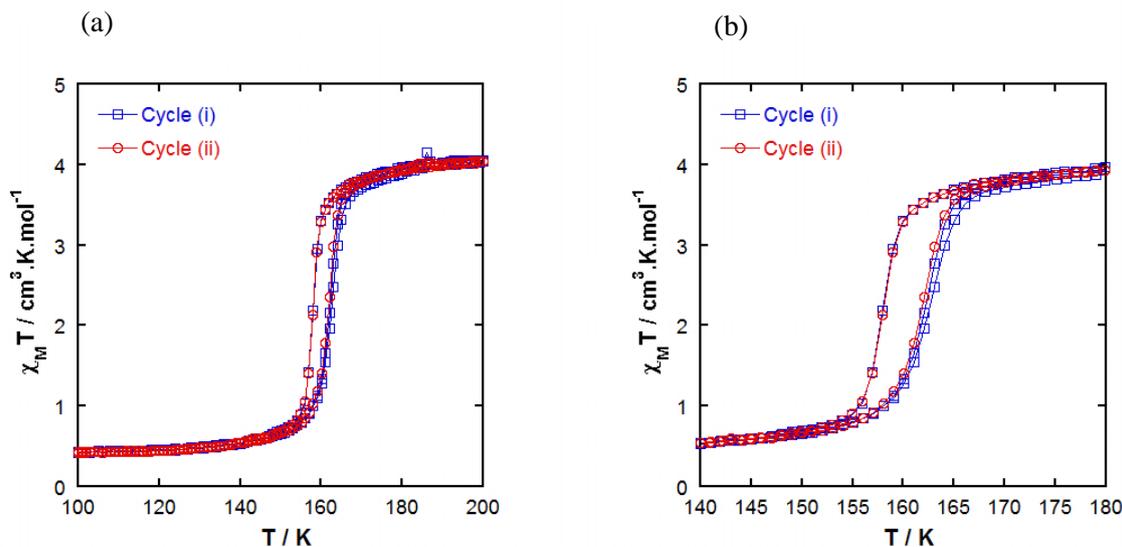


Figure 14 - (a) Mesure magnétique des nanocristaux dispersés dans la paratone avec un rapport massique x de 0.13. Les mesures ont été effectuées entre 90 et 250 K après une trempe à 10K (cycle i) et un recuit pendant 1h à 250 K (cycle ii). (b) Zoom entre 140 K et 180 K.

Le rapport massique ($x= 0.13$ au lieu de 0.01) n'a pas d'incidence sur le type de comportement magnétique observé mais l'évolution du matériau (perte progressive de l'hystérèse) au cours des cycles thermiques est fortement ralentie. Le composite est donc plus homogène dans la zone de transition.

6. Effets d'environnement testés avec de larges cristaux.

6.1. Cas de la poudre polycristalline étudiée par mesure magnétique.

La poudre polycristalline issue de la synthèse directe (composé massif) est constituée de plaquettes fortement distribuées en taille. En moyenne, leur longueur est supérieure à 50 μm et leur épaisseur, à environ 10 μm (Fig. 15, Tableau 2).

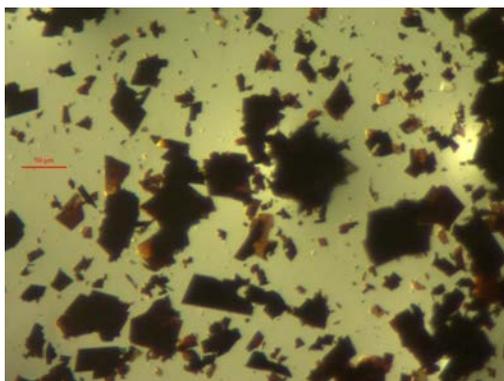


Figure 15 - Cliché de microscopie optique en lumière polarisée de la poudre polycristalline.

Le comportement magnétique du composé massif est proche de celui des microcristaux de $10\ \mu\text{m}$: un processus coopératif centré à $162\ \text{K}$ et une hystérésis ici très faible $\Delta T < 1\ \text{K}$. La courbe de transition ainsi que celles enregistrées après dispersion de la poudre dans la paratone et le 1-butanol sont données figure 9 alors que les températures caractérisant les processus sont reportées dans le tableau 3. L'élargissement de l'hystérèse ($\Delta T \leq 7\text{K}$) en présence de dispersant ainsi que les sens de déplacement des valeurs de $T_{1/2}$ sont conformes aux résultats ci-dessus.

6.2. Cas du monocristal étudié par diffraction des RX.

Puisque l'effet d'environnement modifie le comportement magnétique de larges cristallites et que la transition de spin est associée à de nombreux changements structuraux, il est possible d'étudier par diffraction des RX, le monocristal placé dans des environnements particuliers.

Le suivi des paramètres de maille est réalisé en fonction de la température pour deux monocristaux qui sont enrobés de paratone ou de butanol et déposés sur un support capton. Les monocristaux choisis ont une taille comparable (échantillon de $0.18 \times 0.08 \times 0.01\ \text{mm}^3$ placé dans le butanol et de $0.28 \times 0.12 \times 0.02\ \text{mm}^3$ dans la paratone). Les données sont collectées entre $180\ \text{K}$ et $130\ \text{K}$ lorsque l'équilibre thermique est atteint, la température variant continument avec des paliers de $3\ \text{K}$ entre chaque mesure.

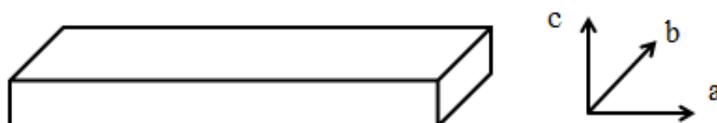


Schéma 1 - Schéma du cristal avec indexation des faces

Le composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ cristallisant dans le groupe d'espace triclinique P-1, la détermination de la maille conduit aux paramètres $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ainsi que le volume de maille V dont la variation dans les deux matrices est représentée dans la figure 16a. Pour comparer avec les mesures magnétiques, nous avons ajouté la courbe de transition du composé massif (cristallin et non broyé) sans matrice

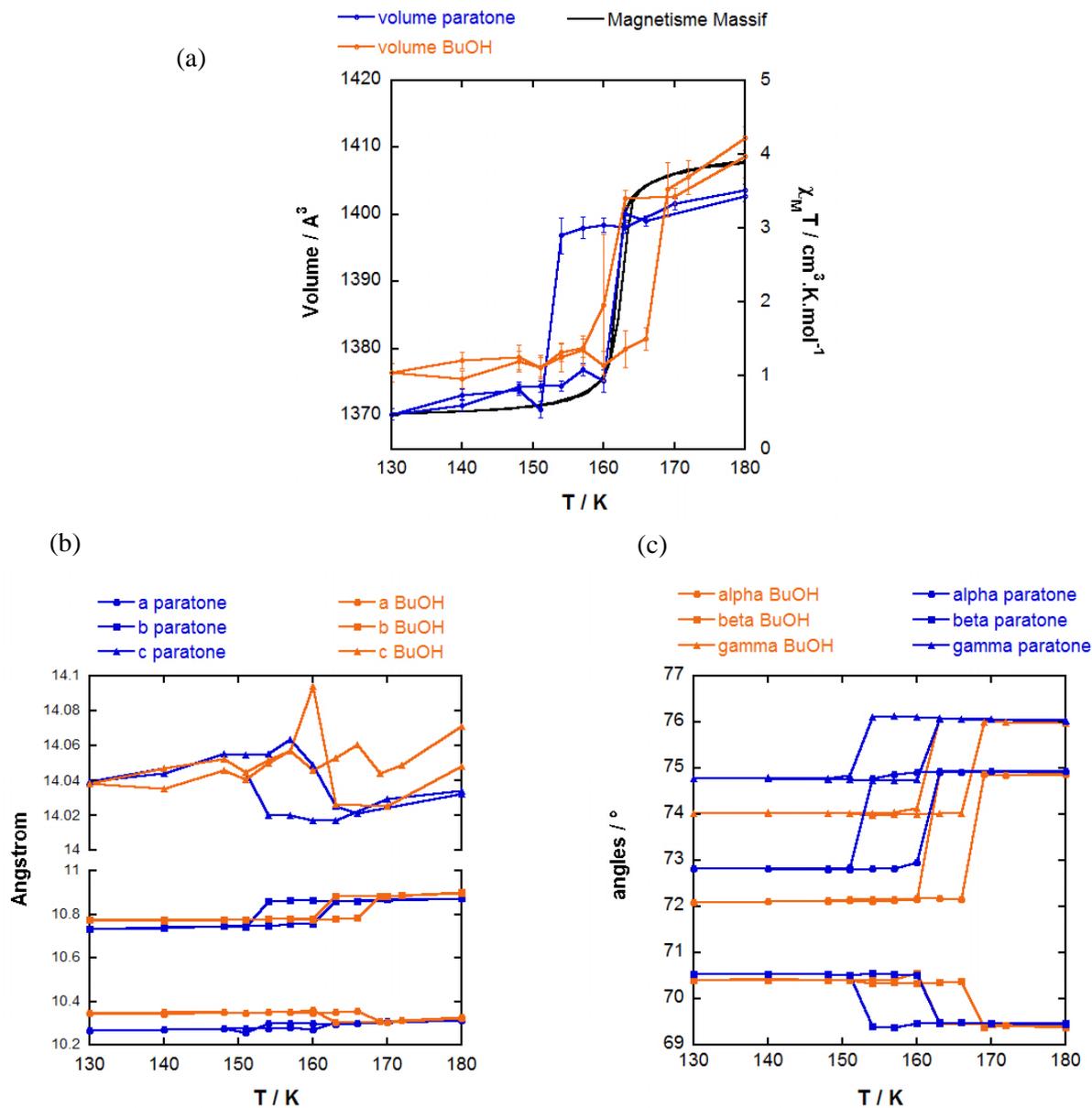


Figure 16 - (a) Volume de maille dispersés dans la paratone (bleu) et dans le butanol (rouge) (b) Paramètres a, b, c (c) Angles α, β, γ . Pour la comparaison, en noir dans (a) la courbe de transition déterminée par la mesure magnétique de la poudre polycristalline.

La figure 16 confirme tout d'abord que la présence de la paratone (huile utilisée pour les études structurales) ou de butanol modifient les paramètres de maille (longueurs et volume). Les variations sont analogues à celles caractérisées pour les poudres polycristallines. On vérifie cependant que les courbes $\Delta V(T)$ enregistrées sur monocristal sont extrêmement abruptes alors que la courbe $\chi_M T(T)$ de la poudre dispersée dans la paratone) est graduelle du fait des distributions de volume (ou interactions avec la matrice) de particules. Si on se réfère au monocristal dans la paratone, l'hystérésis présenté par le volume de maille est élargi (paratone, $\Delta T_{\text{cristal}} = 8 \text{ K}$ et $\Delta T_{\text{poudre}} = 3 \text{ K}$) et décalé vers les plus basses températures (paratone, $T_{1/2} = 157$ (cristal) et 158 (poudre) K). Dans le cas du butanol, la valeur de $T_{1/2}$, cette fois supérieure au cas sans dispersant, et la largeur du cycle sont inchangées entre le monocristal et la poudre ($\Delta T = 6 \text{ K}$). Cette hystérèse est observée sur tous les paramètres de maille mis à part le paramètre c mesuré avec BuOH (Fig. 16b).

La figure 17 montre dans les deux milieux une variation relative du volume de maille égale à 2.0 % (entre 150 et 170 K). Le sens et l'amplitude de variation du paramètre b (la largeur du cristal) sont similaires. Une différence notable entre les deux matrices concerne l'axe a (axe long de la plaquette). A température croissante, le paramètre a diminue ou augmente suivant que l'étude est faite respectivement avec le butanol ou la paratone. Pendant la transition, la variation de c (l'épaisseur du cristal, voir schéma 1) est très faible et devient difficilement détectable en mode chauffage pour le cristal enrobé de BuOH (dépendance quasi-linéaire de la température) contrairement au cas de la paratone (Fig. 18).

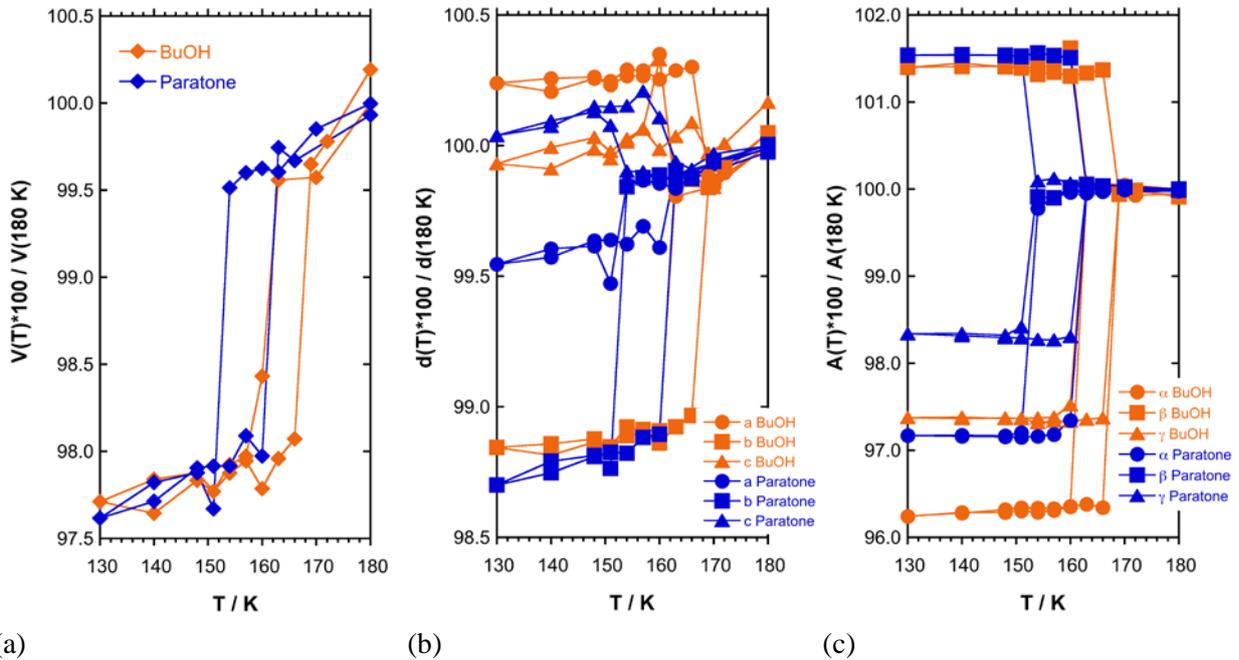


Fig. 17 - (a) Valeur relative du volume de maille (\diamond , BuOH) ou (\blacklozenge , Paratone) (b) des paramètres a (\bullet), b (\blacksquare) et c (\blacktriangle); (c) des angles α (\bullet), β (\blacksquare), γ (\blacktriangle). Données relatives à l'enrobage du cristal dans le butanol (en orange), dans la paratone (en bleu).

De même les angles α , β , γ de la maille triclinique (figures 16c et 17c) évoluent de la même manière dans les deux matrices mais, alors que les variations de β sont du même ordre de grandeur, celles des angles α et γ sont légèrement plus grandes dans BuOH que dans la paratone.

D'après nos conditions expérimentales, nous nous situons à 130 K, dans le domaine vitreux de la paratone (T_g , environ 210 K) qui est par conséquent très rigide et dans le domaine viscoélastique du butanol ($T_g = 112$ K). Comme précédemment, les changements observés avec des monocristaux de tailles voisines sont attribués à l'influence sur les paramètres de maille des propriétés vitreuses et visco-élastiques des deux matrices.

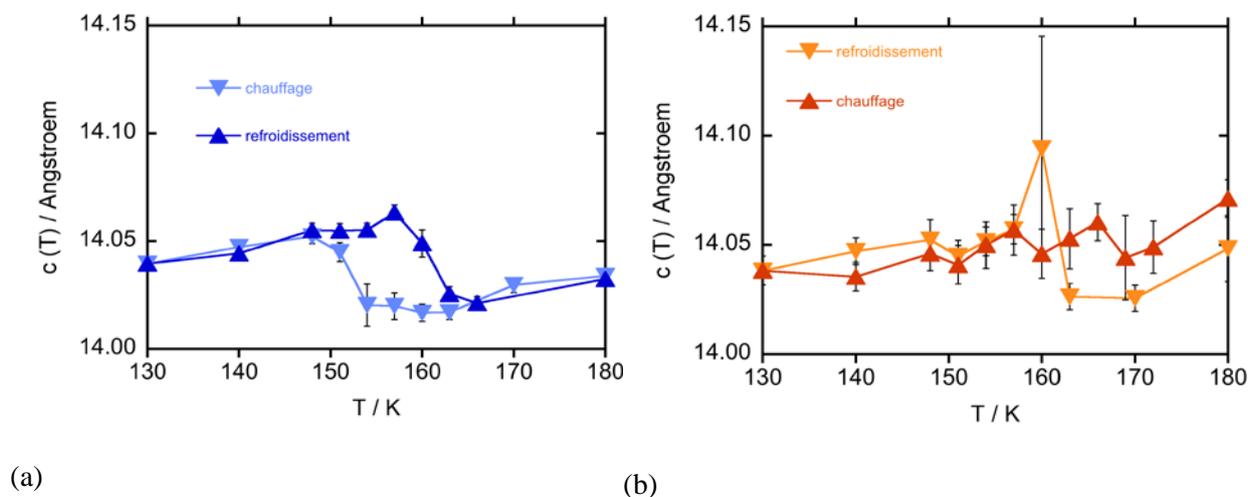


Fig. 18 - Variation avec la température du paramètre de maille c mesuré avec un monocristal de $[\text{Fe}(3\text{-MeOSalEen})_2]\text{PF}_6$ enrobé de paratone (a) ou de butanol (b).

7. Etudes complémentaires.

➤ Effet d'environnement étudié avec des particules de 60 nm.

Les poudres de particules de 60 nm qui sont obtenues par précipitation rapide en présence de PEG 40000 (Figure 19a) sont imprégnées de butanol. On observe dans la figure 19b l'apparition d'une hystérèse décalée vers les hautes températures ($\Delta T = 6$ K, $T_{1/2} = 163$ K) par rapport à la poudre sans dispersant.

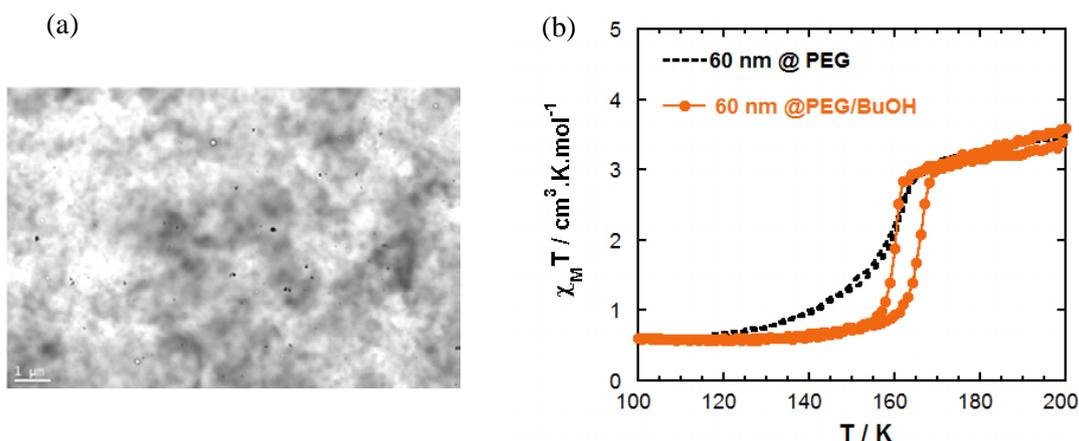


Figure 19 - (a) Images MET des particules de 60 nm dispersées dans PEG 40000. (b) Mesures magnétiques du composite seul (en noir) et imprégné de butanol (en rouge).

➤ **Effet d'environnement étudié avec un dispersant à bas T_g : le cas du toluène.**

Le toluène forme comme le butanol ($T_g = 112 \text{ K}$) un verre à très basse température ($T_g = 117.1 \text{ K}$). Par contre, il est apolaire et fond à $T_f = 178 \text{ K}$. Ses propriétés sont répertoriées dans l'annexe V.1.

Le comportement magnétique des particules dans le toluène est tout d'abord mesuré entre 100 et 250 K (**cycle 1**) après une trempe à 10 K pendant 30 minutes. Sur la figure 20a, nous observons des décrochages à 182 K ($\sim T_f$) lors du chauffage et à 155 K lors du refroidissement (proche de $1.2 T_g = 140 \text{ K}$). Ces écarts témoignent très probablement du changement d'état de la matrice (solide \rightarrow liquide dans le premier cas, liquide \rightarrow milieu visco-élastique dans le second). Pour éviter ces décrochages, les mesures sont réalisées entre 100 et 180 K (soit $T_{\max} < T_f$) après une trempe thermique à 10 K pendant 30 min (**cycle 2**, Fig. 20b). Au cours du chauffage (courbe 1m), on observe comme auparavant le décalage de la branche ascendante vers les plus hautes températures ($T_{\uparrow} = 165.2 \text{ K}$). La branche descendante reste ici très coopérative et se décale vers une température plus basse que celle des particules sans dispersant ($T_{\downarrow} = 156.6 \text{ K}$). Le cycle d'hystérésis est de ce fait un peu plus large ($\Delta T \sim 9 \text{ K}$).

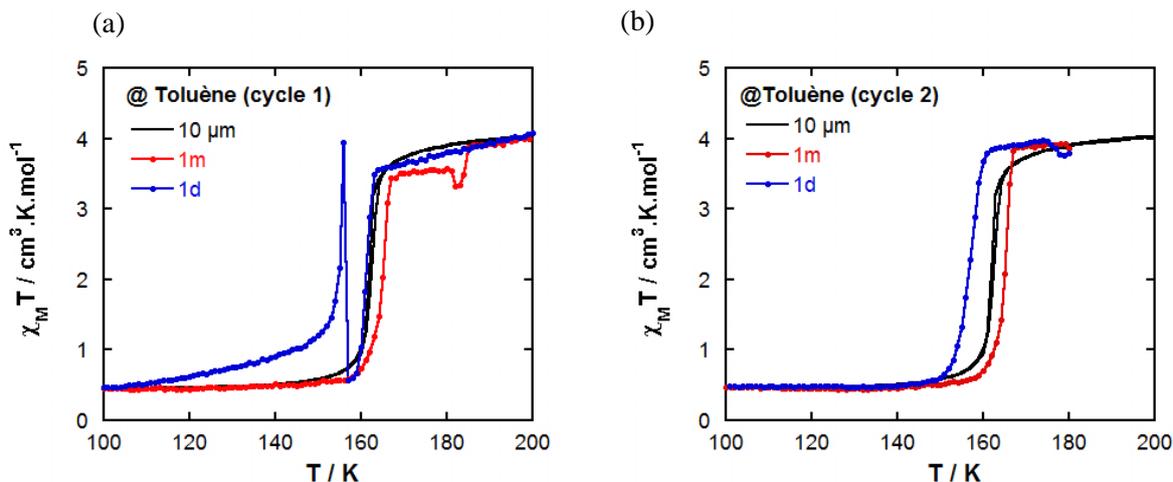


Figure 20 - Mesures magnétiques des particules de 10 µm du composé $[\text{Fe}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ dispersées dans le toluène après une trempe à 10 K (30 min). (a) Cycle 1 : Mesure entre 100 K et 250 K (1m) puis entre 250 K et 100 K (1d); (b) Cycle 2 : Mesure entre 100 K et 180 K (1m) et entre 180 K et 100 K (1d).

Cette étude montre tout d'abord que le comportement observé avec le butanol n'est pas un cas particulier. Il peut être observé avec un autre dispersant de nature chimique très différente (caractère hydrophobe) mais possédant une transition vitreuse à une température proche. De plus, elle confirme que le comportement observé varie selon l'état physique de la matrice et peut être modulé par le choix des limites T_{\min} et T_{\max} des cycles thermiques.

➤ Analyse de l'hystérésis par la méthode FORC pour le composite formé avec le butanol.

La figure 21 montre les courbes FORC enregistrées avec des particules de 10 µm dispersées dans le BuOH. Il apparaît dans les deux cas – analyse de la branche descendante et ascendante - des cycles mineurs caractérisés par des valeurs ~ 0 de la pente au point de rebroussement de la température. Ce résultat est très différent des observations faites avec $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, (voir chapitre III) et il témoigne, comme dans le cas des systèmes coopératifs, de processus irréversibles (formation de domaine coopératif).

Cette étude tend à démontrer que le mécanisme de l'effet de matrice observé avec le butanol (ou le toluène) est très différent de celui mis en évidence par une composante FORC réversible dans le chapitre précédent (branche descendante, interactions élastiques ; branche ascendante, absence d'interaction). Il semble qu'avec le toluène, ce premier mécanisme est plus fort que le second.

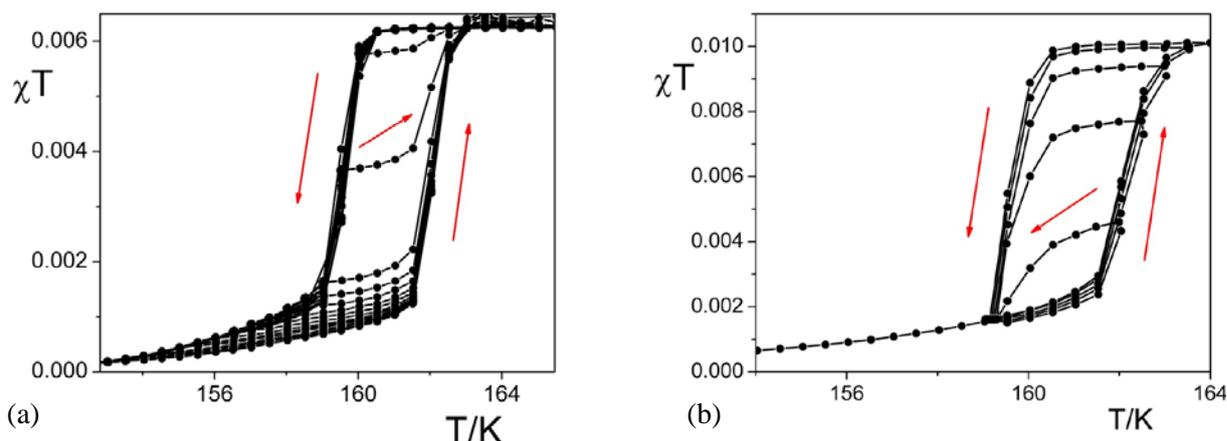


Figure 21 - Courbe FORC des particules de 10 microns du composés $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ dispersées dans le butanol (a) Cas de la branche descendante, cycles décrits entre 152 et 166 K. (b) Cas de la branche ascendante entre 152 et 164 K. Vitesse de balayage : $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les courbes FORC n'ont pu être étudiées avec la paratone compte tenu de l'écart trop faible entre les deux courbes mesurées en mode chauffage et refroidissement.

8. Discussion des résultats.

Les observations peuvent être tout d'abord résumées. Les études menées avec un complexe neutre de $\text{Fe}(\text{II})$ ^{10, 11} ou ionique de $\text{Fe}(\text{III})$ montrent que la dispersion de particules avec des liquides, huiles ou polymères influence les caractéristiques magnétiques et structurales des composés à transition de spin. Puisque dans la littérature, les nanoparticules sont soit isolées en présence de polymère, surfactant ou solvant, soit encapsulées, ces effets d'environnement peuvent jouer et fausser les interprétations sur les effets de taille comme cela a été montré par Raza et al.¹²

D'après nos résultats, nous pouvons dissocier deux effets de matrice suivant que nous encapsulons dans des matrices vitreuses des particules HS ($T_g > T_{1/2}$) ou BS. ($T_g < T_{1/2}$) :

- Le premier a été décrit dans le chapitre III. Les observations s'interprètent avec des interactions entre les particules et la matrice qui se construisent et se cassent. L'effet piloté par le changement de volume $V_{\text{HS}} - V_{\text{BS}}$ de la particule est globalement comparable à celui d'une pression négative variable (noté **effet $P < 0$, schéma 2**). Nous avons vérifié que l'état et les propriétés de la matrice modulées par des cycles thermiques (transition vitreuse, fusion) changeaient les courbes de transition de spin.

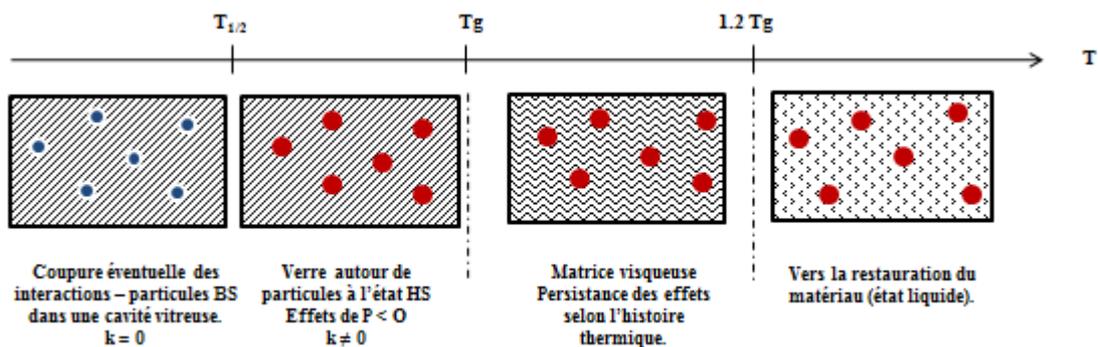


Schéma 2 – Effets de pression < 0 . Au cours du changement de volume $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$, les interactions élastiques entre la matrice vitreuse et la particule (\bullet) entraînent une force de rappel k qui empêche le changement et retarde la transition de spin. En-dessous d'une certaine température, les interactions peuvent se couper, nous avons alors des particules BS isolées dans des cavités vitreuses ($k = 0$). Le comportement de la branche ascendante est similaire aux particules sans dispersant. Le changement de l'état physique de la matrice à haute température permet la restauration des interactions et l'observation du cycle d'hystérésis.

- Un nouvel effet de matrice est caractérisé lorsque des verres sont formés par refroidissement rapide autour de particules BS. La réduction de volume, cette fois de la matrice vitreuse ΔV_{verre} , crée des contraintes mécaniques positives (**noté $P > 0$, schéma 3**) sur le composé qui retarde l'expansion de volume $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$. L'évolution de la matrice au chauffage permet de relaxer les effets de confinement et retrouver un comportement similaire au cas sans matrice. L'effet est donc modulé par l'histoire thermique de l'échantillon et les effets cinétiques sont importants puisque l'on peut observer des hystérésis partielles.

Un point très intéressant est que cet effet l'emporte sur le précédent et fait apparaître l'hystérésis pour des objets de très petites tailles (nanoparticules de 60 nm dispersées dans le PEG), Par ailleurs, il conduit à un renforcement de la coopérativité apparente y compris pour des particules à transition graduelle du fait de la réduction de taille (nanocristaux de 500 nm sans dispersant). La mesure FORC, réalisée seulement avec les microcristaux, suggère une coopérativité analogue à celle du composé massif.

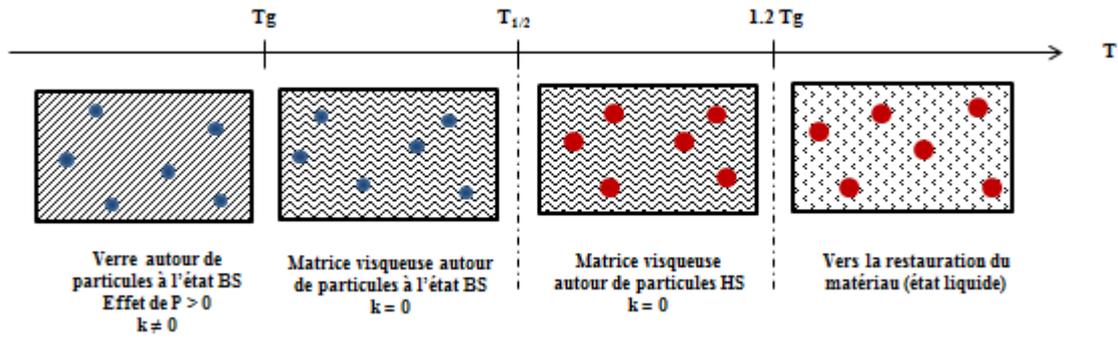


Schéma 3 – Effet de $P > 0$. Les contraintes mécaniques exercées par la matrice sous forme vitreuse autour de particules BS (•) empêchent le changement de volume $BS \rightarrow HS$ de la particule, ce qui décale la branche ascendante vers les plus hautes températures. A $T > T_g$, les contraintes disparaissent ($k = 0$) autour des particules HS (•) le comportement du matériau dans la branche descendante est similaire au cas sans dispersant. Après le refroidissement, à $T < T_g$, le verre durci autour des particules BS et le cycle est observé à nouveau.

➤ **Influence de la taille et de la forme de la particule.**

On observe dans le tableau 2 (ou les figures 10) que dans le cas où la matrice se rigidifie autour de particules HS (effet $P < 0$), l'étalement de la transition augmente lorsque la taille de la particule diminue. Au contraire, lorsque la matrice se rigidifie autour de particules BS (effet $P > 0$), la largeur du cycle d'hystérésis, la valeur de $T_{1/2}$ et l'étalement de la transition (coopérativité) ne changent quasiment pas. Cet effet ne semble pas dépendre du volume de la particule dans la gamme étudiée.

Dans le premier cas où la taille joue un rôle, nos données ne permettent pas d'analyser comment elle influence la pression appliquée et les interactions. On remarque que la force motrice est le changement de volume de la particule à transition de spin, ce qui provoque la coupure puis la restauration des interactions au cours du cycle thermique. Un raisonnement simple sur le changement de volume d'une particule sphérique montre que l'espace libéré $\Delta r = r_{HS} - r_{BS}$ par la diminution du volume (en prenant $\Delta V_{HB}/V \sim 3.2\%$, valeur mesurée entre 120 K et 200 K pour le complexe de Fe(III), $\Delta V_{HB} = V_{HS} - V_{BS}$) évolue avec la taille de la particule. La valeur de Δr est ~ 400 nm (monocristal), 200 nm (poudre polycristalline) et quelques nanomètres pour les petites tailles ($\Delta R = 8$ (10 μm), 3.8 (500 nm) et 0.39 (70 nm) nm). Nous pouvons faire l'hypothèse que plus $\Delta V = V_{HS} - V_{BS}$ est important, plus les interactions se coupent facilement. Inversement, un faible ΔV pourrait préserver ces interactions tout au long du cycle thermique et conduire à un plus faible décalage des deux branches de l'hystérésis, comme observé expérimentalement.

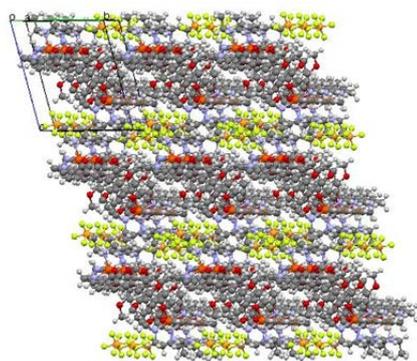
Les objets que nous avons étudiés ont une forme variable (plaquettes, aiguilles, sphères). Le raisonnement sur le volume libéré ($\Delta V_{HB} = V_{HS} - V_{BS}$) appliqué à des objets cubiques donne des écarts

de distance $\Delta r = r_{\text{HS}} - r_{\text{BS}}$ qui sont du même ordre de grandeur que les précédents. Par conséquent, si l'objet est très anisotrope, les effets de coupure / restauration des interactions ne sont pas les mêmes dans toutes les directions de l'espace, comme les propriétés de compressibilité. Ceci peut expliquer des disparités dans le changement de volume et les effets observés.

➤ **Influence des sites localisés à la surface des cristaux.**

Connaissant la structure cristalline à température variable,¹³ nous pouvons analyser la nature des groupes chimiques présents dans le plan ab de la plaquette et les directions correspondant aux fortes interactions intermoléculaires. Les Figures 22a-b représentent l'empilement des complexes et la maille cristallographique. On observe que le plan ab , correspondant à la grande surface du cristal, contient des anions PF_6^- et des groupes éthyles qui sont susceptibles d'engager des interactions (liaison hydrogène, van der Waals) avec les matrices dispersantes. L'étude précédente montre que ces interactions peuvent mettre en jeu des groupes hydrophiles (PVP, glycérol, hexanol, ...) ou des groupes hydrophobes (eicosane, paratone, fluorolube...). On note que les groupes fluorés de l'anion et le groupe éthyl sont engagés dans des contacts de van der Waals dans les trois directions de l'espace et qu'ils transmettent les contraintes élastiques coopératives lors de la transition de spin. Il est envisageable qu'ils contribuent à des interactions à la surface des plaquettes, que ceci induise des changements de propriétés (relaxation structurale de la couche externe, pression chimique) par exemple suivant l'axe c (épaisseur des plaquettes, comprises entre 10 et 20 μm).

(a)



(b)

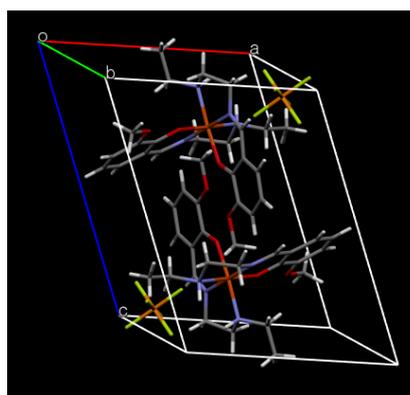


Figure 22 - (a) Empilement moléculaire du composé $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ (groupe d'espace P-1) suivant une direction proche de l'axe a . (b) Maille élémentaire.

➤ **Interactions entre les particules via la matrice, effets d'encapsulation et de rigidité de surface.**

Y. Raza, L. Catala et T. Mallah¹² ont étudié les propriétés de transition de spin de nanoparticules du polymère de coordination Fe(pyrazine)[Pt(CN)₄]. Ces nanoparticules de type cœur-coquille ont une taille de 10 nm et sont enrobées d'une couche de SiO₂ plus ou moins épaisse (ou de calixarène). Des résultats importants sont la ré-ouverture d'un cycle d'hystérèse observé dans le cas d'une fine coquille de SiO₂ et des processus graduels plus ou moins décalés vers les basses températures dans les autres cas. Les auteurs ont discuté l'importance de la coquille pour isoler les particules, l'influence possible d'interactions entre les particules transmises par la silice et de la distance interparticules.

Nous pouvons poser la question des effets mutuels entre les particules via la matrice vitreuse bien que les composés et les tailles de particules soient très différents. On remarque que, dans le cas du butanol, l'augmentation du rapport massique particules/matrice (de 1% à 13%) n'a pas changé l'ampleur des effets observés (largeur de cycle d'hystérésis et valeur de $T_{1/2}$ identiques). Le suivi des paramètres de maille d'un monocristal de [Fe(3-OMeSalEen)₂]PF₆, montre un effet de la matrice qui est similaire à celui observé avec des micro- et nanocristaux. Par conséquent, les effets que nous décrivons ne résultent pas de la présence de particules voisines dans la matrice. Le renforcement de la bistabilité, observé d'après les courbes FORC dans le cas du butanol, est attribué au changement de volume et la rigidité de la matrice qui imposent des fortes contraintes sur les particules BS.

L'influence de la surface des nanoparticules sur les propriétés magnétiques est une question soulevée par l'équipe d'A. Bousseksou. Des particules de [Fe(pyrazine){Ni(CN)₄}] confinées dans le chitosan, dont la taille atteint la limite de 4 nm, présentent une bistabilité.¹⁴ G. Felix et al.^{15, 16} ont proposé un modèle nano-thermodynamique, adapté au cas de particules de type cœur-coquille. D'après ce modèle, la rigidité de la surface de la particule augmente de façon considérable lorsque la taille est suffisamment petite. Le renforcement de la rigidité à la surface par rapport au cœur de la particule est responsable d'une augmentation de la coopérativité et de la réapparition d'un cycle d'hystérésis. Des résultats expérimentaux récents ont confirmés la tendance décrite par le modèle nano-thermodynamique.¹⁷ L'étude a reproduit l'effet de taille observé généralement (perte de l'hystérèse, décalage vers de la transition vers les plus basses températures, présence de résidus) puis en augmentant encore le rapport surface/volume (tailles de l'ordre de 2-4 nm) une inversion de la tendance conduisant à la ré-ouverture d'un cycle d'hystérésis. Ceci est associé à l'augmentation de la température de Debye θ_D mesurée par spectroscopie Mössbauer qui indique le changement des propriétés élastiques des particules. Cet effet est attribué à l'énergie de la surface qui devient très importante.

La bistabilité, que nous observons, provient de particules (de 60 nm et plus) qui sont simplement dispersées dans des verres. La surface est modifiée par la présence de polymère ou de molécules formant la matrice. L'augmentation de la rigidité de cet environnement joue un rôle très différent suivant l'état dans lequel se trouve la particule (forme HS, effet de matrice $P < 0$ ou forme BS, effet $P > 0$). Puisque nous observons un effet avec des monocristaux, il pourrait être envisagé d'évaluer leur température de Debye θ_D ou de mesurer la tension de surface en présence de dispersant.

P. Durand et al.¹⁸ ont décrit récemment des particules sphériques d'environ 3-4 nm du composé polymérique $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ obtenues par confinement dans les pores (~ 5 nm) d'un monolithe de silice mésoporeuse. Le nanocomposite présente un cycle d'hystérésis de largeur ($\Delta T = 65$ K) supérieure celle de la référence ($\Delta T = 40$ K) et centré à une température $T_{1/2}$ inférieure. L'augmentation remarquable de la coopérativité a été discutée en relation avec les effets d'encapsulation (modification d'interface par contact), d'interactions mutuelles entre les particules via la silice ou de relaxation structurale des particules.

Par rapport aux observations faites plus haut avec le butanol sous forme vitreuse, nous notons que la taille des particules et les méthodes d'encapsulation sont très différentes mais les conditions de synthèse correspondent dans les deux cas à des particules essentiellement dans l'état BS confinées dans des cavités d'une matrice rigide.

Tokarev et al.¹⁹ ont préparé des nanoparticules bistables de 3 nm de $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{M}(\text{CN})_4\}]$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$) par confinement dans un polysaccharide, le chitosan, qui possède des groupements d'ancrage ($-\text{NH}_2, -\text{CH}_2\text{OH}, -\text{OH}$) et des propriétés mécaniques modulables (traitement sous vide, CO_2 supercritique). Le caractère bistable a été observé ou non suivant la forme du composite (perles, films, xérogel, aérogel), ce qui montre l'importance sur la coopérativité des conditions de synthèse et de la texture interne de la matrice.

Conclusion

Le choix judicieux de la matrice à partir de critères (groupements fonctionnels, transition vitreuse) ainsi que le traitement thermique du matériau composite permet de moduler les propriétés de transition de spin et en particulier observer un cycle d'hystérèse avec des particules de tailles variables.

Nous avons mis en évidence deux effets induits par des changements de volume suivant que des interactions se créent autour de particules HS (mécanisme $P < 0$, interactions de type élastiques) ou autour de particules BS (mécanisme $P > 0$, contraintes mécaniques). Dans les deux cas, ces interactions retardent la transition. Une étude du comportement sous contrainte du composé $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ sera menée dans le chapitre V et permettra d'estimer la pression exercée par la matrice sur la surface dans les deux mécanismes.

Le second mécanisme est particulièrement intéressant car il permet d'observer une coopérativité et une bistabilité comparable entre le matériau massif et des particules de petites tailles (60 nm). Le renforcement de la bistabilité est attribué à la rigidité de la matrice.

Ces comportements peuvent être intéressants pour de futures applications. Dans le chapitre VI, nous allons rechercher ces effets avec des particules de composés possédant une transition de spin plus proche de la température ambiante.

Références

1. B. A. Rozenberg and R. Tenne, *Progress in Polymer Science*, 2008, **33**, 40-112.
2. G. S. Parks, H. M. Huffman and S. B. Thomas, *Journal of the American Chemical Society*, 1930, **52**, 1032-1041.
3. J. C. van Miltenburg, H. A. J. Oonk and V. Metivaud, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1999, **44**, 715-720.
4. G. E. Gibson and W. F. Giaque, *Journal of the American Chemical Society*, 1923, **45**, 93-104.
5. K. K. Kelley, *Journal of the American Chemical Society*, 1929, **51**, 1400-1406.
6. G. S. Parks, *Journal of the American Chemical Society*, 1925, **47**, 338-345.
7. S. L. Shamblin, L. S. Taylor and G. Zografis, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1998, **87**, 694-701.
8. C. Alba, L. E. Busse, D. J. List and C. A. Angell, *The Journal of Chemical Physics*, 1990, **92**, 617-624.
9. A. Tissot, L. Rechinat, A. Bousseksou and M.-L. Boillot, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 3411-3419.
10. A. Tissot, C. Enachescu and M.-L. Boillot, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 20451-20457.
11. R. Tanasa, J. Laisney, A. Stancu, M.-L. Boillot and C. Enachescu, *Applied Physics Letters*, 2014, **104**, -.
12. Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stephan, A. Bousseksou, L. Catala and T. Mallah, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 11501-11503.
13. A. Tissot, R. Bertoni, E. Collet, L. Toupet and M.-L. Boillot, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 18347-18353.
14. J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár and A. Bousseksou, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 8236-8240.
15. G. Felix, W. Nicolazzi, M. Mikolasek, G. Molnar and A. Bousseksou, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 7358-7367.

16. G. Félix, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, M. Perrier, G. Maurin, J. Larionova, J. Long, Y. Guari and A. Bousseksou, *Physical Review Letters*, 2013, **110**, 235701.
17. H. Peng, S. Tricard, G. Félix, G. Molnár, W. Nicolazzi, L. Salmon and A. Bousseksou, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 10894-10898.
18. P. Durand, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hebert, J. Ghanbaja, L. Aranda and D. Schaniel, *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1**, 1933-1942.
19. A. Tokarev, J. Long, Y. Guari, J. Larionova, F. Quignard, P. Agulhon, M. Robitzer, G. Molnar, L. Salmon and A. Bousseksou, *New Journal of Chemistry*, 2013, **37**, 3420-3432.

Chapitre V

Comportement sous pression du complexe

de Fe^{III} à transition de spin

[Fe^{III}(3-OMeSalEen)₂]PF₆

Introduction

Le comportement sous contrainte de [Fe(3-OMeSalEen)₂]PF₆, un solide à transition coopérative de premier ordre n'est pas connu. La transition de spin a été étudiée sous pression¹ avec un certain nombre de composés de Fe^{II} car ces derniers présentent des processus coopératifs et des changements structuraux importants contrairement aux composés de Fe^{III} (Fe^{II}, $\Delta V = V_{HS} - V_{BS} = 7-18 \text{ \AA}^3$ et $\Delta r = 0.2 \text{ \AA}$; Fe^{III}, $\Delta V = 6 - 10 \text{ \AA}^3$ et $\Delta r = 0.12-0.15 \text{ \AA}$).² Or nous avons montré dans le chapitre précédent que les caractéristiques de la transition de [Fe^{III}(3-OMeSalEen)₂]PF₆ variaient avec la nature du dispersant et que des effets de pression résultant du changement de volume de la particule et d'interactions avec la matrice (de type van der Waals ou contrainte mécanique) pouvaient rendre compte des observations.

Dans le but de mieux connaître les propriétés sous pression de ce composé, nous l'avons étudié en collaboration avec A. Bousseksou, G. Molnar (LCC, Toulouse) et H. Shepherd (Université de Bath, Grande-Bretagne) à l'aide de mesures Raman et de diffraction des RX à pression variable (T_{amb}), puis des mesures magnétiques à pression fixée et à température variable. Suivant les techniques, la pression peut varier dans une gamme de 0 à 7, 12 ou 15 kbars ; elle est appliquée via un liquide transmetteur dans une cellule à enclume de diamant. Il est important pour ces mesures que la pression soit hydrostatique, c'est-à-dire la même en tout point de la cellule. Ceci a orienté le choix du liquide transmetteur le plus adapté pour une cellule ou une technique de mesure. Puisque nous avons montré qu'un dispersant sous forme d'huile pouvait modifier le processus étudié, nous avons déterminé les courbes de transition par des mesures magnétiques effectuées en présence de Fomblin Y[®] (proche chimiquement du Fluorinert FC-77) et d'Alcatel 500 (huile pour pompe à vide contenant de la silicone).

1. Mesures Raman

Cette technique spectroscopique permet d'identifier les vibrations moléculaires et à très basse fréquence, les vibrations du réseau. Elle est utilisée tout d'abord à température variable et P_{atm} pour caractériser les vibrations modifiées lors de la transition HS \leftrightarrow BS, puis à pression variable et T_{amb} pour suivre les changements associés.

1.1 Mesures Raman à P_{atm} .

Les spectres Raman sont enregistrés en transmission sur un spectromètre Jobin-Yvon Labram ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$, résolution de 2 cm^{-1}) à température variable, avec le composé sous forme de monocristaux.

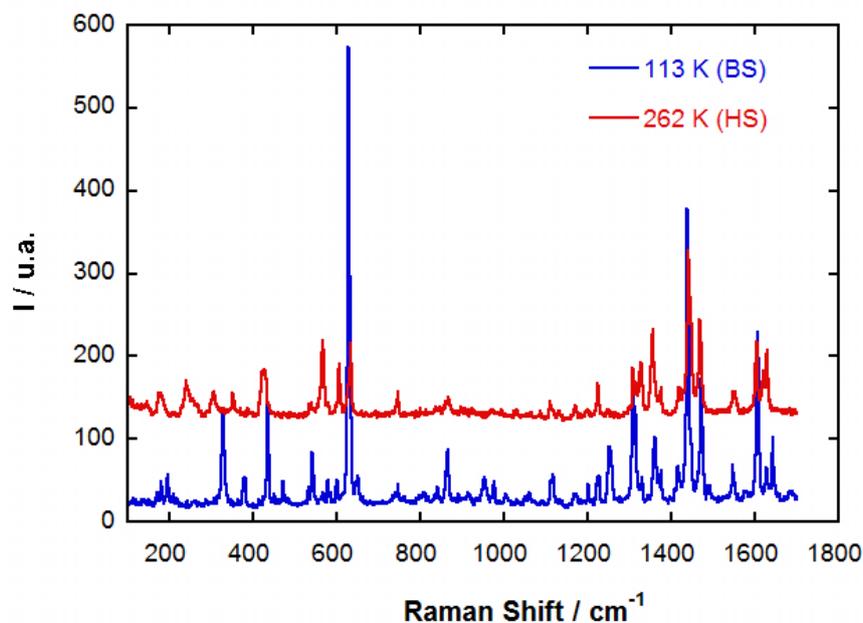


Figure 1 - Spectres Raman de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ enregistrés à $T = 262$ et 113 K (P_{atm}).

Lorsque la température varie entre 262 et 113 K, le spectre Raman évolue en fréquence et en intensité notamment dans la région des basses fréquences où se trouvent les modes d'allongement des liaisons métal-ligand. Les principaux pics observés à haute et basse température sont rassemblés dans le tableau 1. On relève en particulier les pics situés à 565 ± 2 , 605 ± 2 et à $633 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques de l'état HS et ceux à 541 ± 2 , 627 ± 2 et $632 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ pour l'autre état. Ces résultats sont accord avec une étude précédente menée avec des micro-, nanocristaux.³

Le pic situé à 565 cm^{-1} (Fig. 2a) est utilisé comme marqueur de la transition de spin. Dans la figure 2b, nous observons la diminution brutale de l'intensité de ce pic en-dessous de 163 K, température qui correspond à la température de demi-transition $T_{1/2}$ mesurée lors des mesures magnétiques.

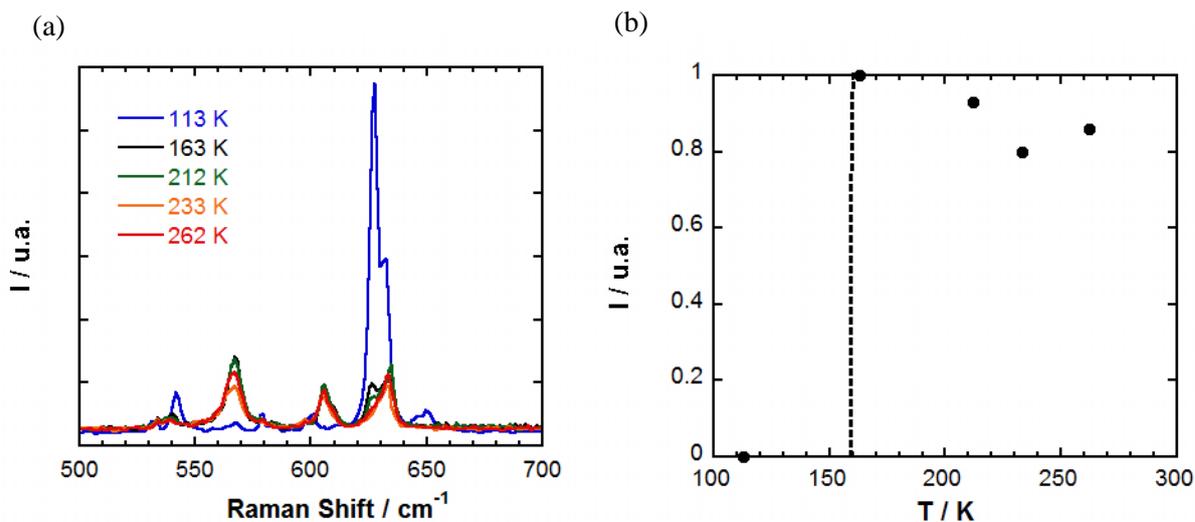


Figure 2 – (a) Dépendance en température de l'intensité des pics situés entre 500 et 700 cm⁻¹; (b) Variation relative d'intensité du pic situé à 566 cm⁻¹ en fonction de la température (P_{atm}). (----) Température caractéristique de la transition d'après les mesures magnétiques.

T = 113 K (BS)	T = 262 K (HS)	293 K (HS)	293 K
P = 0 kbar	P = 0 kbar	P = 0 kbar	P = 12 kbar
195	239	240	
	305	300	
328	351	353	333
376, 381	422,427	421	376,382
434			443
471			546
541			
	565	566	
	605	606	
627,632	633	631	629
951			
976			
1252			1254
	1333		
	1356		
1437	1444		1441
1471	1467		1473
1607	1618		1611
1642			

Tableau 1 - Fréquences en cm⁻¹ relevées sur les spectres Raman enregistrés à T variable (P = P_{atm} = 0 kbar) et à P variable (T = 293 K).

1.2. Mesures Raman sous pression (T_{amb})

Les spectres Raman en transmission sont enregistrés avec un spectromètre Jobin-Yvon Explora ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$, résolution de $4\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$) couplé à un microscope. La cellule de mesure est préparée avec des monocristaux du composé enrobés d'huile Daphnée (polymère commercial de type polyvinyléther) et un cristal de rubis. Le spectre de luminescence du rubis permet de calibrer la pression et de vérifier la présence ou non d'une anomalie liée à une pression non hydrostatique.

Les spectres enregistrés à $P = 0$ (P_{atm}) et $P = 12 \text{ kbar}$ sont donnés dans la figure 3. Les valeurs des fréquences affichées dans le tableau 1 ci-dessus indiquent que les spectres proviennent des formes HS et BS respectivement. En particulier dans la région $200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$, on retrouve le pic intense à $629 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ (BS) formé au détriment des pics à $566 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, $606 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ et $631 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ (HS).

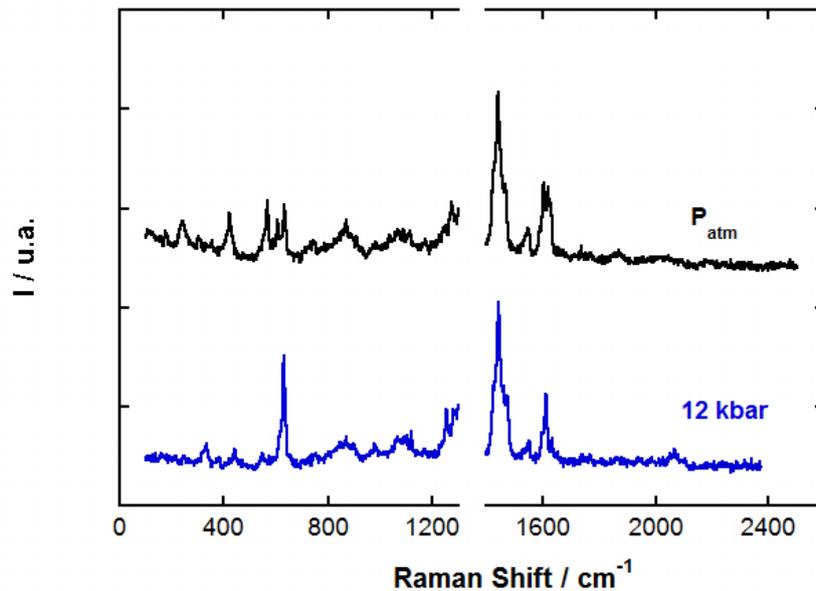


Figure 3 – Spectres Raman enregistrés à température ambiante sous une pression $P \sim 0 \text{ kbar}$ (1 atm) à 12 kbar .

A partir de ces spectres, nous pouvons sélectionner le pic HS situé à 565 cm^{-1} et le pic observé dans les deux états à 630 cm^{-1} . Dans la Figure 4, nous observons entre $P \sim 0$ et $P \sim 8 \text{ kbars}$, une valeur élevée de l'ordonnée avec des fluctuations importantes, aux alentours de 9 kbar un saut très net et enfin des valeurs faibles et stables entre 10 et 12 kbars . Les fluctuations observées jusqu'à 8 kbars sont dues à des erreurs, provenant en particulier du pic analysé qui se recouvre avec d'autres de faibles intensités. Il a été confirmé par microscopie optique (Figure 5) que le changement de couleur d'orange (HS) à vert foncé (BS) et par conséquent la transition de spin, interviennent brutalement vers 9 kbars à T_{amb} .

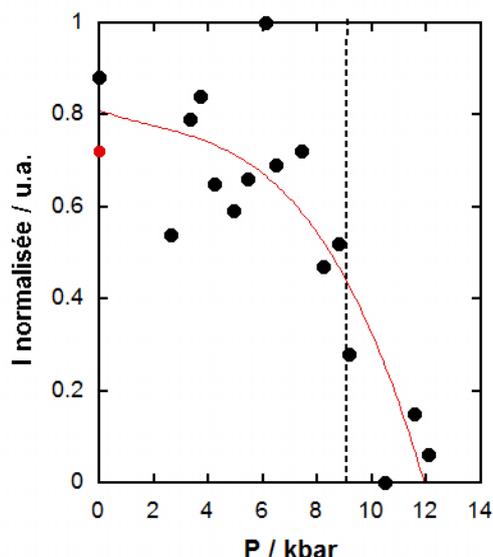


Figure 4 - Evolution de l'intensité relative du pic situé à 566 cm⁻¹ par rapport au pic situé à 630 cm⁻¹ en fonction de la pression exercée à Tamb. (•) Point obtenu après décompression ; (---) Transition observée.

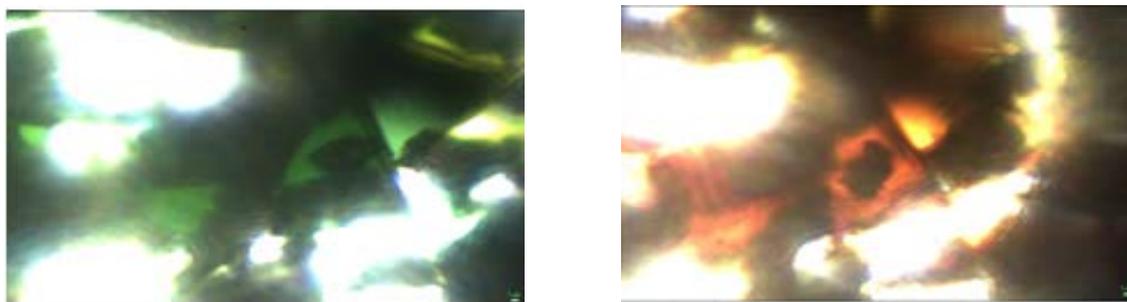


Figure 5 – Images des cristaux compressés (à gauche, P > 9 kbars, BS) et décompressés (à droite, P < 9 kbars, HS).

2. Mesures RX sous pression (T_{amb})

La conversion de spin HS → BS observée sous pression de [Fe^{III}(3-OMeSalEen)₂]PF₆ s'accompagne de changements structuraux que nous avons recherchés à l'aide de mesures de diffraction des RX sur monocristal effectuées dans des conditions comparables. En raison des contraintes liées à l'utilisation de la cellule de pression et de la basse symétrie du système triclinique (groupe d'espace P-1), l'étude n'a pas conduit à des données suffisantes et de qualité pour affiner les détails structuraux. Par contre, le suivi des paramètres de maille à pression variable a montré des évolutions à partir desquelles nous avons analysé le comportement du solide. A l'issue du cycle de compression, ils ont été à nouveau

collectés à P_{am} et leur bon accord avec ceux mesurés avant toute application de pression a confirmé la réversibilité du processus.

Les données de diffraction des rayons X sous pression sont collectées à température ambiante à partir d'un diffractomètre Agilent Gemini équipé d'un monochromateur graphite (raie $K\alpha$ du Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). La détermination ainsi que l'affinement des paramètres sont effectués à partir du logiciel CrysAlisPro.³ Dans la cellule à enclume de diamant (Merill-Basset), le Fluorinert FC-77 est le milieu transmetteur et la pression est déterminée précisément à l'aide de la fluorescence du ruby.⁴

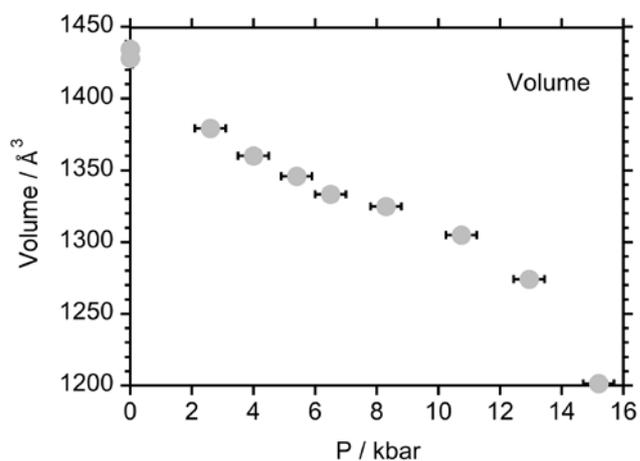
Les graphes 6 et 7 montrent l'ensemble des paramètres de maille à T_{amb} en fonction de la pression appliquée entre 0 et 15 kbars. Ils sont complétés par les variations des paramètres de maille en fonction de la température extraits de l'étude de la transition thermique menée par A. Tissot et collaborateurs.^{2b}

On observe tout d'abord la forte compressibilité de la maille avec une variation relative de volume de 16 % entre 0 et 15 kbar. Cette variation n'est pas uniforme puisque l'on observe une rupture de pente entre 8 et 10 kbars. Entre ces deux pressions, la variation de $\Delta V(P) = 19.8/Z \text{ \AA}^3$ (avec $Z = 2$) est comparable à $\Delta V_{\text{SCO}} = 21/Z \text{ \AA}^3$ mesurée entre 163-165 K (Figure 6f) lors de la transition thermo-induite.

L'attribution de cette discontinuité au processus de conversion de spin est plus clair dans les courbes représentant les angles. En effet, l'angle β commence à augmenter au-dessus de $P = 9 \text{ kbar}$ alors qu'au contraire les angles α et γ diminuent (Figure 6b-c). Ce résultat est cohérent avec l'évolution HS \rightarrow BS thermique (Figure 6g) et les mesures Raman sous pression.

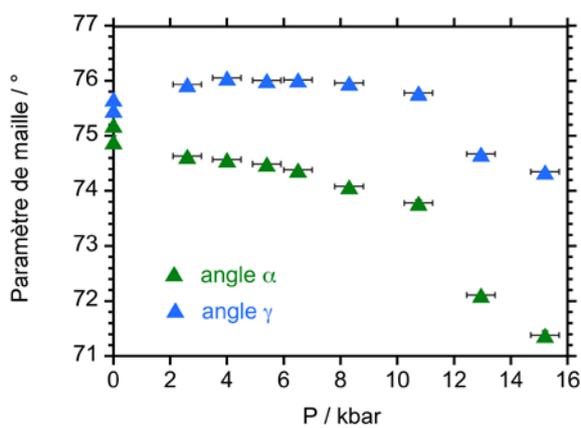
L'analyse des paramètres a , b et c montre leur variation relative qui est comparable aux faibles pressions appliquées ($P \leq 2 \text{ kbars}$) et au-delà, une compressibilité décroissante selon c puis b et enfin a (changement de valeur relative entre 0 et 15 kbar : -6.8 %, c ; -5.3%, b et -3.5%, a). Cet effet important masque le changement associé à la conversion HS \rightarrow BS. En effet, on remarque que ces trois paramètres diminuent sous pression, alors que c'est le cas seulement du paramètre b dans le processus thermo-induit (Figure 7d). Les mesures effectuées après décompression ($P = 0 \text{ kbar}$) donnent des points (Figures 6a-e) qui sont à l'intérieur des barres d'erreur initiales. Le processus est réversible, mais la qualité du cristal s'est détériorée comme le montre l'augmentation des erreurs finales.

Ces graphes peuvent suggérer également une transition de phase entre les deux derniers points $P \geq 12 \text{ kbars}$ (Figure 6b-c et 6e), mais on ne peut pas le certifier sans étude structurale complète.

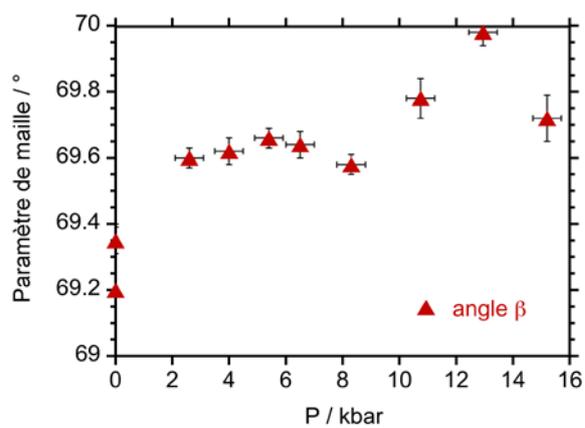


(a)

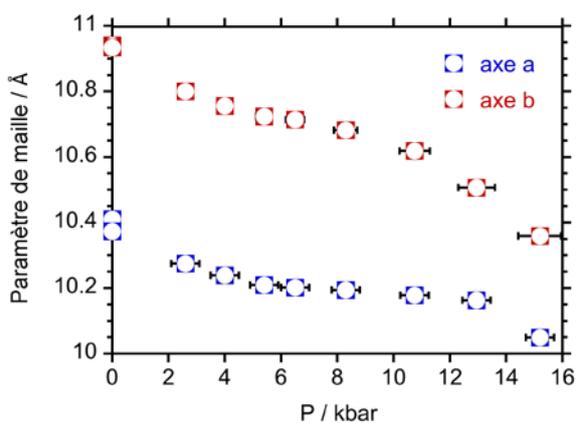
(b)



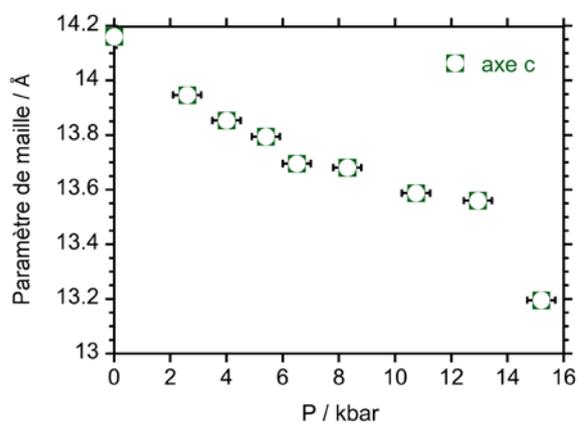
(c)



(d)



(e)



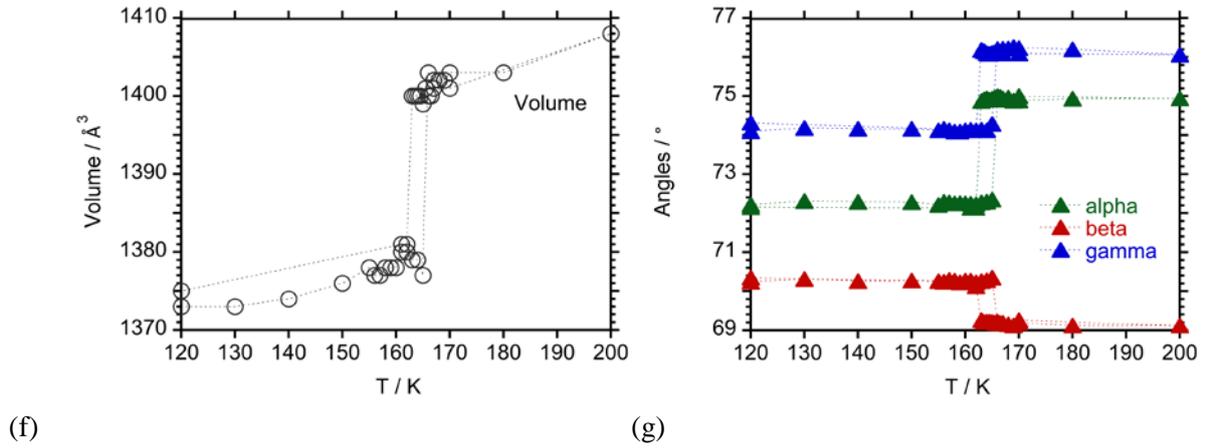
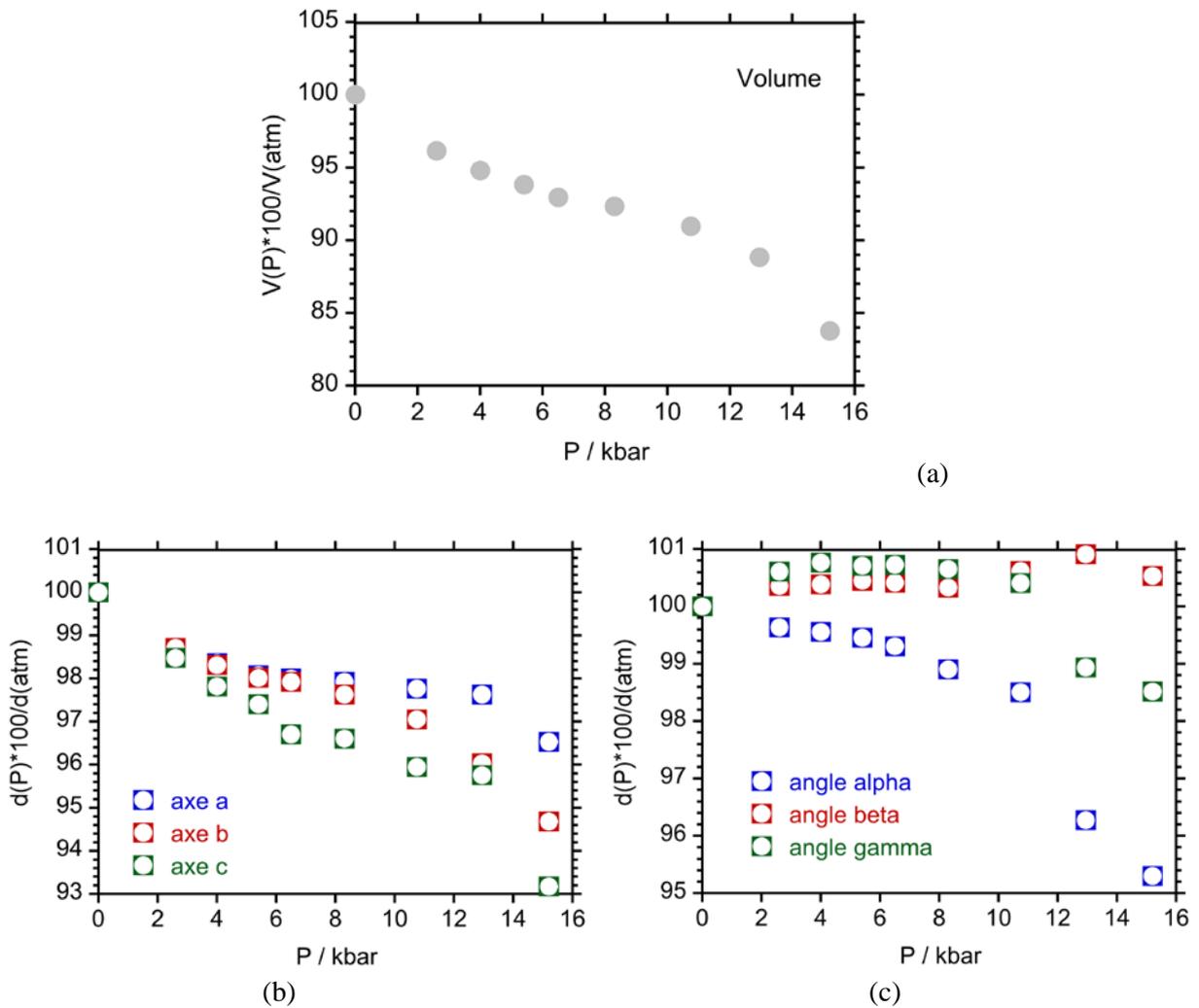


Figure 6 - Evolution des paramètres de maille de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ sous l'effet de la pression : (a) Volume de maille, (b) angles α et γ , (c) angle β , (d) axes a et b, (e) axe c. Variation du volume (f) et des angles (g) de la maille lors de la transition thermique.^{2b}



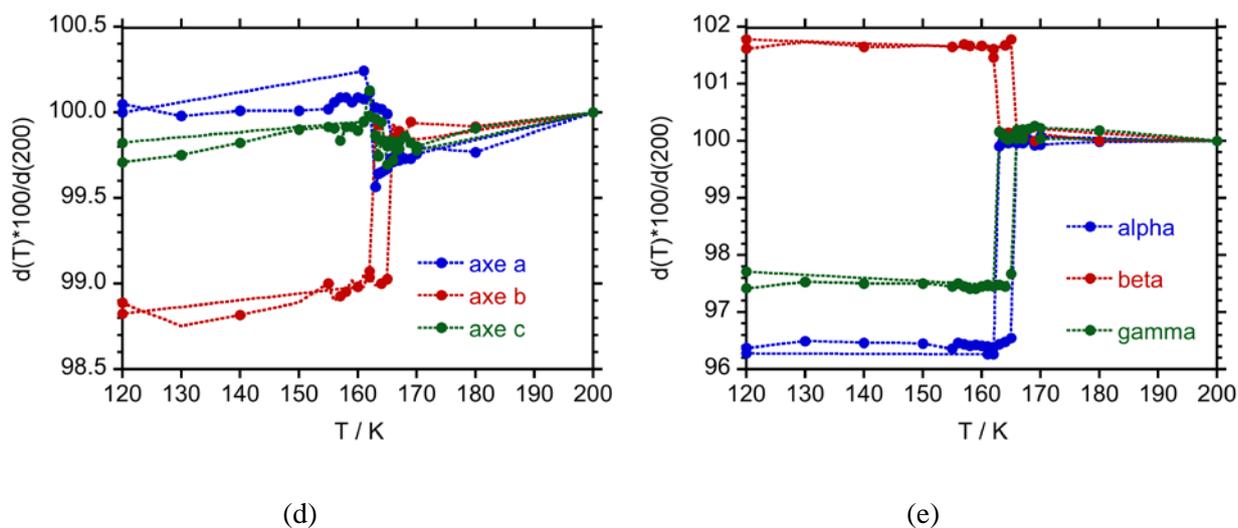


Figure 7 - (a-c) Valeur relative des paramètres de maille $d(P)*100/d(P_{atm})$ en fonction de la pression appliquée P . (d-e) variation correspondantes des paramètres de maille lors de la transition thermique.^{2b}

3. Mesures magnétiques

Les mesures sont effectuées sur des monocristaux de [Fe(3-OMeSalEen)₂]PF₆ (10 mg) dispersés dans la cellule de pression avec 20 mg d'huile (Alcatel 500 pour pompes à vide) et du plomb pour calibrer la pression effective. La température de transition supraconductrice du plomb (~7 K) qui dépend linéairement de la pression est donc mesurée (0.02 Kmin⁻¹) pour chaque expérience sous pression et par ailleurs, le caractère abrupt et réversible de sa courbe de transition sont des critères utilisés pour vérifier les conditions hydrostatiques.

Lors des mesures magnétiques de notre échantillon, la température varie entre 100 et 300 (ou 350) K avec une vitesse de 0.5 K/min et la pression prend des valeurs comprises entre ~0 et 6.5 kbars.

3.1. Mesure magnétiques à P_{atm} .

Tout d'abord, la variation de la susceptibilité magnétique de l'échantillon cristallin est enregistrée en dehors de la cellule en présence ou non d'huile Alcatel.

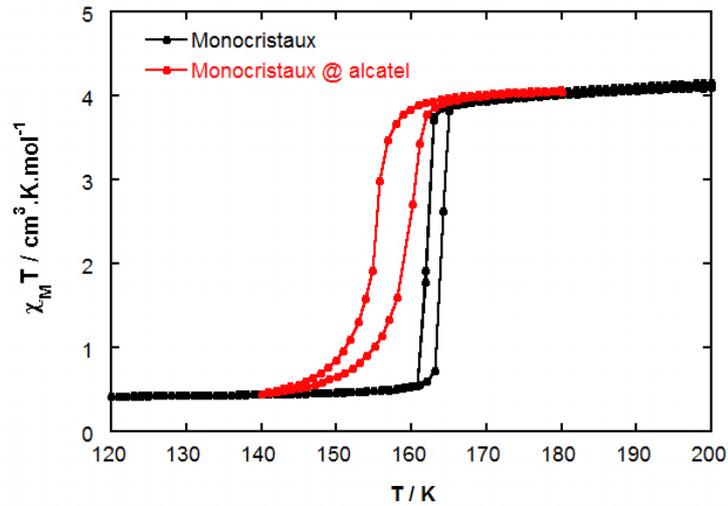


Figure 8. Variation de $\chi_M T$ en fonction de T d'un mélange à 50 % de solide cristallin de $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ et d'huile Alcatel 500. La mesure (—, •) effectuée à P_{atm} (0.5 K/min) est comparée à celle des cristaux sans huile (—, •).

On voit sur cette figure 8 que l'huile alcatel a un impact sur les propriétés magnétiques du composé (données collectées dans le tableau 3). La courbe de transition est plus graduelle, déplacée vers les basses températures de 4 K et l'hystérésis est légèrement plus large (4 K au lieu de 2 K).

3.2. Mesure magnétique en fonction de la pression

La figure 9 montre la superposition des courbes représentant la variation de l'aimantation en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression. Chacune de ces courbes a été mesurée deux fois.

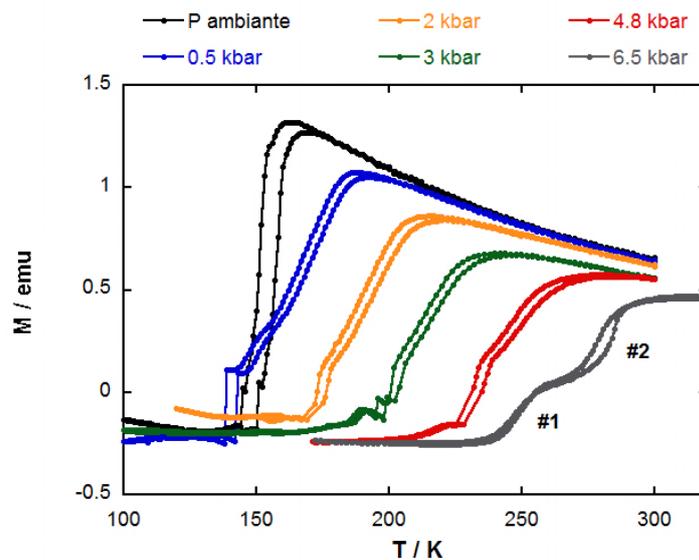


Figure 9 - Mesure de l'aimantation fonction de la température à une pression donnée (vitesse de balayage : 0.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Les valeurs de l'aimantation M sont négatives ou positives suivant la proportion respective des composantes dia- et paramagnétiques qui évoluent avec la transition thermo-induite de l'échantillon. Les points aberrants qui sont observés lorsque la valeur de M s'annule, sont retirés des graphes. La variation de M avec la température à $P \sim 0$ kbar reproduit avec un décalage le comportement du composé étudié en dehors de la cellule (Tableau 2). Lorsque la pression augmente, la transition est de plus en plus graduelle, étalée sur une plus large gamme de température et est décalée vers les plus hautes températures. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par diffraction des RX et spectrométrie Raman. A 6.5 kbar, on observe deux étapes dans la transition qui proviennent vraisemblablement de l'échantillon et le processus s'étale de ~ 230 K jusqu'à T_{amb} où le composé est encore dans l'état HS d'après les mesures RX.

Conditions	Pression (kbar)	T_{\uparrow} (K)	T_{\downarrow} (K)	$T_{1/2}$ (K) = ($T_{\uparrow}+T_{\downarrow}$)/2	ΔT (K) = ($T_{\uparrow}-T_{\downarrow}$)
Ex-situ	$\sim 0^a$	162	160	161	2
Huile, ex-situ	$\sim 0^a$	159	155	157	4
Huile, in-situ	$\sim 0^a$	157	151	154	6
Huile, in-situ	5×10^{-1}	169	165	167	4
Huile, in-situ	2	195	191	193	4
Huile, in-situ	3	225	221	223	4
Huile, in-situ	4.8	252	247	249	5
Huile, in-situ	6.5 (#1)	247	245	246	2
Huile, in-situ	6.5 (#2)	284.5	277.5	282	5

^a, $P_{\text{He}} \sim 400 \text{ mm Hg} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ kbar}$

Tableau 2 - Caractéristiques des courbes de transition $M(T)$ de poudres cristallines enregistrées en appliquant une pression fixée. L'échantillon est mesuré avec (ou sans) dispersant (Huile Alcatel 500) dans (ou hors de) la cellule de pression. Les deux étapes avec hystérésis observées à haute pression sont notées # 1 et # 2. La valeur de $T_{1/2}$ est estimée en calculant la température moyenne entre les branches ascendantes et descendantes.

A partir des données rassemblées dans le tableau 2, nous pouvons tracer la courbe décrivant l'évolution de la température de demi-transition en fonction de la pression exercée (Figure 10).

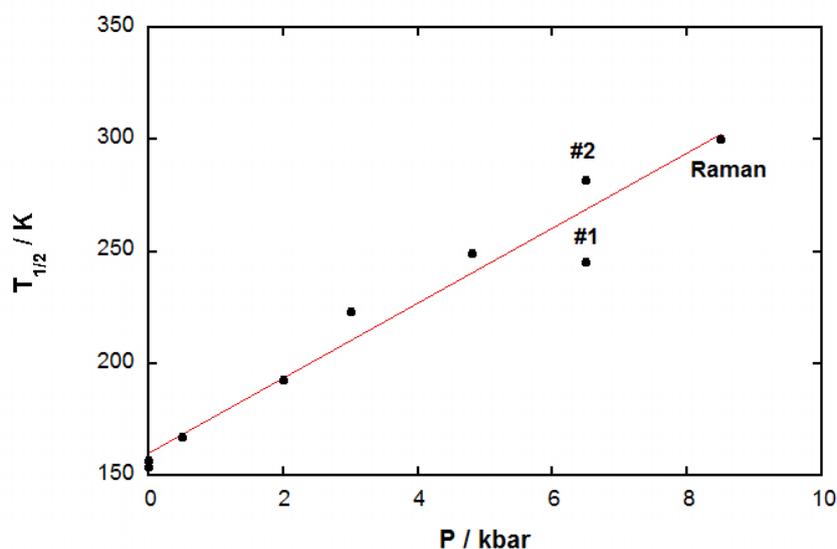


Figure 10 - Température de demi-transition $T_{1/2}$ en fonction de la pression P exercée à T_{amb} .

L'effet de la pression sur la température de transition est presque linéaire et correspond à $\sim 16-17$ K / kbar. Cette valeur est proche de celle trouvée pour des composés mononucléaires de Fe^{II} ^{2,5} et inférieure à celle d'un complexe de Fe^{III} ⁶ ou de composés polymériques. ⁵

4. Estimation de la pression exercée par la matrice.

Nous avons vu au cours des chapitres précédents qu'un des effets de la matrice est de déplacer les branches ascendantes et/ou descendantes vers les plus basses et/ou hautes températures selon que l'on soit dans le cas d'un effet de pression < 0 (cas du glycérol) ou d'un effet de pression > 0 (cas du butanol).

Nous avons étudié au cours de ce chapitre le comportement du composé $[Fe(3-OMeSalEen)_2]PF_6$ sous pression. L'application d'une pression positive a pour effet de déplacer la température de transition d'environ 16-17 K par kbar exercé. A partir de cette donnée, nous pouvons estimer la pression exercée par la matrice sur la surface des particules. Par exemple, dans le cas de la poudre polycristalline, le butanol déplace la branche ascendante de 7 K par rapport au composé sans dispersant. La pression exercée par le butanol sur la surface des particules est donc estimée à environ 300 bar. Elle est nulle au cours de la descente car la branche descendante est similaire à celle du composé sans matrice. Dans le cas du glycérol (matrice présentant un des plus forts effets de pression négatif observé), la valeur de la pression exercée est de l'ordre du kbar. Cette valeur est proche de celle estimée pour les particules du composé $Fe(phen)_2(NCS)_2$ étudiées dans le chapitre III.

Conclusions

Le comportement sous contrainte du composé [Fe^{III}(3-OMeSalEen)₂]PF₆ a été sondé par spectroscopie Raman, diffraction des rayons X et par mesures magnétiques. La tendance observée lors des mesures magnétiques est conforme à celle observée pour des complexes de Fe^{II} et de Fe^{III}.^{1,7} Une augmentation de la pression conduit à l'étalement ainsi qu'à une transition de plus en plus graduelle de la transition. Celle-ci est décalée de façon linéaire vers les hautes températures selon une loi de type Clausius-Clapeyron.

Le suivi des paramètres de maille en fonction de la pression montre une première évolution linéaire correspondant à la compression de la maille entre 0 et 2 kbar qui est un peu plus importante suivant la direction cristallographique *c* correspondant à l'épaisseur du cristal. A partir de 9 kar, une deuxième inflexion est cohérente avec le changement HS → BS caractérisé par la mesure Raman à T_{amb}. Enfin, une troisième évolution à plus haute pression (12 kbar) peut suggérer une transition de phase du composé. Cependant, une résolution de la structure cristallographique lors de cette étude sous pression n'a été possible.

Cette étude nous donne un ordre de grandeur de la pression exercée par la matrice sur la surface de la particule. Elle varie entre quelques centaines de bar et 1 kbar suivant le type d'interaction, la nature de la matrice et de la taille des particules.

Références

-
- ¹ G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, V. Shelest J. Phys. Chem. Sol. 2014, 78, 966 ; P. Gütllich, V. Ksenofontov, A. B. Gaspar Coord. Chem. Rev. 2005, 249, 1811 ;
 - ² (a) M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, J.-P. Itié, A. Polian, E. Bourdet New J. Chem. 2002, 26,313 ; (b) A. Tissot, R. Bertoni, E. Collet, L. Toupet, M.-L. Boillot J. Mater. Chem. 2011, 21, 18347 ; (c) A. Tissot, P. Fertey, R. Guillot, V. Briois, M.-L. Boillot Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 101 ; (d) Z. Y. Li, J.W. Dai, K. J. Gagnon, H.L. Cai, T. Yamamoto, Y. Einaga, H.H. Zhao, S. Kanegawa, O. Sato, K. R. Dunbar, R. G. Xiong Dalton Trans. 2013, 42, 14685.
 - ³ A. Tissot, L. Rechignat, A. Bousseksou, M.-L. Boillot, J. Mater. Chem., 2012, 22, 3411-3419.
 - ⁴ CrysAlis Pro, Version 1.171.37.33, Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England
 - ⁵ G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Foremann, J. Appl. Phys. 1975, 46, 2774.
 - ⁶ V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gütllich Topics in Current Chemistry, Vol. 235 (Spin Crossover in transition Metal Compounds III), Eds P. Gütllich, H. A. Goodwin, Springer, Heidelberg, 2004, 23-64.
 - ⁷ A. Tissot, H. J. Shepherd, L. Toupet, E. Collet, J. Sinton, G. Molnár P. Guionneau, M.-L. Boillot Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 1001.

Chapitre VI

Etude de composites ayant une transition de spin proche de la température ambiante

Introduction

Nous avons étudié comment le confinement et la matrice environnante de particules modifiaient la transition de spin de prototypes de Fe^{II} et Fe^{III} . D'après nos résultats, nous pouvons jouer sur quelques caractéristiques de la matrice pour moduler la transition:

- La nature des groupements fonctionnels permettant des interactions faibles de type van der Waals (alcane, $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$) à la surface des particules.
- La formation d'un verre (de nature moléculaire) par refroidissement brutal. La transition vitreuse (T_g) doit se situer au voisinage de la transition de spin des particules ($T_{1/2}$).

Dans cette dernière partie, nous appliquons ces observations précédentes au composé de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$, qui présente une transition coopérative à une température proche de l'ambiante ($T_{1/2} = 236 \text{ K}$). Il est préparé sous forme de microparticules (synthèse et caractérisation fournis dans l'annexe II). Par ailleurs, les microparticules du composé à conversion de spin $[\text{Fe}(3\text{-OMeSalMeen})_2]\text{PF}_6$ ($T_{1/2} = 335 \text{ K}$) sont utilisées pour évaluer cette fois l'effet de dispersion dans un film de PMMA, polymère amorphe, puisque la mise en forme dans des polymères est très utilisée pour étudier les propriétés, de photoexcitation par exemple, ou élaborer des matériaux pour des applications.

1. Dispersion de microparticules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ dans le glycérol, l'o-terphényl et le D-sorbitol.

Ce composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ est iso-structural de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$.¹ La figure 1 montre la morphologie comparable des microparticules de $2 \mu\text{m}$ de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ et la courbe de transition de spin qui en l'absence de dispersant, est relativement coopérative et centrée à $T_{1/2} = 236 \text{ K}$.

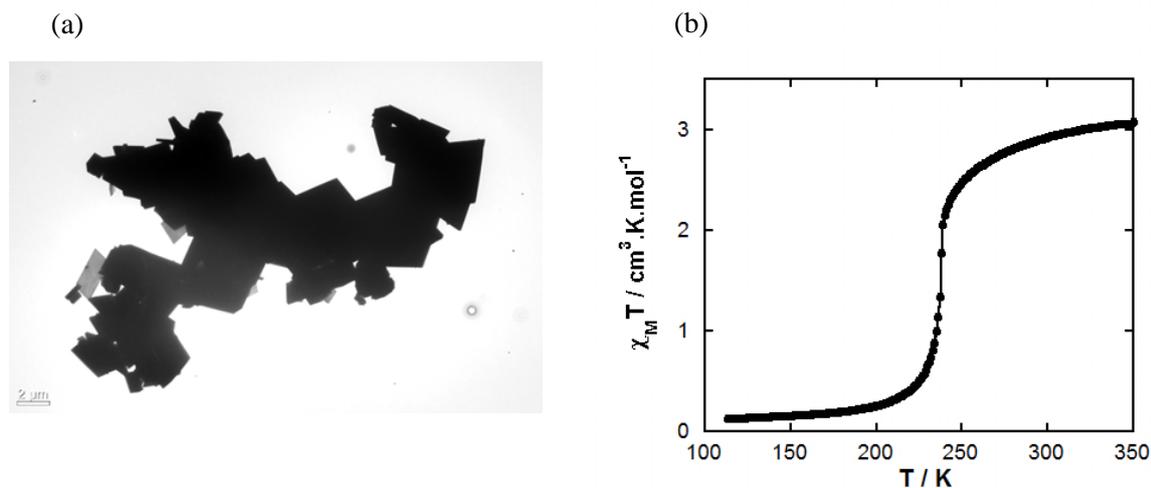


Figure 1 - (a) Particules prismatiques de $1.8 (0.7) \times 1.8 (0.7) \times 0.370 (0.190) \mu\text{m}^3$ de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$. (b) Propriétés magnétiques des particules.

En tant que matrice, nous sélectionnons le glycérol ($T_g \approx 195 \text{ K}$), l'ortho-terphényl ($T_g = 246 \text{ K}$,²) et le D-sorbitol, un sucre très utilisé dans le domaine pharmaceutique ($T_g = 268\text{-}272 \text{ K}$,^{2, 3}) dont les températures de transition vitreuse encadrent la transition de spin (centrée à $T_{1/2}$).

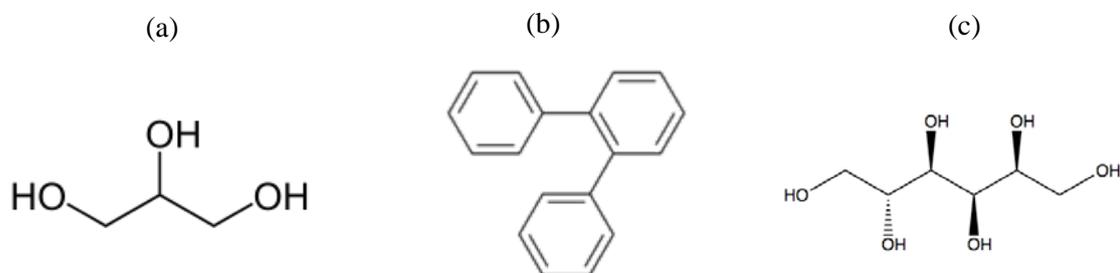
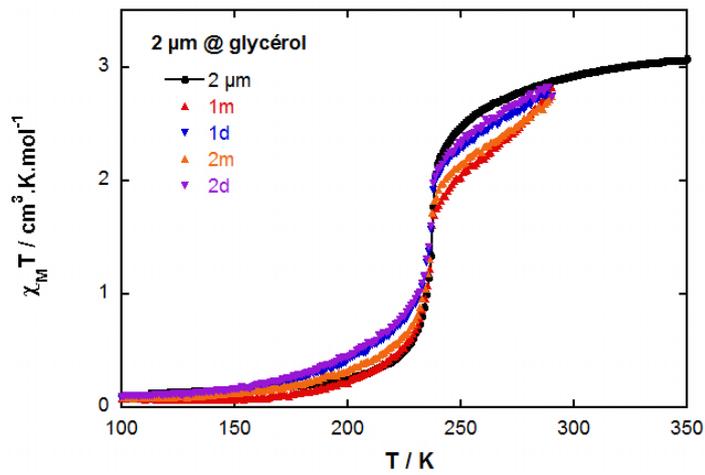
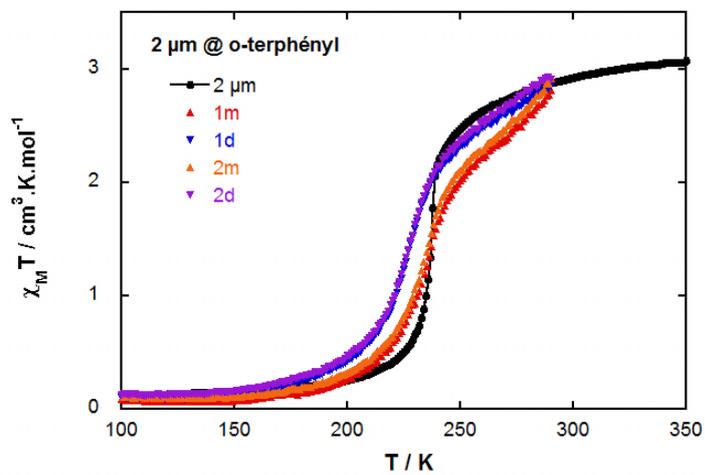


Figure 2 - Représentation du glycérol (a), de l'o-terphényl (b) et du D-sorbitol (c).

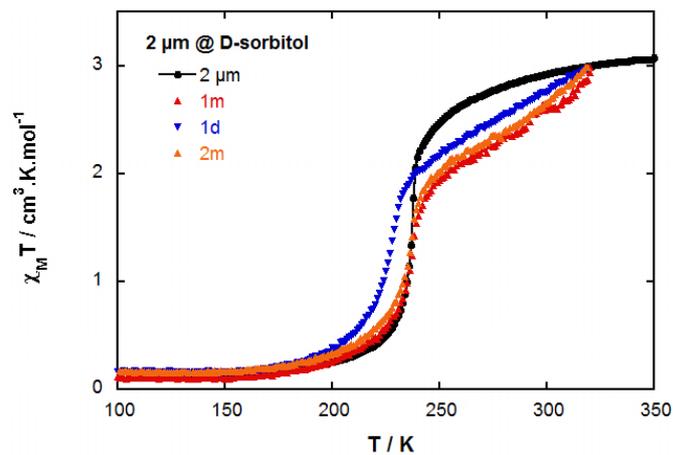
Les mesures magnétiques sont conduites comme précédemment en effectuant un refroidissement très rapide des échantillons à 10 K , puis après thermalisation (30 min), un enregistrement de cycles successifs entre 100 K et une température maximale dépendant de la matrice (290 ou 320 K). Les données extraites des mesures sont rassemblées dans le Tableau 1.



(a)



(b)



(c)

Figure 3 – Propriétés magnétiques des microparticules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ dispersées dans (a) le glycérol, (b) le o-terphényl. Et (c) le D-sorbitol. Après une trempe à 10 K (30 min), les cycles thermiques sont réalisés entre 100 et 290 K (a et b) ou 320 K (c) avec une vitesse de balayage de $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. La courbe en noir est enregistrée en absence de dispersant.

La figure 3a montre le comportement des particules dispersées dans le glycérol. Par rapport au cas de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ dans cette matrice ($T_g = 195 \text{ K}$), on note un comportement différent bien que nous vérifions encore que la courbe obtenue lors du premier chauffage est quasi superposable à celle enregistrée en l'absence de dispersant (effet de coupure ou faibles interactions). Des faibles écarts apparaissent entre les portions de courbes observées à haute et basse température lorsque la température dépasse 236 K (proche de $1.2 \times T_g = 234 \text{ K}$, où le milieu retrouve une certaine mobilité). La courbe de transition est plus étalée mais reste centrée autour de la même valeur de $T_{1/2}$ ce qui suggère des effets relativement faibles, probablement avec des inhomogénéités importantes.

Les mesures réalisées dans l'o-terphényl ($T_g = 246 \text{ K}$) et le D-sorbitol ($T_g = 268 \text{ K}$) sont représentées dans les Figures 3b et 3c. On observe dans les deux cas un cycle d'hystérésis ($\Delta T \sim 9 \text{ K}$ dans l'o-terphényl, 10 K dans le D-sorbitol) qui est décalé d'environ -4 K par rapport à la référence et très étalé en température. Dans chacune de ces expériences, la température de transition vitreuse de la matrice se situe un peu au-dessus de la température de transition des particules. On retrouve donc un comportement similaire aux particules de $2 \mu\text{m}$ du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ dispersées dans le glycérol.

matrice	T_g (K)	$1.2 * T_g$ (^a) (K)	T_{\uparrow} (K)	T_{\downarrow} (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)
-	-	-	237	236	236.5	1
glycérol	195	234	236	236	236	0
o-terphényl	246	295	237	228	232.5	9
D-sorbitol	268	320	237	227	232	10

Tableau 1 - Caractéristiques des transitions obtenues avec les différents composites. (^a) Limite du domaine viscoélastique.

Cette série d'expérience nous a permis à la fois de confirmer les observations faites dans les chapitres précédents mais également d'étendre ces observations à un composé présentant une transition de spin du premier ordre centrée à plus haute température par le choix judicieux de la matrice.

2. Dispersion de microparticules de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalMeen})_2]\text{PF}_6$ dans le PMMA.

Le composé suivant, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalMeen})_2]\text{PF}_6$ est isostructural au composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ étudié au chapitre IV à la différence qu'il possède une transition de spin graduelle proche de la température ambiante.⁴ Les particules se présentent dans les deux cas sous forme d'aiguilles. Nous sélectionnons ici celles de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalMeen})_2]\text{PF}_6$ faisant 3 μm de longueur (dimension exacte : 3 (1.5) μm x 450 (150) nm x 125 (20) nm) dont la courbe de transition (Figure 4), centrée vers $T_{1/2} = 335$ K, est encore incomplète à 400 K (voir Annexe III.4 pour la synthèse et la caractérisation de ces particules).

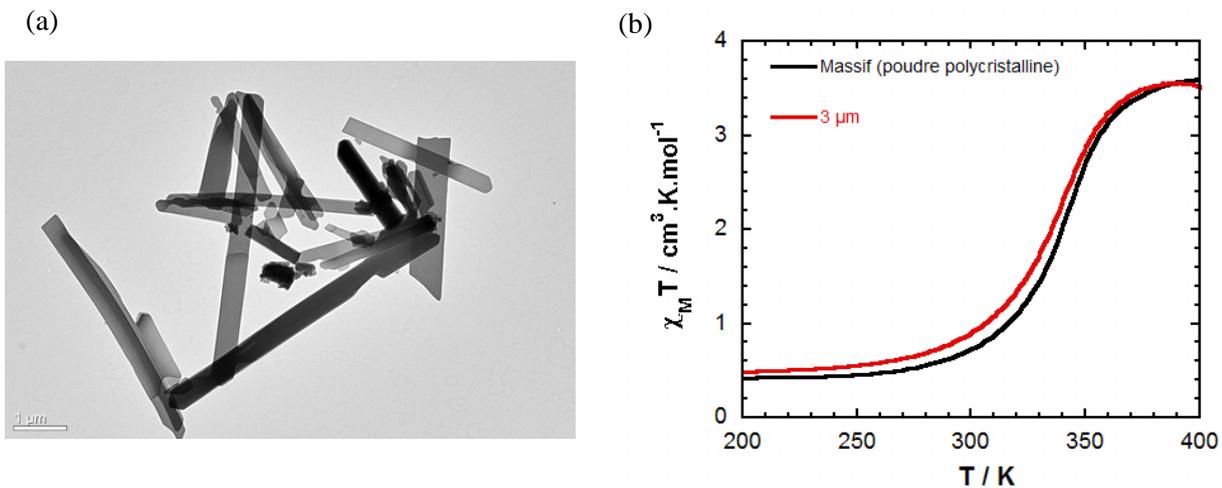


Figure 4 - (a) Particules de 3 (1.5) μm x 450 (150) nm x 125 (20) nm. (b) Propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalMeen})_2]\text{PF}_6$ à l'état massif et sous forme de microparticules de 3 μm .

Une matrice dont la transition vitreuse est proche de la transition des particules et possédant des groupes fonctionnels susceptibles d'interagir avec les particules est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA, $M = 15\,000 \text{ g.mol}^{-1}$). Le PMMA (figure 5), connu sous le nom de plexiglas[®], est un polymère thermoplastique très utilisé dans l'industrie du fait de sa légèreté, de ses excellentes propriétés optiques (transmission lumineuse, transparence aux UV), thermiques (bonne conduction thermique) et mécaniques (facilité de mise en forme, formation d'un verre par chauffage au-delà de T_g). La transition vitreuse se situe aux alentours de 105 $^\circ\text{C}$ pour un polymère atactique et de masse molaire faible, comme dans notre cas.

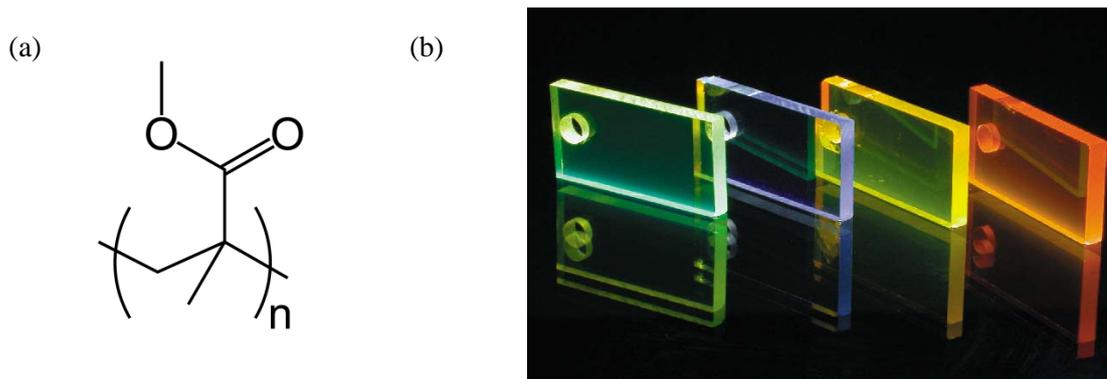


Figure 5 - (a) Représentation du PMMA. (b) Illustration du PMMA à l'état vitreux.

Expérimentalement, la dispersion des particules dans le PMMA s'effectue en ajoutant 1 mg de particules à une solution de 20 mL de 1-butanol contenant 100 mg de PMMA 15000 préalablement dissout. La précipitation du polymère et l'encapsulation des particules s'effectue à 0 °C lorsque le composé est à l'état BS en ajoutant soudainement une grande quantité de pentane préalablement chauffé (refroidi). La poudre de couleur verte foncée est isolée par centrifugation (à 9000 tour.min⁻¹ pendant 10 minutes) puis lavée et séchée plusieurs fois avec du pentane.

La figure 6 présente la variation du produit $\chi_M T$ (χ_M , susceptibilité magnétique molaire) en fonction de la température enregistrée avec des particules de 3 μm dispersées ou non dans le PMMA. Ces mesures sont effectuées après une trempe à 10 K (30 min), entre 50 K et 400 K avec un balayage de 2 K.min⁻¹. Les principales observations sont : une courbe peu modifiée par rapport aux particules sans PMMA lors du premier chauffage, une relaxation du matériau à partir de 335 K, puis après un chauffage du composite jusqu'à 400 K, des cycles observés avec une meilleure reproductibilité. Ils correspondent à un matériau relaxé (enchevêtrement plus important des chaînes), plus dense et des interactions particules/PMMA vraisemblablement plus nombreuses. Comme nous l'avons observé précédemment, les courbes sont étalées, décalées vers les basses températures et non superposées lors du chauffage et du refroidissement. Les caractéristiques des transitions des composites au cours des cycles thermiques sont répertoriées dans le tableau 2. Ces premières mesures doivent être poursuivies avec d'autres conditions de mesure (vitesse de balayage, gamme de température,...) et calibrées à l'aide d'une technique spectroscopique (Raman, Infrarouge, Mössbauer,...).

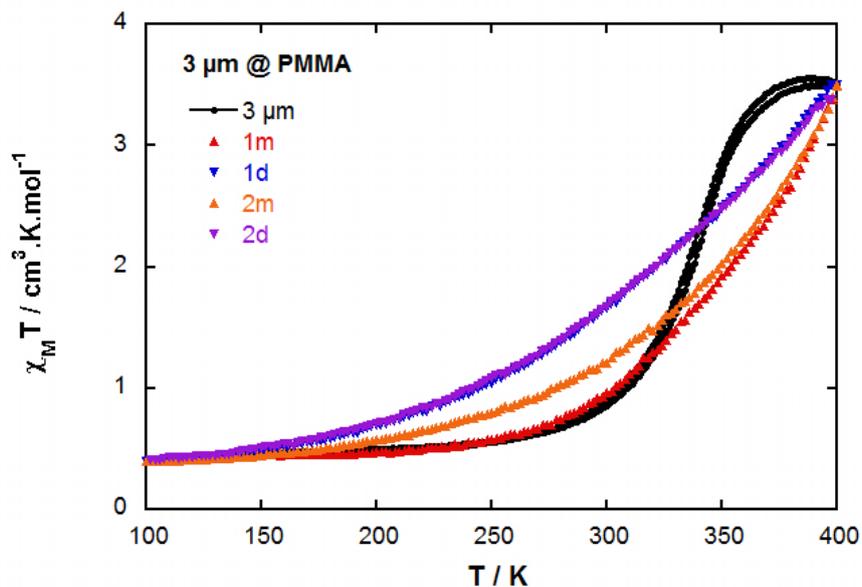


Figure 6 - Propriétés magnétiques des particules de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalMEen})_2]\text{PF}_6$ dispersées dans le PMMA.

Après une trempe à 10 K, cycles effectués entre 50 K et 400 K ($v = 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Composé	Tg de la matrice	1.2*Tg (Limite du domaine viscoélastique)	T↑ (K)	T↓ (K)	T _{1/2} (K)	ΔT (K)
3 μm	-	-	-	-	335	-
3 μm @ PMMA (1 ^{er} cycle)	378 K	453 K	353	316	335	37
3 microns (BS) @ PMMA (2 ^{ème} cycle)	378 K	453 K	347	316	332	31

Tableau 2 - Caractéristiques des transitions des différents composites obtenues.

Le PMMA utilisé comme dispersant et traité thermiquement ($T > T_g$) affecte lui aussi les caractéristiques de la conversion de spin du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalMEen})_2]\text{PF}_6$. Cet effet est à étudier de façon plus approfondie pour réaliser des études spectroscopiques de conversion de spin au voisinage de la température ambiante avec des composés dispersés dans des films de PMMA.

Conclusion

La dispersion dans une matrice vitreuse de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ conduit à l'observation d'un régime bistable comparable à celui détecté pour l'analogue $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ mais cette fois à plus haute température.

Les premiers résultats obtenus avec le PMMA très utilisé dans la mise en forme des composés montrent la nécessité d'étudier l'effet de matrice avec ce polymère et pour toute étude optique ou spectroscopique de procéder à des tests de stabilité des films.

Après l'étude des propriétés magnétiques de ces composites, une prochaine étape serait de les intégrer au sein de dispositifs puis d'étudier l'impact de la mise en forme sur ces propriétés en vue d'une possible application.

Références

1. E. J. MacLean, C. M. McGrath, C. J. O'Connor, C. Sangregorio, J. M. W. Seddon, E. Sinn, F. E. Sowrey, S. J. Teat, A. E. Terry, G. B. M. Vaughan and N. A. Young, *Chemistry – A European Journal*, 2003, 9, 5314-5322.
2. L.-M. Wang, C. A. Angell and R. Richert, *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125, -.
3. S. L. Shamblin, X. Tang, L. Chang, B. C. Hancock and M. J. Pikal, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103, 4113-4121.
4. P. G. Sim, E. Sinn, R. H. Petty, C. L. Merrill and L. J. Wilson, *Inorganic Chemistry*, 1981, 20, 1213-1222.

Conclusion générale

Les objectifs de la thèse étaient, dans un premier temps d'élaborer des particules de taille contrôlées à l'échelle micro- et nanométrique de composés moléculaires présentant une transition de spin du premier ordre à l'état massif (monocristaux, poudre polycristalline), puis de réunir des données expérimentales permettant de mieux comprendre l'influence de la matrice sur les propriétés de transition de ces particules.

Des particules des composés $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) et $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$ ($R = \text{Me}, \text{E}$) ont ainsi été élaborées à partir d'une technique de précipitation rapide, particulièrement adaptée pour les composés ioniques. Pour les systèmes neutres, en revanche, leurs propriétés de solubilité ont nécessité d'adapter cette technique avec l'utilisation d'un précurseur ionique et d'un adjuvant stabilisateur (ligand phen en excès) afin de déplacer l'équilibre chimique et éviter la précipitation de la forme neutre sous forme de microparticules. Des micro- et nano- objets de tailles et de formes diverses (prismes, sphères) du prototype $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ont ainsi été obtenus par extraction d'une molécule de ligand en dehors de la sphère de coordination, soit directement en solution soit par extraction thermique. Les propriétés de transition de ces particules dispersées dans le PEG ont été étudiées par des mesures magnétiques et montrent une perte progressive de la coopérativité au profit d'une transition de spin graduelle, étalée et déplacée vers les basses températures lorsque la taille des particules diminue. Les différentes mesures spectroscopiques effectuées sur ces particules (Raman, Infrarouge, Mössbauer) montrent que les transitions sont complètes à basse température mais présentent un résidu d'espèces BS de l'ordre de 5 à 10%.

Malgré les conditions particulières de synthèse (précipitation dans un solvant, traitement thermique), ces particules présentent un caractère cristallin. Elles sont constituées de domaines de la même phase cristallographique que le composé massif ce qui souligne l'importance de la cristallinité quant à la conservation des propriétés de la transition thermo-induite.

Des films minces contenant une dispersion de particules du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ dans un milieu polymérique (PVP) ont été fabriqués par spin-coating. L'étude de ces films minces a soulevé la question de l'impact de la matrice polymérique et de la mise en forme sur les propriétés de transition de ces particules. Quelques résultats préliminaires obtenus par l'équipe rennaise avec une technique optique ultra-rapide montrent que le processus de propagation de la déformation élastique qui fait suite à la photo-excitation $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ dépend de la taille des solides (échelle de temps ps-ns) et par ailleurs la matrice polymérique contribue à la dissipation de l'énergie thermique (échelle de temps $\sim \mu\text{s}$).

La deuxième partie des travaux a été consacrée à l'étude des effets d'environnement. Elle a débuté avec l'étude de microparticules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ qui, lorsqu'elles sont dispersées au sein de certaines matrices vitreuses, conduisent à l'ouverture de larges cycles d'hystérésis. Cette bistabilité a été étudiée à l'aide de la méthode FORC et des informations très complémentaires ont été apportées par des premières mesures de DSC modulée. La forme originale des courbes FORC par rapport aux systèmes coopératifs, traduit l'existence de larges composantes réversibles. Elles sont attribuées à des effets de confinement (contact élastique entre la matrice et les particules) et un processus de coupure/restauration des interactions résultant du changement de volume de la particule et de l'état de la matrice au cours du cycle thermique. Un modèle de type champ moyen incluant un terme de pression négatif variable et qui prend en compte ces hypothèses de coupure/restauration des interactions a permis de reproduire non seulement le cycle d'hystérésis majeur mais également la forme des cycles d'hystérésis mineurs.

Cette étude des effets d'environnement a été poursuivie avec le composé de Fe(III) ionique $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen}_2)]\text{PF}_6$ sous forme de micro- et nanocristaux dont les caractéristiques magnétiques et structurales ont été examinées. En particulier, deux effets de matrice ont été mis en évidence suivant qu'un verre se forme autour de particules à l'état HS ($T_g > T_{1/2}$, effet $P < 0$) ou à l'état BS ($T_g < T_{1/2}$, effet $P > 0$) :

- L'**effet $P < 0$** résulte d'interactions élastiques entre la particule à l'état haut spin et la matrice via des liaisons de type van der Waals ou hydrogène suivant la nature de celle-ci. Ces interactions exercent une force de pression négative qui empêche le changement de volume et retarde la transition, ce qui se traduit sur le comportement magnétique par le décalage de la branche descendante vers les basses températures. La force motrice de cet effet est l'important changement de volume de la particule au cours de la transition de spin permettant la coupure puis la restauration de ces interactions. Cet effet varie avec la taille des particules.
- L'**effet $P > 0$** résulte quant à lui de la formation d'une matrice rigide autour de particules à l'état BS. La matrice vitreuse exerce ainsi des contraintes mécaniques vis-à-vis du changement de volume de la particule lors de la conversion BS \rightarrow HS ce qui se manifeste par le décalage de la branche ascendante vers les hautes températures. La rigidification à la surface de la particule entraîne une augmentation importante de la coopérativité comme le montre les courbes FORC du composé de Fe(III) enregistrées dans le butanol. Contrairement à l'effet précédent, l'effet $P > 0$ semble peu varier avec le volume et la taille des particules.

Nous avons montré la **possibilité de moduler ces effets** par des étapes de trempe et de recuit en-dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse. Une trempe thermique suivie par le vieillissement en-dessous de la température de transition vitreuse renforce les contraintes mécaniques qui retardent la transition de l'état BS \rightarrow HS (effet $P > 0$). Au contraire, le vieillissement au-dessus de T_g (dans le régime viscoélastique de la matrice) permet d'effacer toute interaction et de restaurer le matériau. Si la transition vitreuse est proche de la transition de spin, les interactions se créent ensuite autour de particules à l'état HS (effet $P < 0$).

Le comportement du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen}_2)\text{PF}_6]$ sous pression a été étudié dans le chapitre V par des mesures Raman, cristallographiques et magnétiques. La transition HS \rightarrow BS intervient à la température ambiante vers 9 kbar. Par ailleurs, la pression exercée par la matrice dans les différents cas étudiés peut être estimée à environ 1 kbar pour un effet $P < 0$ et une centaine de bar pour l'effet $P > 0$.

Sur la base de ces résultats, d'autres composites sous forme vitreuse ont été étudiés dans le dernier chapitre avec quelques composés dont la transition de spin se rapprochait de la température ambiante dans l'optique d'une potentielle application. A partir des résultats précédents, le choix de la matrice (nature chimique, température de transition vitreuse) a permis d'observer un nouveau régime bistable.

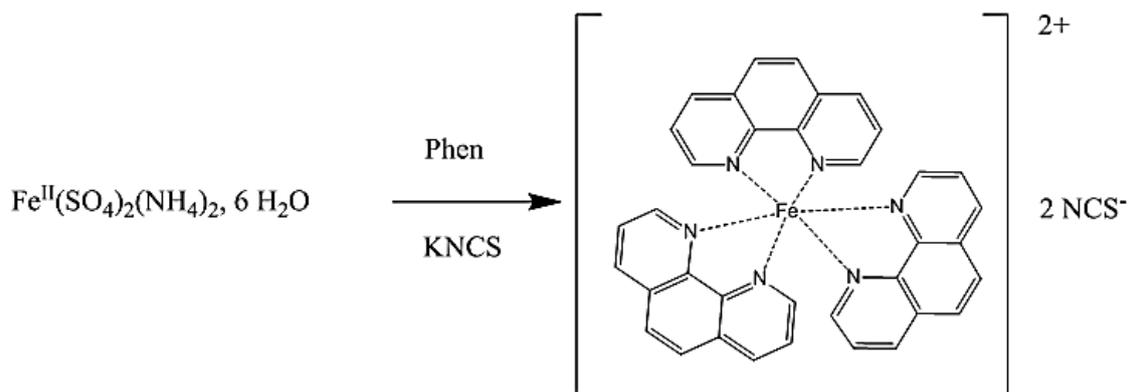
Ce travail de thèse fournit de nouvelles données expérimentales montrant que la matrice environnante impacte fortement les propriétés de transition thermo-induite de composés moléculaires de Fe(II) ou de Fe(III). Par ailleurs, il est possible de tirer profit de cet effet pour contrôler les propriétés de transition en sélectionnant le composé et la matrice. Son application à d'autres systèmes chimiques présentant une hystérèse thermique proche de la température ambiante serait intéressante du point de vue applicatif en vue de l'insertion de ces composés au sein de dispositif sans altération de leur caractère bistable. Enfin, ces effets de matrice ont été étudiés tout au long du manuscrit sur la transition de spin thermo-induite. Leur influence sur les processus photo-induits (cinétique et forme des courbes de relaxation LIESST,...) ont fait l'objet d'essais préliminaires par le groupe de Iasi. Ces travaux doivent être développés.

Annexes

Annexe I : Particules du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$	A-2
I.1. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$	A-2
I.2. Synthèse du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ par traitement thermique	A-3
I.3. Elaboration des particules	A-6
I.4. Caractérisation des particules.....	A-10
Annexe II : Particules du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$	A-15
II.1. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2$	A-15
II.2. Synthèse du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ par sublimation	A-15
II.3. Elaboration des particules.....	A-17
II.4. Caractérisation des particules	A-18
Annexe III : Particules du composé $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$ (R = E, Me)	A-20
III.1. Synthèse de la poudre polycristalline	A-20
III.3. Elaboration et caractérisation des particules de $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$	A-25
III.4. Elaboration et caractérisation des particules de $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalMeen})_2]\text{PF}_6$	A-29
Annexe IV : Films minces de particules dispersées au sein d'une matrice polymérique	A-32
Annexe V : Recherche des effets d'environnement	A-33
V.1. Liste et propriétés des matrices utilisées	A-33
V.2. Dispersion des particules au sein des matrices.....	A-35
V.3. Mesures magnétiques et traitement des données.....	A-36
V.4. Effets de taille.....	A-37
V.5. Effets de trempe de trempe et de vieillissement	A-38
V.6. Effets du rapport massique particules/dispersant	A-41
Annexe VI : Techniques de caractérisation	A-42
Articles	A-47

Annexes I : Particules du composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$.

I.1. Synthèse du composé ionique diamagnétique $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$.



Protocole de synthèse :

	MM ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M (mg)	Eq	Solvant
Phénanthroline monohydraté	200	500	3	25 mL H ₂ O
Sel de Mohr	392,14	326,7	1	12,5 mL H ₂ O
KNCS	97,18	810	10 (excès)	16,6 mL H ₂ O

Dans un ballon tricol de 250 mL, 500 mg de 1,10 - phénanthroline sont dissout dans 25 mL de H₂O puis dégazé sous argon. Dans une ampoule de coulée, 326,7 mg de sel de Mohr dissout dans 12,5 mL de H₂O sont introduits, dégazés puis placés sous argon. On ajoute ensuite la solution de Fe(II) sur la solution de phénanthroline par goutte à goutte à l'aide de l'ampoule de coulée. Après ajout du fer, on chauffe légèrement le ballon à 60°C pendant 30 minutes afin de dissoudre le reste de phénanthroline et pour faciliter l'insertion du fer au sein de la sphère de coordination.

A l'aide de l'ampoule de coulée et toujours sous atmosphère inerte, on ajoute ensuite une solution contenant KNCS en excès. Un précipité rouge apparait et après un certain temps de décantation, la

poudre est récoltée par filtration à l'aide d'une canule filtrante puis lavée plusieurs fois à l'eau froide pour enlever l'excès de KNCS.

Analyse élémentaire :

% calculé pour $C_{24}H_{16}O_6N_6Fe$ ($[Fe(phen)_3](NCS)_2 \cdot H_2O$): C, 62.47 ; H, 3.59 ; N, 15.34 ; S, 8.78.

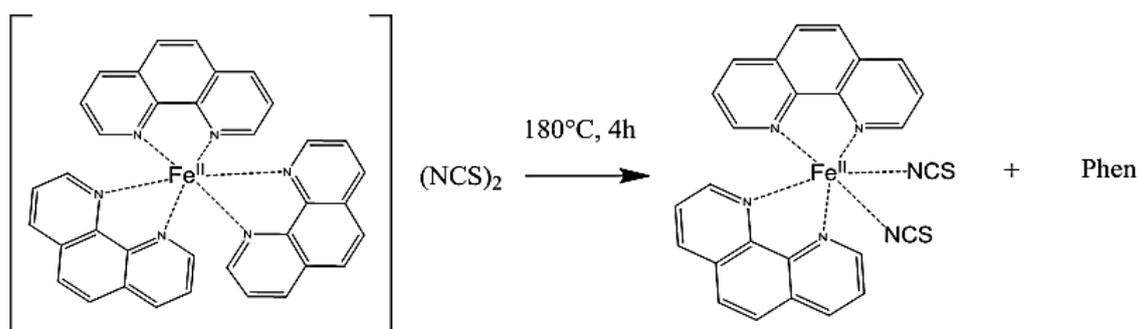
% trouvé expérimentalement : C, 62.34 ; H, 3.49 ; N, 15.32 ; S, 8.99.

Infrarouge :

2050 cm^{-1} ($C\equiv N$, NCS), 843 et 723 cm^{-1} (déformation de la phénanthroline), 1629 et 1600 cm^{-1} ($C=N$, phen), 1425 et 1410 cm^{-1} (liaisons $C=C$, phen), 3071 et 3047 cm^{-1} ($C-H$ aromatiques).

I.2. Synthèse du composé neutre $Fe(phen)_2(NCS)_2$ par traitement thermique.

La synthèse du composé neutre $Fe(phen)_2(NCS)_2$ s'effectue par traitement thermique à partir du composé cationique $[Fe(phen)_3](NCS)_2$.



Protocole:

10 mg de $[Fe(phen)_3](NCS)_2$ sont chauffés à $180^\circ C$ pendant 4h. L'évolution de la masse est suivie par analyse thermogravimétrique. La poudre violette récoltée à l'issue du chauffage est ensuite analysée par analyse élémentaire, spectroscopie infrarouge ainsi que par diffraction des rayons X (voir chapitre II).

Analyse thermogravimétrique :

Première perte de masse (2%) au cours du chauffage correspondant au départ d'une molécule de H₂O.

Deuxième perte de masse (25%) à 180°C correspondant au départ d'une molécule de 1,10-phénantroline.

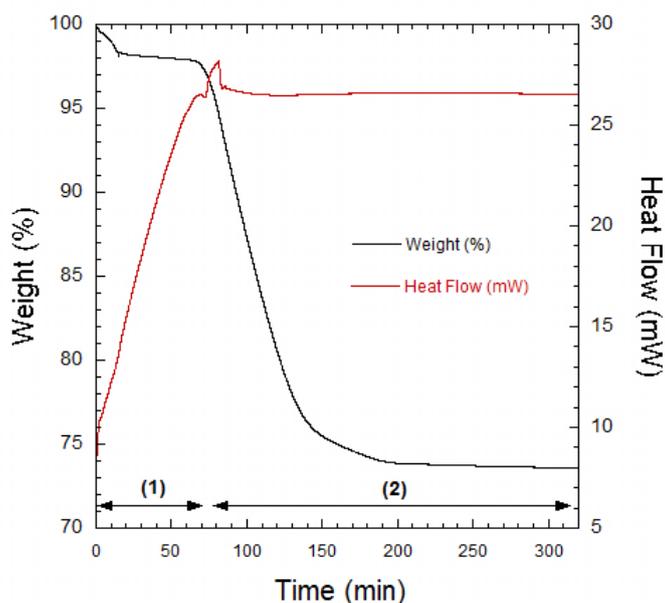


Figure A1 - Analyse thermique gravimétrique de [Fe(phen)₃](NCS)₂.H₂O. (1) Chauffage de 25°C jusqu'à 180°C à 2K/min. (2) Palier de 4h à 180°C.

Analyse élémentaire :

% calculé pour C₂₄H₁₆O₆N₆Fe (Fe(phen)₂(NCS)₂): C, 58.65 ; H, 3.05 ; N, 15.78 ; S, 12.04.

% trouvé expérimentalement : C, 58.62 ; H, 3.21 ; N, 15.72 ; S, 12.18.

Spectroscopie IR :

- C ≡ N (thiocyanates) : Dédoublément du pic à 2052 cm⁻¹ (nouveaux pics situés à 2061 cm⁻¹ et 2074 cm⁻¹) correspondant au thiocyanates liés au Fe (HS) en position cis.
- Diminution de l'intensité des pics situés à 845 cm⁻¹ et 723 cm⁻¹ lié à la déformation de la phénanthroline.

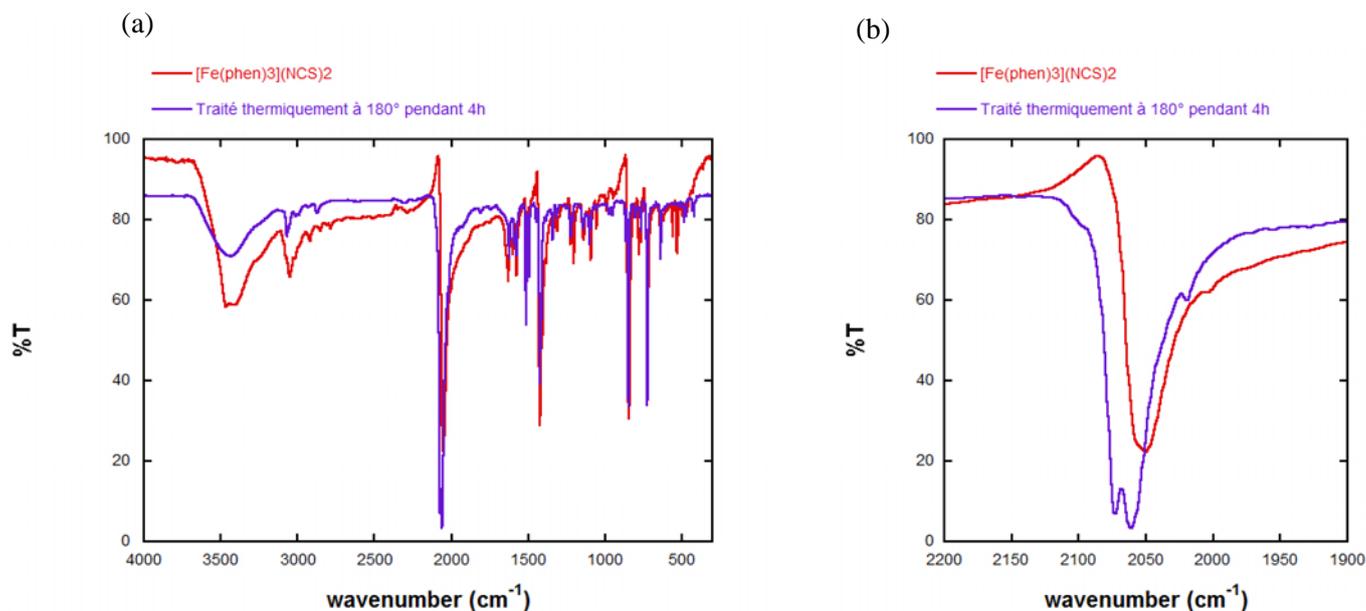


Figure A2 - (a) Comparaison des spectres IR (pastille KBr) de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avant et après traitement thermique pendant 4h à 180°C. (b) Zoom dans la région des bandes de vibration des NCS.

Diffraction des rayons X :

- Disparition des pics de Bragg situés à 9.58°, 10.1°, 10.85°, 12.84° (pics du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$).
- Apparition de pics situés à 11.02°, 12.16°, (18.85°, 19°, 23.20° (correspondant au composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ polymorphe II).

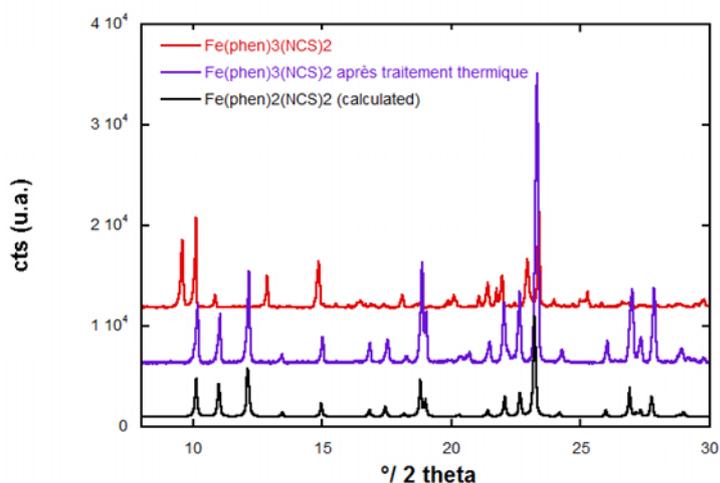


Figure A3 - Comparaison des diffractogrammes RX de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (avant et après traitement thermique) avec celui de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (polymorphe II).

Raman :

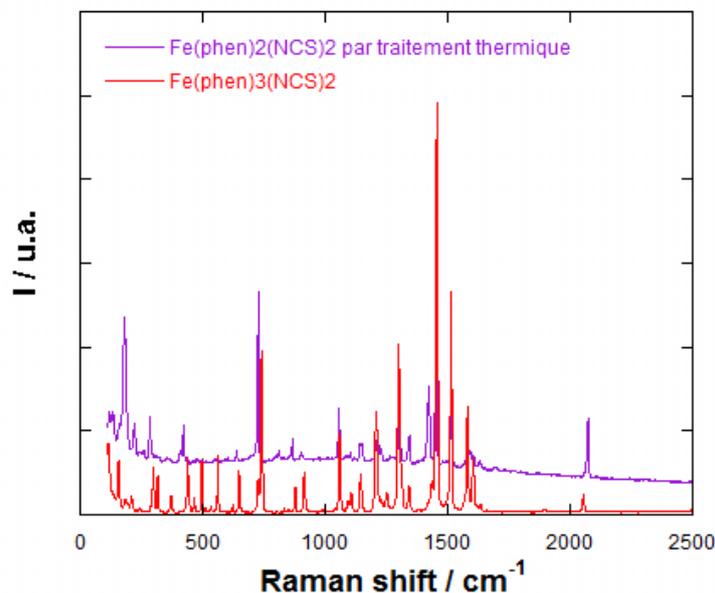


Figure A4 - Spectres Raman du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ issue du traitement thermique.

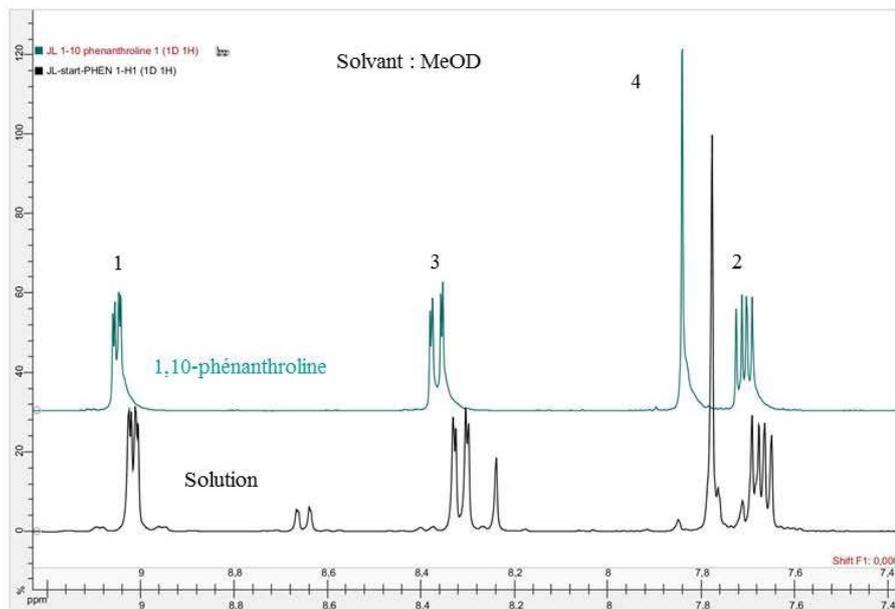
I.3. Elaboration des particules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$.

- (i) Elaboration de particules par précipitation spontanée (CI-1).

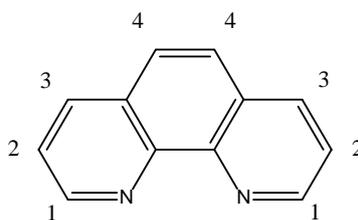
Une masse de 10 mg de complexe cationique est solubilisée dans 1 mL de bon solvant (Méthanol ou MeOH), la solution est légèrement chauffée pour atteindre les conditions de sursaturation). On observe alors rapidement (au bout de quelques minutes seulement) l'apparition d'une suspension cristalline de couleur violette correspondant à la formation de microparticules du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (a).

Pour favoriser et faciliter la précipitation de la forme neutre sous forme de particules du composé neutre, on ajoute cette solution de complexe dans 20 mL d'un mauvais solvant (1-butanol ou BuOH) préalablement chauffé et stabilisé à 80°C. Après 30 minutes d'agitation, une poudre de couleur violette est récoltée par centrifugation (12 minutes à 9000 t.min⁻¹) et est lavée trois fois avec du pentane.

RMN ^1H :



Phénanthroline base libre :

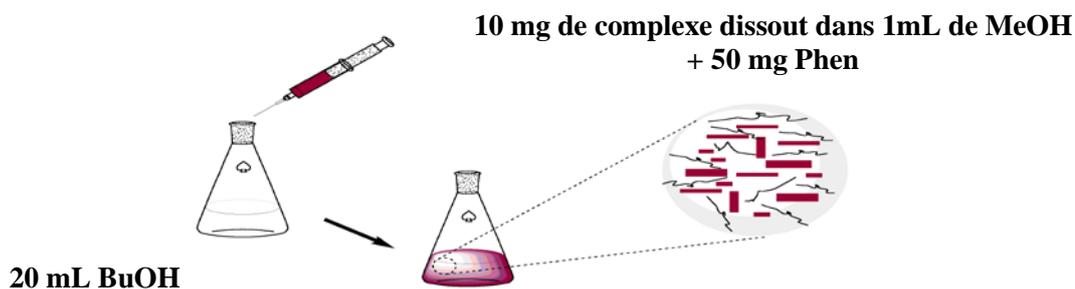


δ	Proton	Multiplicité	J	I
9.05	1	dd	4.5 Hz 1.5 Hz	2H
8.37	3	dd	8Hz 1.8 Hz	2H
7.84	4	s		2H
7.71	2	dd	8.1 Hz 5 Hz	2H

Figure A5 - RMN ^1H de la solution de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ saturée en phénanthroline et assignation des pics de la phénanthroline base libre.

RMN ^1H (phénanthroline base libre, solvant : MeOD): δ 9.05 (dd, 2H), 8.37 (dd, 2H), 7.34 (s, 2H), 7.71 (dd, 2H).

- (ii) Préparation de Micro-Nano particules avec addition de ligand (PR).



10 mg de complexes sont tout d'abord dissout dans 1 mL de MeOH saturé en Phénanthroline (50 mg).

Observation : Solution rouge homogène, stable dans le temps.

Cette solution est ensuite ajoutée à 20 mL de BuOH préalablement portée et stabilisée à la température T. Après la fin du temps d'agitation t, 200 mg de PEG 8000 préalablement dissout dans 20 mL de 1-Butanol sont ajoutées afin d'isoler et de disperser les particules. Le polymère est ensuite précipité en refroidissant la solution à 0°C pendant 10 minutes. La poudre obtenue est récupérée par centrifugation à 10 000 tour/min pendant 10 minutes puis lavée 3 fois avec du pentane.

Conditions :

Référence	Conditions (T, t)	Excès de ligand (Rapport massique complexe/phen)	Taille / forme	Nature chimique (d'après les données IR)
CI-1 ou PR-5 (a)	Précipitation spontanée dans MeOH	-	1.6 (0.4) μm^2 x 350 (160) nm Prismes	$\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$
PR 1 (b)	80°C, 30 min	Excès (1/5)	650 (240) nm^2 x 170 (80) nm Prismes	$\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$
PR 2** (c)	80°C, 30 min	Excès (1/5)	25 (3) nm Sphères	$[\text{Fe(phen)}_3](\text{NCS})_2$
PR 3 (d)	0°C, 15 min	Excès (1/5)	16 (2) nm Sphères	$[\text{Fe(phen)}_3](\text{NCS})_2$
PR 4 (e)	80°C, 30 min	Large excès (1/105)	120 (30) nm Sphères	$[\text{Fe(phen)}_3](\text{NCS})_2$

**Filtration de la solution avec une cartouche filtrance PTFE de 0.2 μm après 30 minutes d'évolution du mélange.

- (iii) Conversion des particules de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ en $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ par traitement thermique.

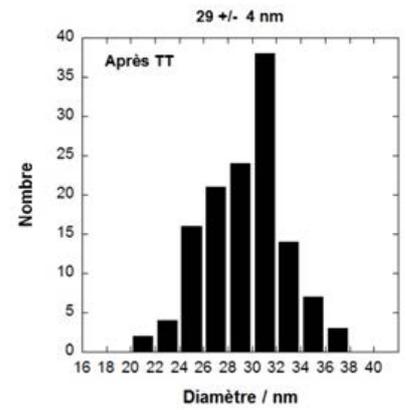
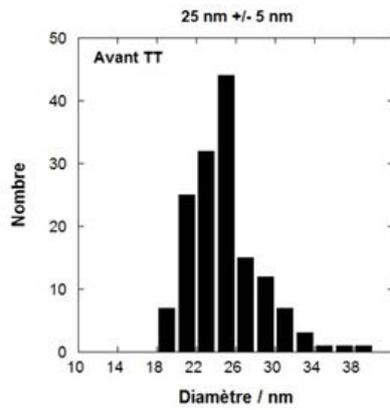
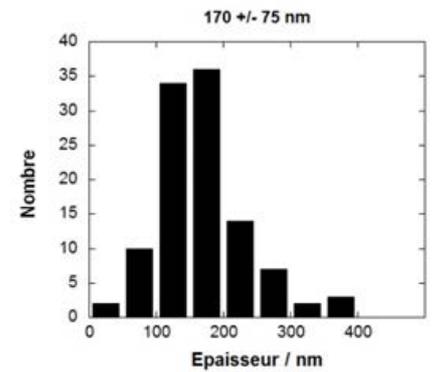
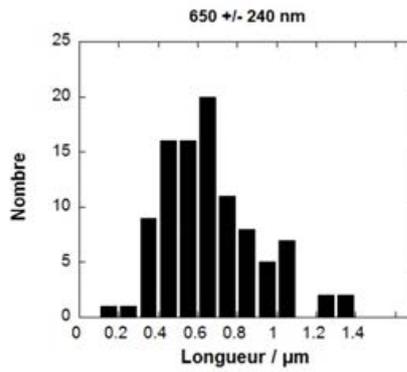
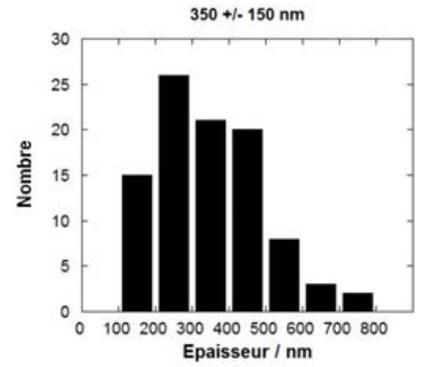
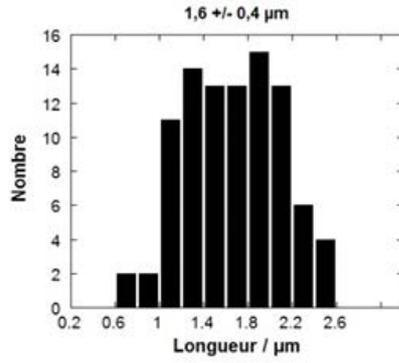
Les nanoparticules sphériques (c, d, e) ont été préparées en présence de PEG 8000. Après traitement thermique à 180°C pendant 4h sous vide actif.

Après refroidissement à température ambiante, les contraintes mécano-élastiques des chaînes polymériques sont relâchées en dissolvant le solide dense violet obtenu dans le 1-butanol par sonication et en chauffant légèrement la solution au bain marie ($T < 40^\circ\text{C}$). La solution homogène de couleur violette est ensuite filtrée sur membrane PTFE 0.2 μm pour éliminer la présence d'éventuels objets micrométriques puis est placée dans un bain de glace à 0°C pendant une dizaine de minutes afin de précipiter de nouveau le polymère. La poudre violette est ensuite isolée par centrifugation et est lavée 3fois avec du pentane.

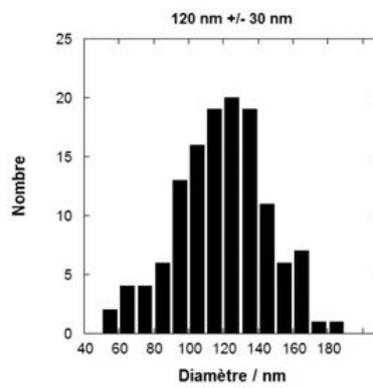
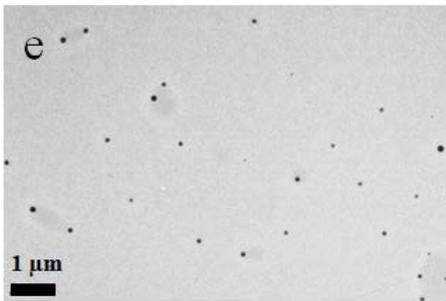
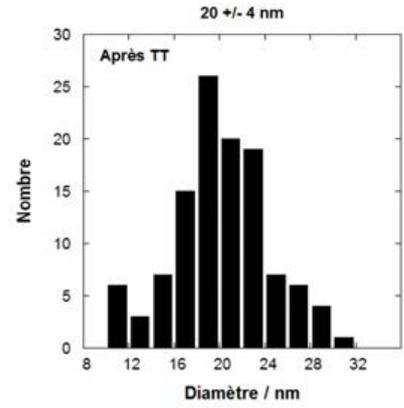
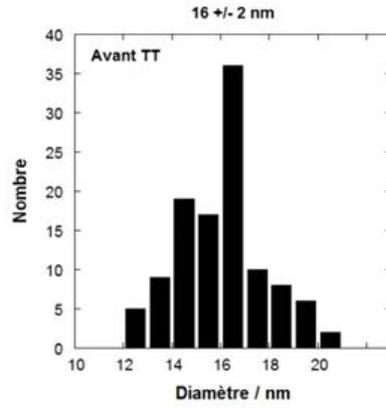
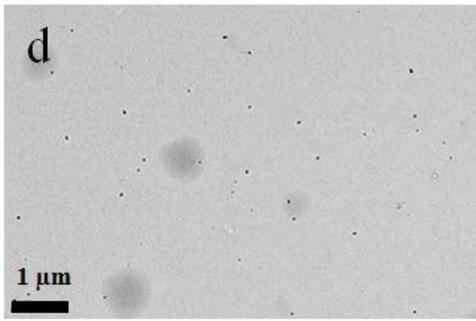
Référence	Taille / forme initiale des particules	Taille / forme finale particules
PR 2 (c)	25 (3) nm Sphères	29(5) nm Sphères
PR 3 (d)	16 (2) nm Sphères	20(4) nm Sphères
PR4 (e)	120 (30) nm Sphères	Evolution vers des microparticules

I.4. Caractérisation des particules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$.

Clichés TEM et distribution en taille :



Annexes



Spectroscopie Infrarouge :

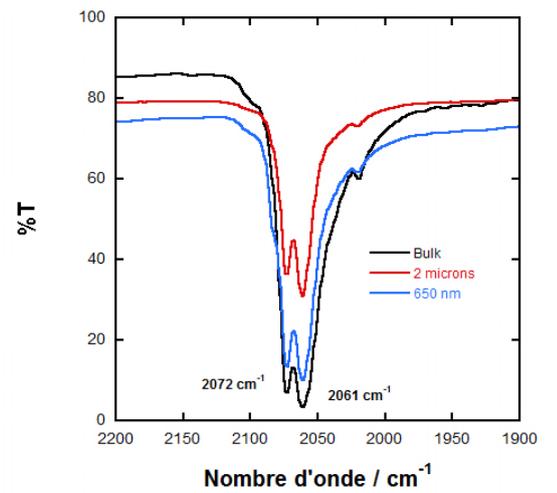
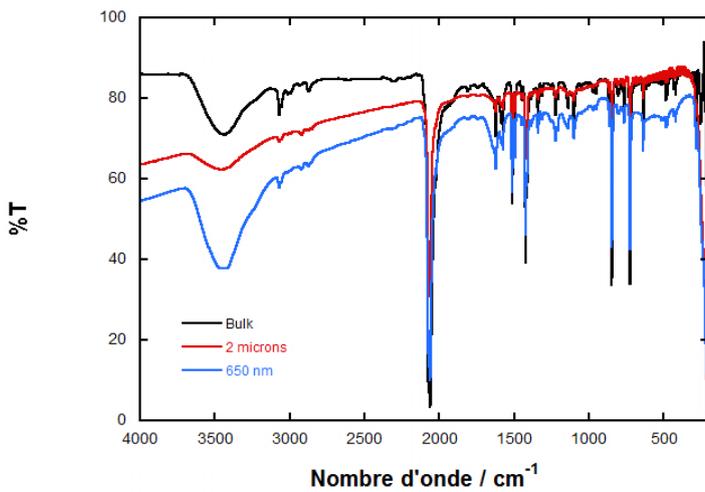


Figure A6 – (à gauche) Spectre infrarouge (pastille KBr) des particules de 2 microns (a) et de 650 nm (b) (pastilles de KBr). (à droite) Zoom entre 1900 cm⁻¹ et 2200 cm⁻¹ (vibration NC).

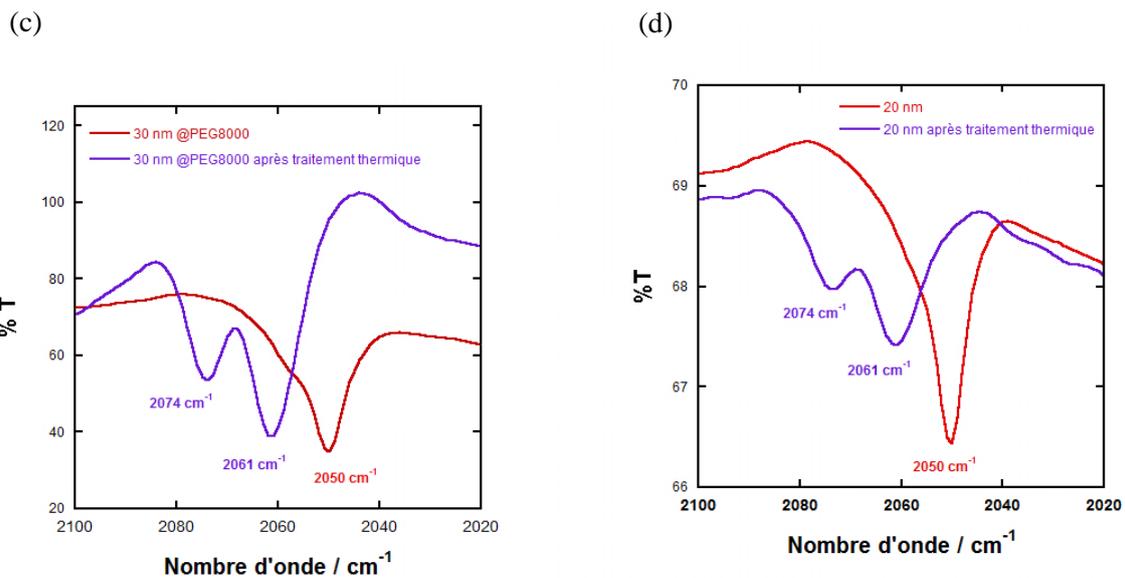


Figure A7 - Spectre infrarouge (pastille KBr) entre 1900 cm^{-1} et 2200 cm^{-1} (vibration NC) des particules de 30 nm (c) et de 20 nm (b) (pastilles de KBr) avant et après traitement thermique.

Diffraction des rayons X sur poudre.

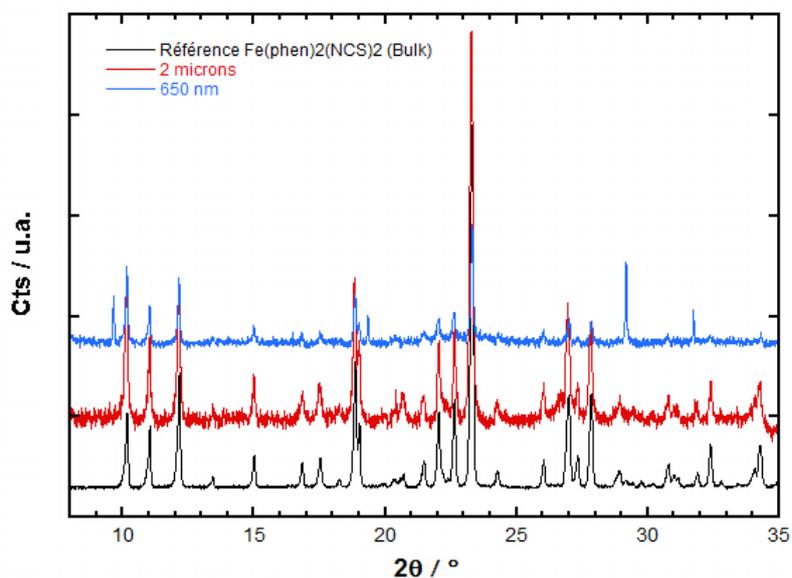


Figure A8 - Diffractogramme sur poudre des particules 2 microns (a) et de 650 nm (b) comparé au diffractogramme simulé du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (polymorphe II).

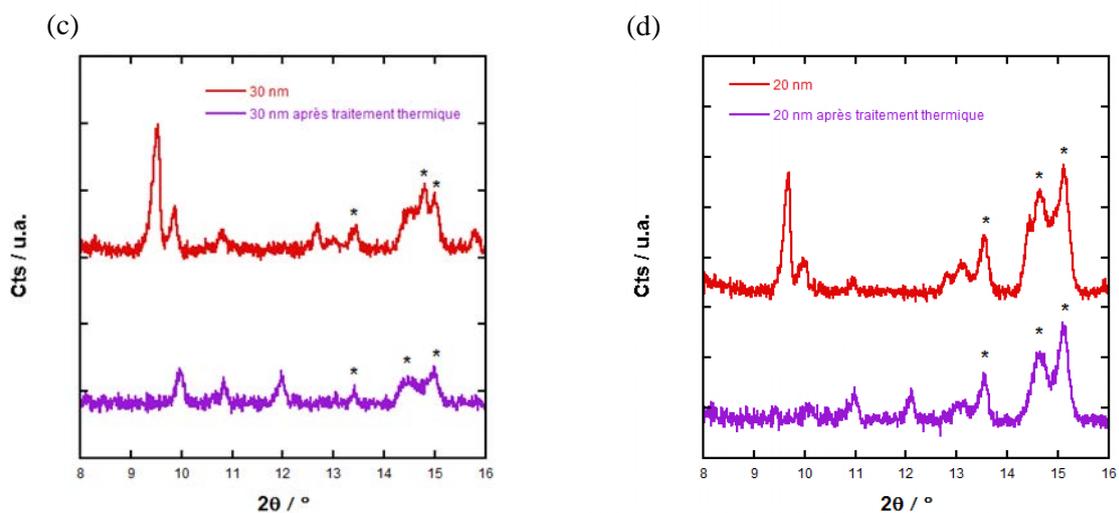


Figure A9 - Diffractogramme sur poudre des particules 30 nm (c) et de 20 nm (d) avant et après traitement thermique.

Spectroscopie Raman :

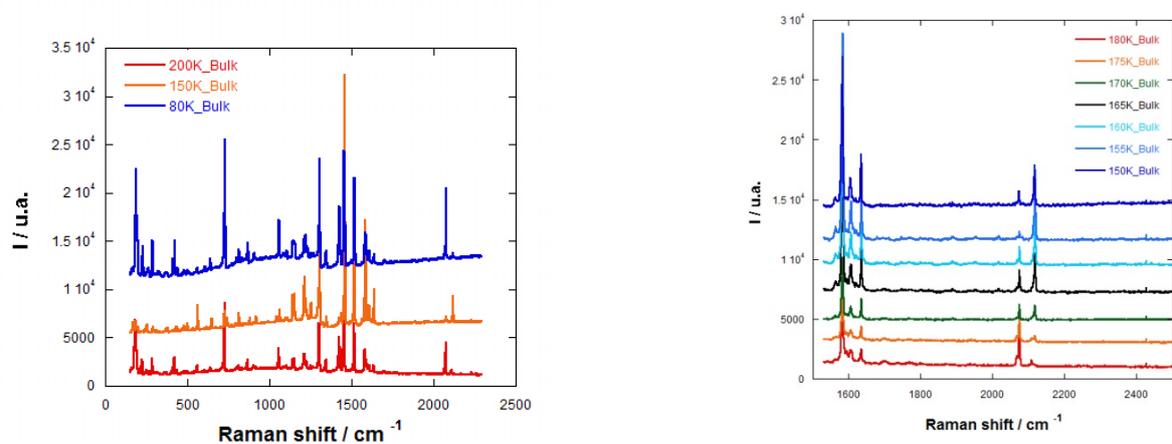


Figure A10 – (à gauche) Spectre Raman du composé à l'état massif (Bulk) en fonction de la température. A droite, zoom dans la gamme située entre 1500 et 2400 cm^{-1} .

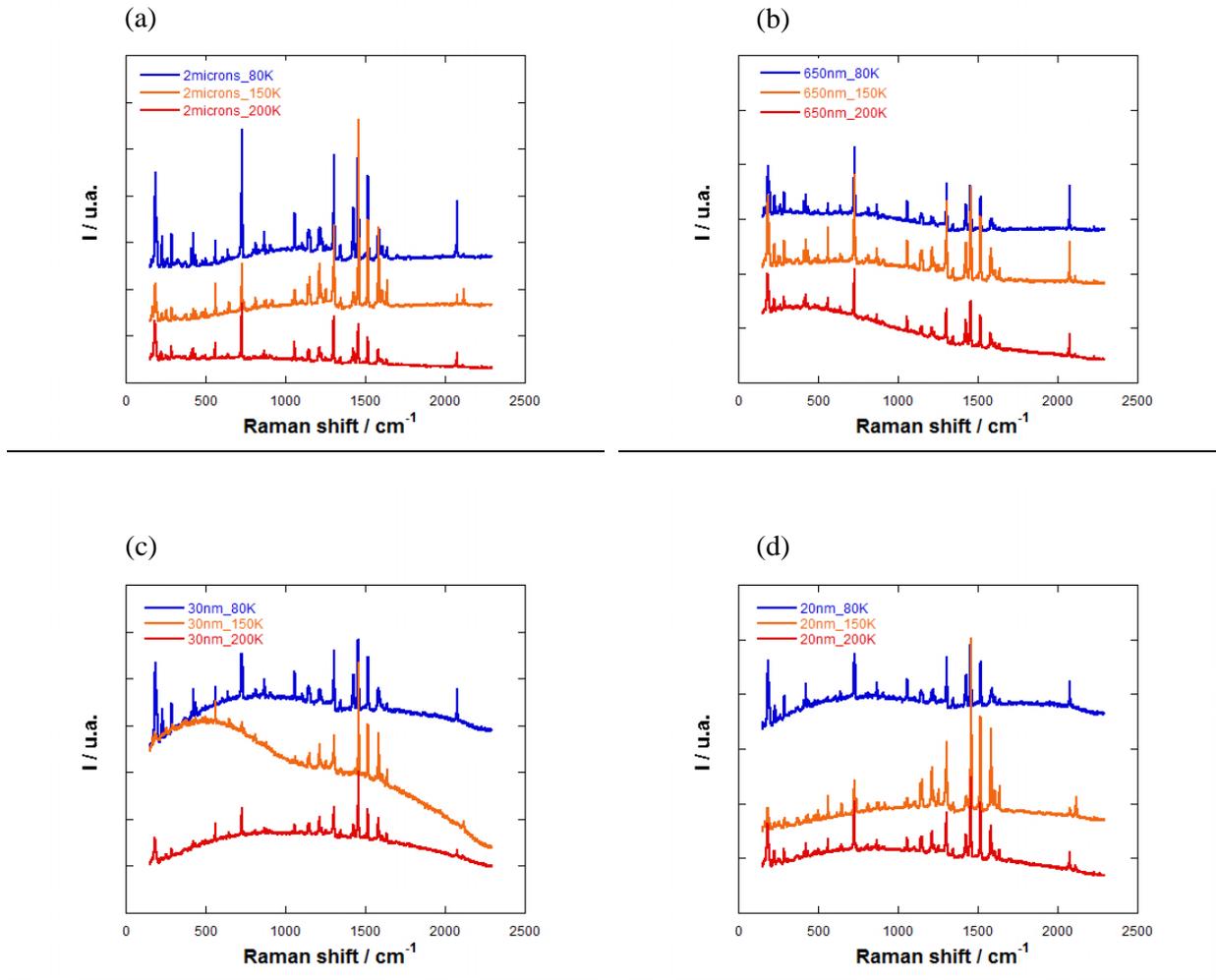


Figure A11 - Spectres raman des particules de 2 microns (a), 650 nm (b), 30 nm (c), 20 nm (d).

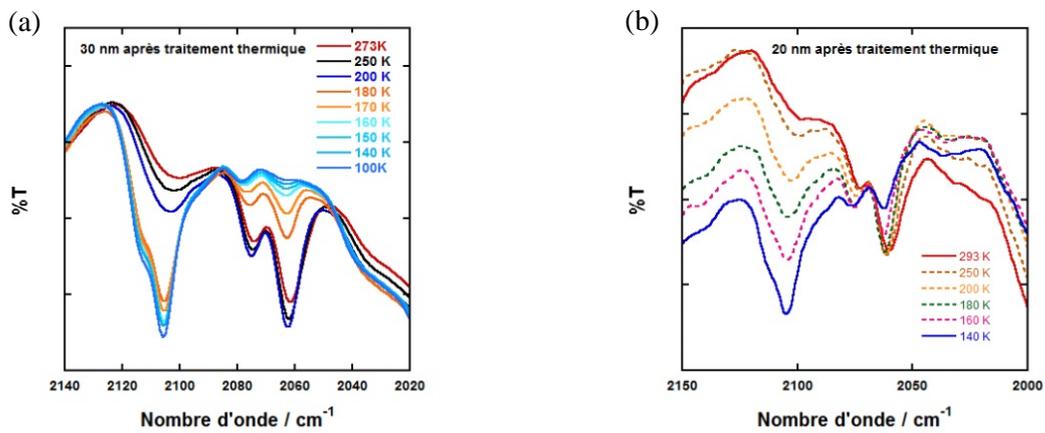


Figure A12 – (a) Spectres IR en température des particules de 30 nm (pastille KBr), (b) 20 nm (pastille KBr, thermalisation effectuée avec un cryostat Linkam).

Annexes II : Particules du composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$.

II.1. Synthèse du composé ionique diamagnétique $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2$.

Le protocole de synthèse de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2$ est le même que pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$ décrit précédemment dans la partie I.1. mis à part que l'on ajoute, toujours sous atmosphère inerte, une solution de KNCS en excès à la place de KNCS à l'aide de l'ampoule de coulée. Le solide rouge obtenu à la fin est récupéré par filtration avec l'aide d'une canule filtrante et est lavé plusieurs fois à l'eau pour cette fois-ci enlever l'excès de KNCS .

	MM ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	m (mg)	Eq	Solvant
Phenanthroline monohydraté	200	500	3	25 mL H ₂ O
Sel de Mohr	392,14	326,7	1	12,5 mL H ₂ O
KNCS	144,07	1200	10 (excès)	25 mL H ₂ O

Analyse élémentaire :

% calculé pour $\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{O}_{0,5}\text{N}_8\text{FeSe}_2$ ($[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2 \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}$) : C, 55.97 ; H, 3.09 ; N, 13.74.

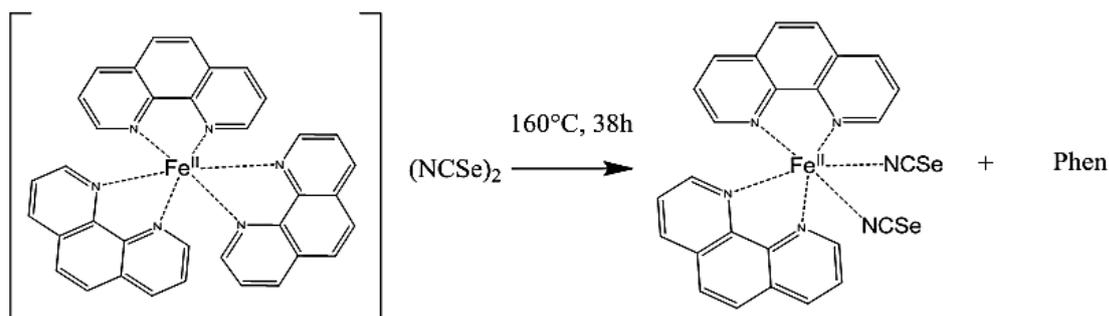
% trouvé expérimentalement : C, 56.13 ; H, 3.05 ; N, 13.66.

Infrarouge :

2059 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$, NCSe), 843 et 722 cm^{-1} (déformation de la phénanthroline), 1627 et 1597 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$, phen), 1422 et 1408 cm^{-1} (liaisons $\text{C}=\text{C}$, phen), 3071 et 3047 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$ aromatiques).

II.2. Synthèse du composé neutre $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ par sublimation.

La synthèse du composé neutre $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ s'effectue par sublimation à partir du composé cationique $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$.



Protocole :

50 mg du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2$ sont introduits dans un sublimateur. Le dispositif est ensuite placé sous vide puis chauffé jusqu'à une température de 160°C pendant 38h. A partir de cette température, le doigt froid se colore progressivement en blanc tandis que la poudre se colore progressivement en violet. Ce dépôt blanc est récupéré à l'issue de la synthèse puis analysé par spectroscopie infrarouge et par RMN ^1H (solvant : MeOD). Ces analyses confirment le dépôt de 1,10-phénanthroline.

Analyse du dépôt

RMN ^1H (phénanthroline base libre, solvant : MeOD): δ 9.05 (dd, 2H), 8.37 (dd, 2H), 7.34 (s, 2H), 7.71 (dd, 2H).

RMN ^1H (dépôt, solvant : MeOD): δ 9.1 (dd, 2H), 8.47 (dd, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.78 (dd, 2H).

Analyse de la poudre à l'issue de la sublimation :

Analyse élémentaire :

% calculé pour $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{FeN}_6\text{Se}_2$ ($\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$) : C, 49.87 ; H, 2.58 ; N, 13.42.

% trouvé expérimentalement : C, 51.81 ; H, 2.59 ; N, 13.26.

Infrarouge :

Marqueurs spécifiques à la conversion de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2$ en $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$.

- **Région NCSe**

[Fe(phen)₃](NCSe)₂ : bande simple à 2059 cm⁻¹.

Fe(phen)₂(NCSe)₂ : bande dédoublée 2060 cm⁻¹, 2072 cm⁻¹ (affaïssement de la symétrie due liaison entre NCSe et Fe en position cis).

Disparition bandes situés à 778 cm⁻¹, 560 cm⁻¹, 528 cm⁻¹ (modes de vibrations de NCSe libres).

- **Vibration de la phénanthroline.**

Diminution de l'intensité des bandes de la phénanthroline notamment à 1422 et 1408 cm⁻¹ (liaisons C = C, phen), 843 cm⁻¹ et 722 cm⁻¹ (déformation de la phénanthroline).

II.3. Particules de Fe(phen)₂(NCSe)₂

La préparation de microparticules de Fe(phen)₂(NCSe)₂ s'effectue de manière analogue aux particules de Fe(phen)₂(NCS)₂ obtenues par précipitation spontanée (CI, a).

Ici, 10 mg du composé ionique [Fe(phen)₃](NCSe)₂ sont dissout dans 1mL de MeOH. Comme pour le composé précédent, la solution se trouble et une suspension cristalline violette apparait. Une mesure par diffusion de lumière (DLS) sur cette solution montre la présence de particules d'une taille approximative d'environ 724 (81) nm.

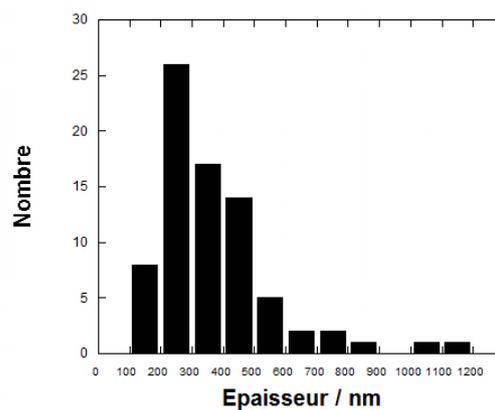
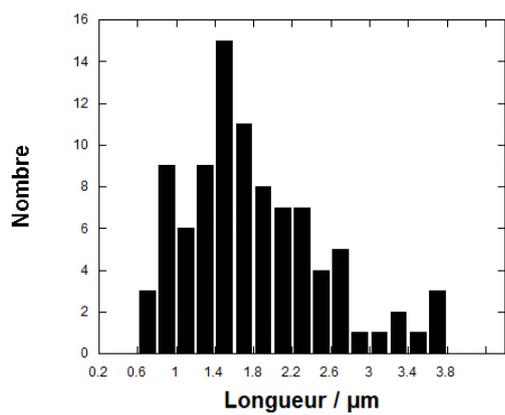
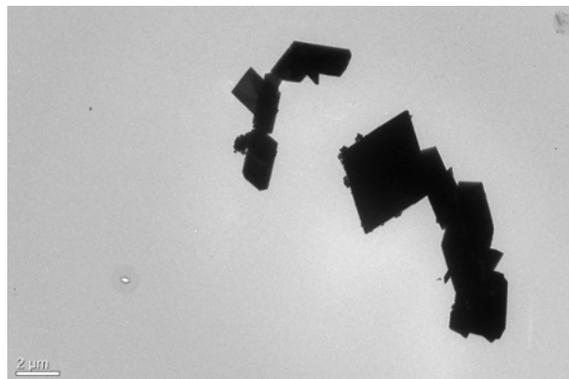
Cette solution est ensuite ajoutée dans 20 mL de 1-butanol placé à 100°C pendant 60 minutes sous agitation vive afin de favoriser la précipitation de la forme neutre. Visuellement, la solution initiale de couleur rouge se trouble puis se colore progressivement en violet au cours du temps. Le surnageant de couleur rouge est éliminé et la suspension violette récupérée par centrifugation (pendant 12 minutes à 9000 tour.min⁻¹).

Conditions :

Référence	Bon solvant	Excès de ligand	Mauvais solvant	t agitation (minutes, vitesse)	T (°C)	Polymère	Taille / forme des particules
2 microns	1 mL MeOH	-	20 mL BuOH	60min 950 rpm	100	-	Prismes 1.8 (0.7) μm ² x 370 (190) nm

II.4. Caractérisation des particules.

Images TEM et distribution en taille :



Analyse élémentaire :

% calculé pour $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{FeN}_6\text{Se}_2$ ($\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$) : C, 49.87 ; H, 2.58 ; N, 13.42.

% trouvé expérimentalement : C, 49.35 ; H, 2.63 ; N, 12.58.

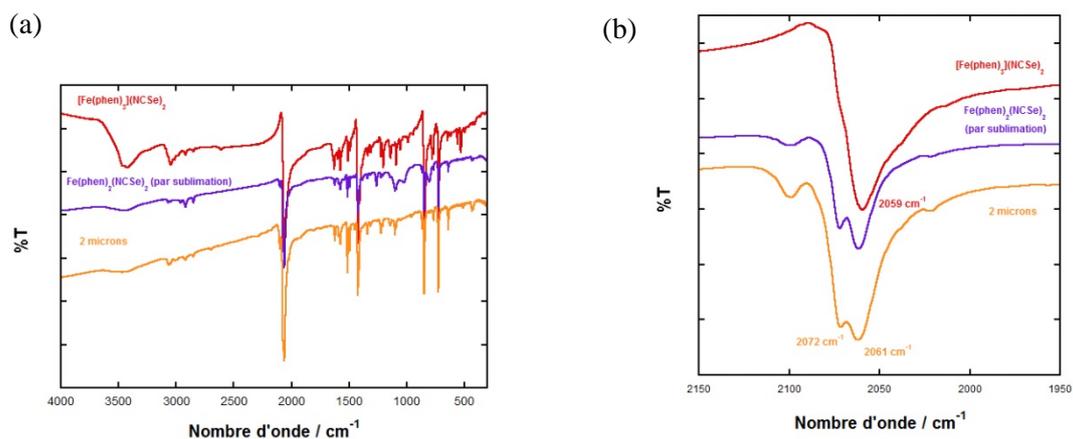
Infrarouge :

Figure A13 – (a) Spectre infrarouge des particules de 2 microns (pastilles de KBr) et des composés $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2$ et $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ obtenu par sublimation. (b) Zoom entre 1900 cm^{-1} et 2200 cm^{-1} (vibration NC).

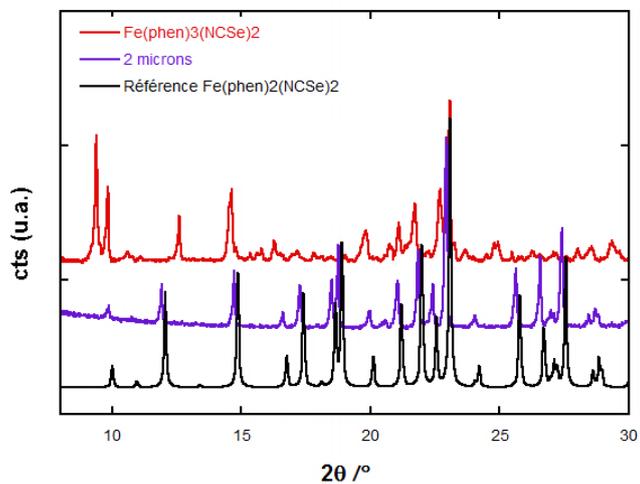
Diffraction des rayons X :

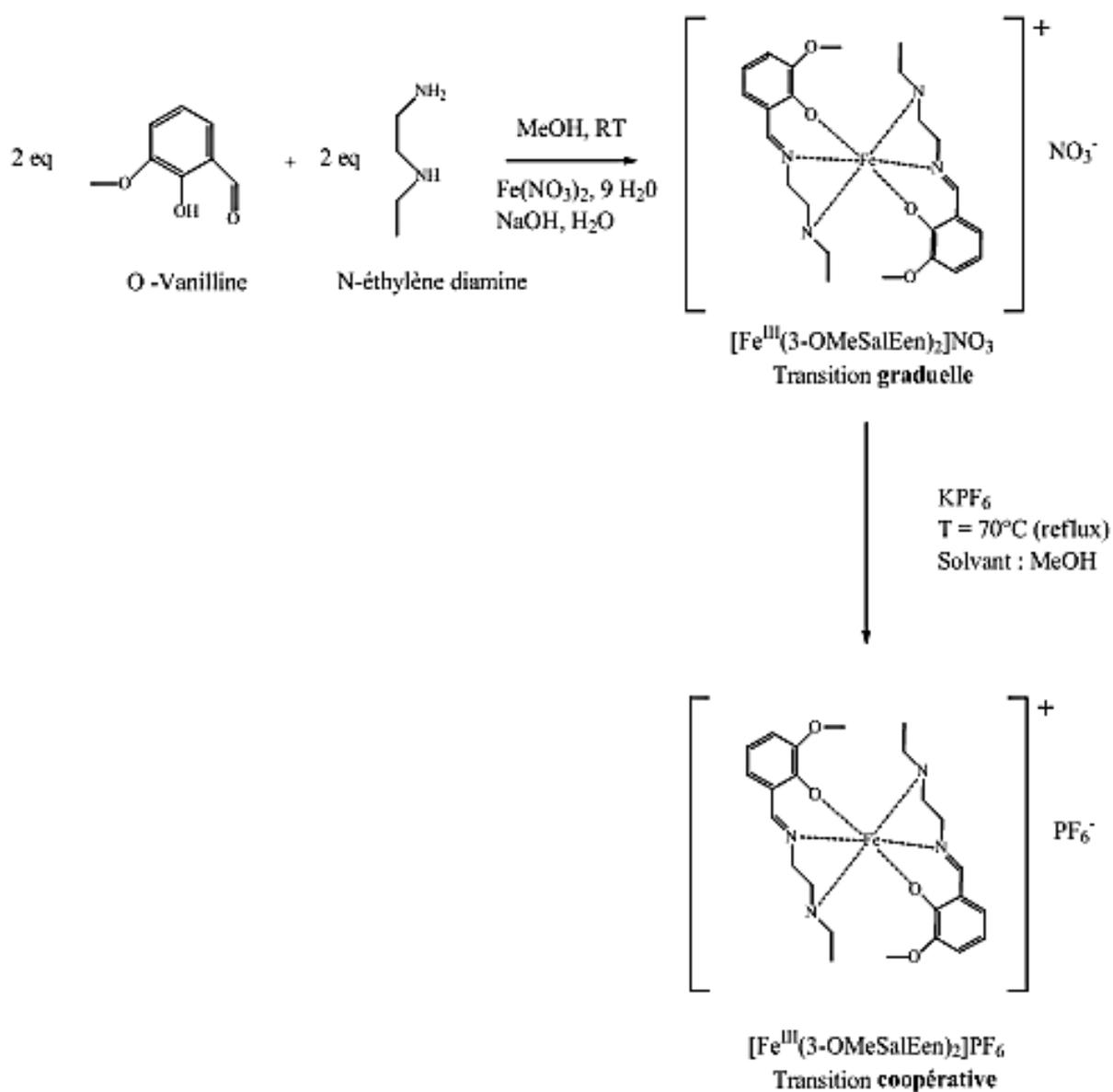
Figure A14 - Diffractogramme sur poudre des particules de 2 microns (pastilles de KBr) et des composés $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCSe})_2$ et $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ (calculé).

Annexes III : Particules du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$.

III.1. Synthèse de la poudre polycristalline.

Les protocoles pour synthétiser les composés $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalMeen})_2]\text{PF}_6$ sont les mêmes. On remplace simplement le N-éthylethylène diamine par le N-Méthylethylène diamine dans le second cas.

Protocole (synthèse du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$) :



La synthèse se déroule en deux étapes : la synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalRen})_2]\text{NO}_3$ dans une première étape puis la conversion en $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$ dans une deuxième étape.

1^{ère} étape : Synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalRen})_2]\text{NO}_3$.

Réactifs	MM (g.mol ⁻¹)	équivalents	m (mg)	Solvant
o-vanilline	152	2	249.8	10 mL de MeOH
N-éthylethylène diamine	88	2	144.6	
NaOH	40	2	65.7	3 mL de H ₂ O
Fe(NO ₃) ₃ , 9 H ₂ O	404	1	331.8	7 mL de MeOH

Dans un erlenmeyer de 100 mL, 249.8 mg de o-vanilline et 144.6 mg de N-éthylethylène diamine sont dissout dans 10 mL de méthanol. On ajoute ensuite 65.7 mg de NaOH dissout dans 3 mL d'eau pour déprotonner le ligand formé pour condensation de l'amine avec l'aldéhyde. On ajoute ensuite à cette solution avec l'aide d'une ampoule de coulée 1 équivalent de nitrate de fer(III) nonahydraté. La solution passe de jaune à vert très foncé au contact du sel de fer (III). Un précipité vert apparait correspondant au composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{NO}_3$. La poudre est récoltée par filtration et est séchée sous vide dans un dessiccateur.

2^{ème} étape : Conversion de $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalRen})_2]\text{NO}_3$ en $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalRen})_2]\text{PF}_6$.

Réactifs	MM (g.mol ⁻¹)	équivalents	m (mg)	Solvant
$[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalRen})_2]\text{NO}_3$	558.5	1	200	100 mL de MeOH
KPF ₆	185	4	265	15 mL de MeOH

Pour réaliser la métathèse, dans un ballon bicol de 250 mL, 200 mg de la poudre verte du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{NO}_3$ isolée lors de l'étape précédente est re-dissoute dans 100 mL de méthanol. Le mélange est ensuite porté à reflux puis on ajoute un excès de KPF₆ (4 équivalents) dissout dans 15 mL de méthanol. Après l'ajout, la solution est ensuite filtrée à chaud pour éliminer d'éventuelles impuretés non solubles dans le méthanol. La solution est ensuite laissée refroidir à température

ambiante, on observe l'apparition au bout de quelques heures ou plusieurs jours pour le composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-SalMEen})_2]\text{PF}_6$ d'une poudre cristalline noire.

L'obtention de monocristaux est assurée en recristallisant le composé dans une solution de méthanol ou bien dans un mélange méthanol/acétone dans un rapport volumique de 2/1.

Caractérisation :

Analyse élémentaire :

% calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_6\text{Fe}$ ($[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$): C, 44.80 ; H, 5.33 ; N, 8.71.

% trouvé expérimentalement : C, 44.92 ; H, 5.43 ; N, 8.84.

% calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_6\text{Fe}$ ($[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalMEen})_2]\text{PF}_6$): C, 43.08 ; H, 4.60 ; N, 9.14.

% trouvé expérimentalement : C, 42.78 ; H, 4.95 ; N, 9.28.

Spectroscopie IR :

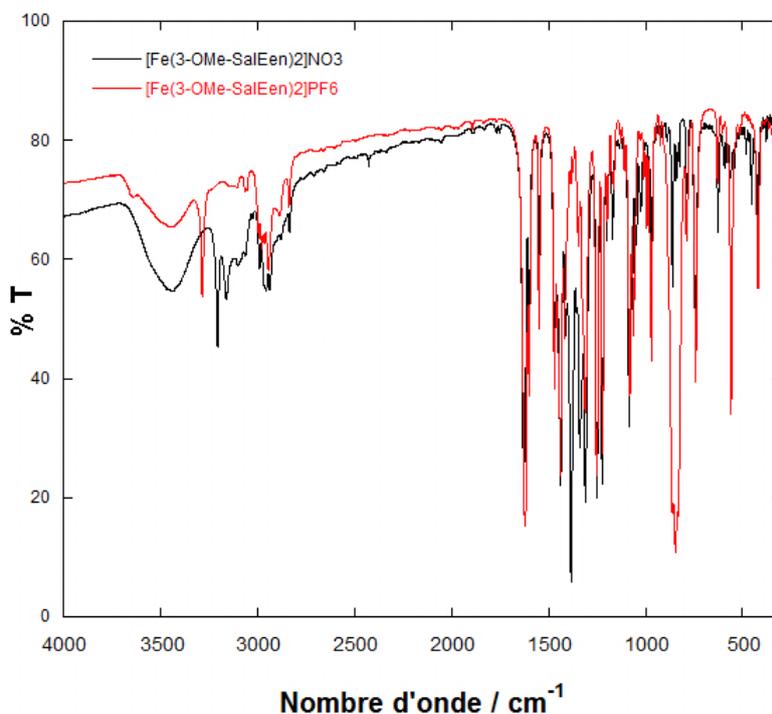


Figure A15 - Spectres infrarouge des composés $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{NO}_3$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ (pastille de KBr).

Bandes spécifiques aux composés :

Groupes	Région (cm ⁻¹), intensité	Observé (cm ⁻¹), intensité
OH associé (alcool, phénol)	3400-3200 large, forte	3279, moyenne
C-O (alcool ROH)	1150-1050 forte	1221, forte
C-O (ArOH)	1230-1200 forte	
CH de noyaux aromatiques	3050-3030 fine moyenne	3054,3060
C-O-C	1150-1050 forte	1060, 1081
C=C de noyaux aromatiques	1600, fines souvent avec 1590-1500	1600
CH carbone hybridé sp ³ -CH ₂ -	2970-2850 Moyenne à forte	3000-2835, massif
C=N imine	1690-1640 variable	1620
NH -NH- amine secondaire	3450-3200	3279, moyenne

Tableau A1 - Bandes de vibration spécifiques aux composés [Fe^{III}(3-OMeSalEen)₂]PF₆ et [Fe^{III}(3-OMeSalMEen)₂]PF₆.

Conversion de [Fe^{III}(3-OMe-SalRen)₂]NO₃ en [Fe^{III}(3-OMe-SalRen)₂]PF₆.

Disparition des bandes de vibration de KNO₃ situées à 1382 cm⁻¹, 860 cm⁻¹. Apparition des bandes de vibration spécifique à KPF₆ (voir tableau ci-dessous).

Fréquences	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₅
Bandes attendues	865, 835	756	585, 570	559,530	480-468
Bandes observées dans le composé [Fe ^{III} (3-OMeSalEen) ₂]PF ₆	862, 845	740	575, 558	558, 515	420, 453
Bandes observées dans le composé [Fe ^{III} (3-OMeSalMEen) ₂]PF ₆	843, 826	745, 738	627	558	485-420

Tableau A2 - Bandes de vibration spécifique à KPF₆.

Effets de Broyage sur le composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à partir de monocristaux non broyés et broyés fortement lors de la préparation de la pastille KBr. Les effets du au broyage montrent un changement dans les intensités relatives de certains pics (notamment les pics situés à 829, 923 et à 1420 cm^{-1}).

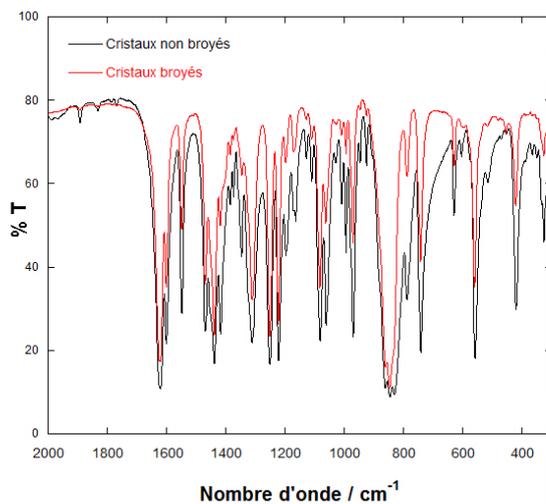


Figure A16 - Effets du au broyage sur le spectre infrarouge du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ (pastille de KBr).

Diffraction des rayons X sur poudre

Effets d'orientation préférentielle :

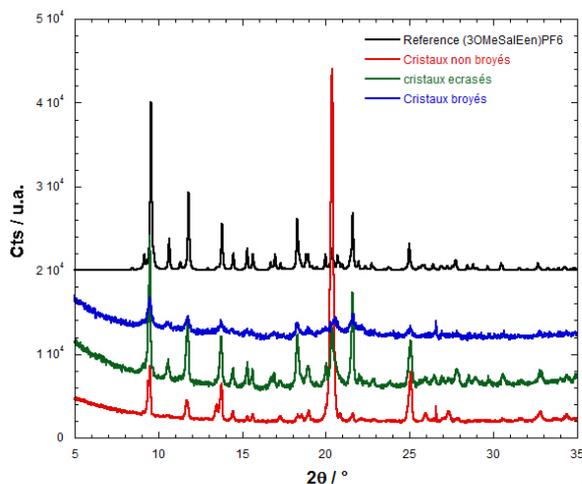


Figure A17 - Effet d'orientation préférence du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$.

III.2. Elaboration et caractérisation des particules de $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$.

Une masse de 10 mg de complexe est solubilisée dans 1 mL de bon solvant (acétone ou AN) (un léger chauffage nécessaire pour dissoudre tout le complexe et atteindre les conditions de saturation). Dans un volume de 20 mL de BuOH, on solubilise une masse m (0 à 200 mg) de polymère (PVP ou PEG). Dans le cas du PEG, le mélange est légèrement chauffé pour une parfaite solubilisation.

On ajoute brutalement la solution de complexe dans le mauvais solvant (butanol) préalablement chauffé et stabilisé à une température T . Lorsque la température est égale à -60°C , la vitesse de rotation généralement maximale 950 rpm devient égale à 350 rpm. Après 15 min d'agitation, le mélange est précipité à 0°C (PEG) ou par addition de pentane (100 mL) (PVP). Il est enfin centrifugé (12min, $9000 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 12min puis la poudre récoltée est lavée trois fois avec du pentane.

Conditions :



Référence	Bon solvant	Mauvais solvant	t agitation (minutes, vitesse)	T ($^\circ\text{C}$)	Polymère	Taille / forme des particules
10 microns	0.5 mL ACN	20 mL BuOH	15min 950 rpm	40	-	Aiguilles 7 μm x 790 nm x 220 nm
1 micron	0.5 mL ACN	20 mL BuOH	15min 950 rpm	0	-	Plaquettes 950 (150) nm x 270 (40) nm x 35 (7) nm
500 nm	1mL Acétone	20 mL BuOH	15min 350 rpm	-60	-	plaquettes 448 nm x 200 nm x 34 nm
80 nm@PVP	0.5 mL ACN	20 mL BuOH	15min 950 rpm	40 $^\circ\text{C}$	200 mg PVP	Sphères

ACN : Acetonitrile ; BuOH : 1-Butanol

Clichés TEM et dispersion en taille.

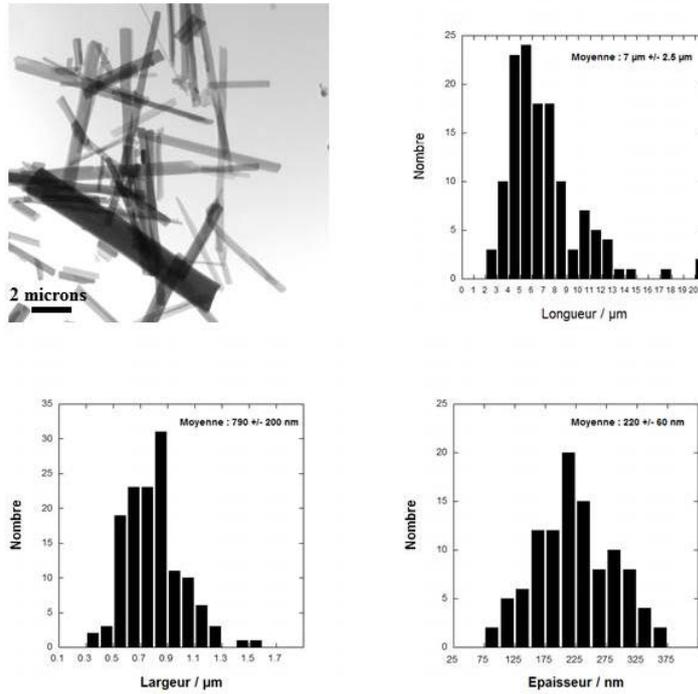


Figure A18 – Clichés TEM et dispersion en taille des particules de 10 microns (7(2.8) μm x 790(200) nm x 220(60) nm).

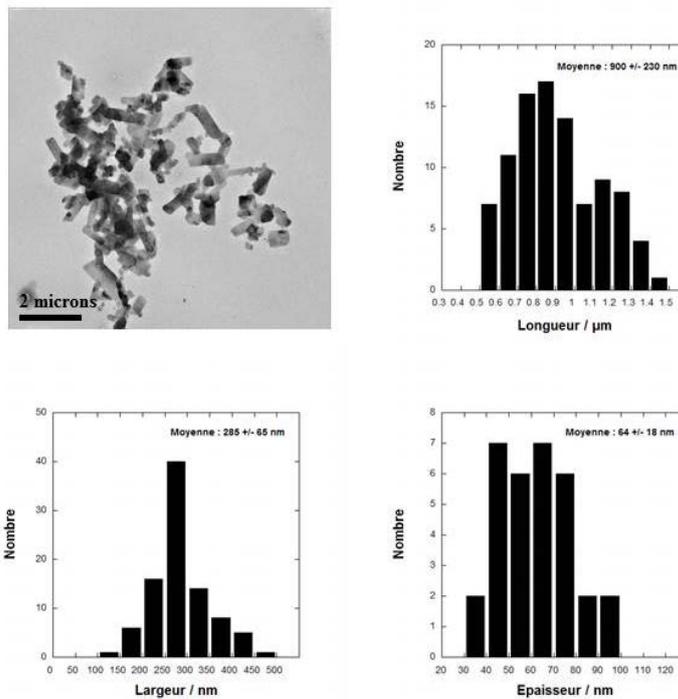


Figure A19 – Clichés TEM et dispersion en taille des particules de 1 micron (900(230) nm x 285(65) nm x 64(18) nm).

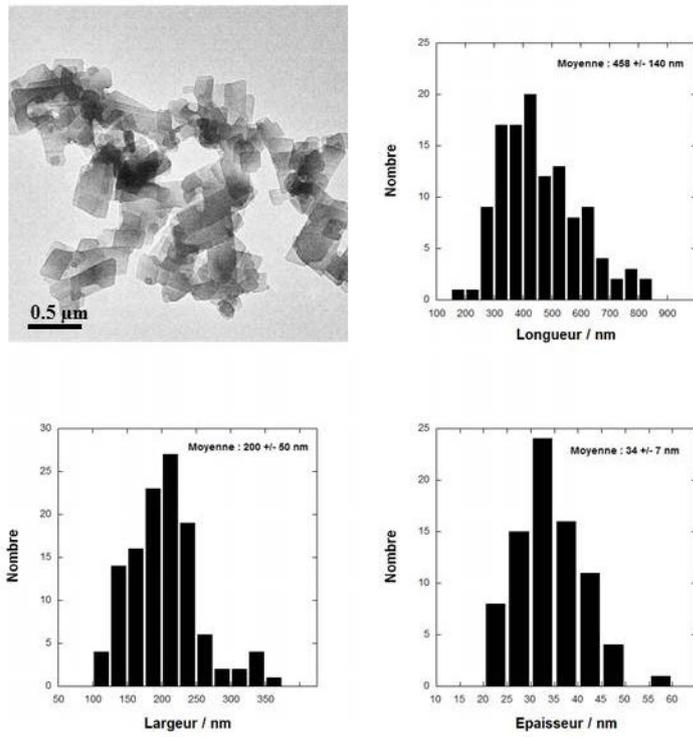


Figure A20 - Clichés TEM et dispersion en taille des particules de 500 nm (448 (140) nm x 200 (50) nm x 34 (7) nm).

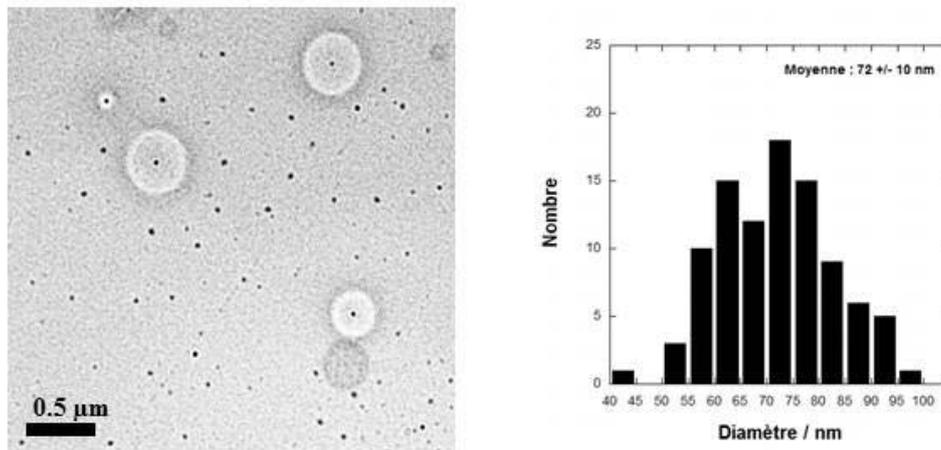


Figure A21 – Figures TEM et dispersion en taille des particules sphériques de 80 nm (72(10) nm).

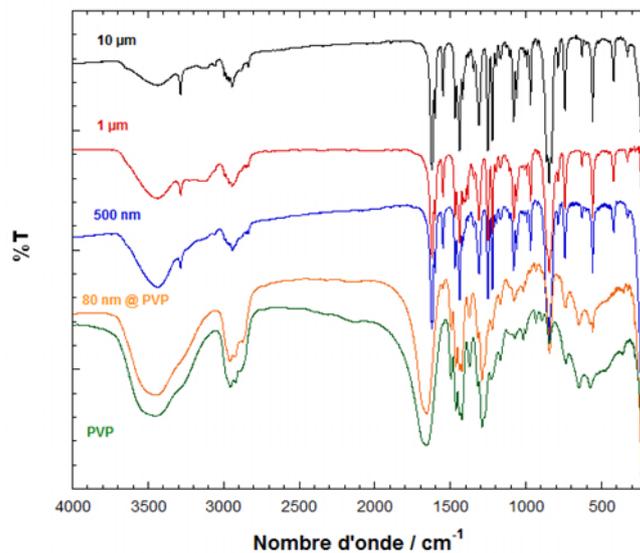
Spectroscopie IR :

Figure A22 - Spectres infrarouge des particules 10 μm , 1 μm , 500 nm et 80nm@PVP du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ (pastille KBr). Le spectre du PVP est ajouté pour la comparaison.

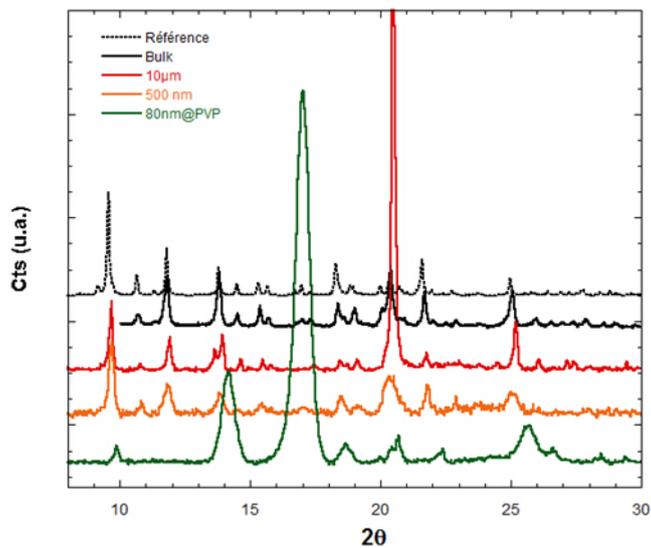
Diffraction des rayons X sur poudre.

Figure A23 - Diffractogramme sur poudre des particules 10 μm , 500 nm et 80nm@PVP du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$.

III.3. Elaboration et caractérisation des particules de $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalMEen})_2]\text{PF}_6$.

D'une manière analogue que pour le composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$, 10 mg de complexes sont dissout dans 1 mL d'acétonitrile (bon solvant). La solution est ensuite ajoutée à 20 mL de BuOH (mauvais solvant) placée à une température T pendant 15 minutes à 950 $\text{tour}\cdot\text{min}^{-1}$. La poudre est ensuite récoltée par centrifugation (10 min à 10000 tour/min) puis lavées 3 fois avec du pentane.

Référence	Bon solvant	Mauvais solvant	t agitation (minutes, vitesse)	T (°C)	Polymère	Taille / forme des particules
5 microns	0.5 mL ACN	20 mL BuOH	15min 950 rpm	40	-	Aiguilles 5.2 (3.4) μm x 350 (200) nm x 100 (25) nm
3 microns	0.5 mL ACN	20 mL BuOH	15min 950 rpm	0°C	-	Aiguilles 3 (1.5) μm x 450 (150) nm x 125 (20) nm

Caractérisation :

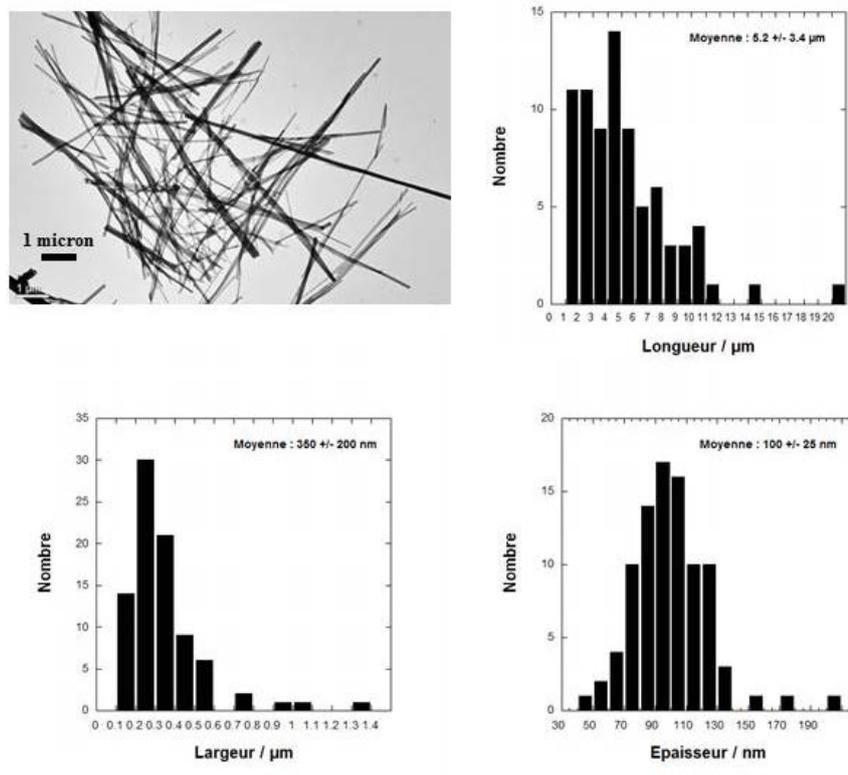


Figure A24 – Clichés TEM et dispersion en taille des particules de 5 microns (5.2(3.4) μm x 350(200) nm x 100(25) nm).

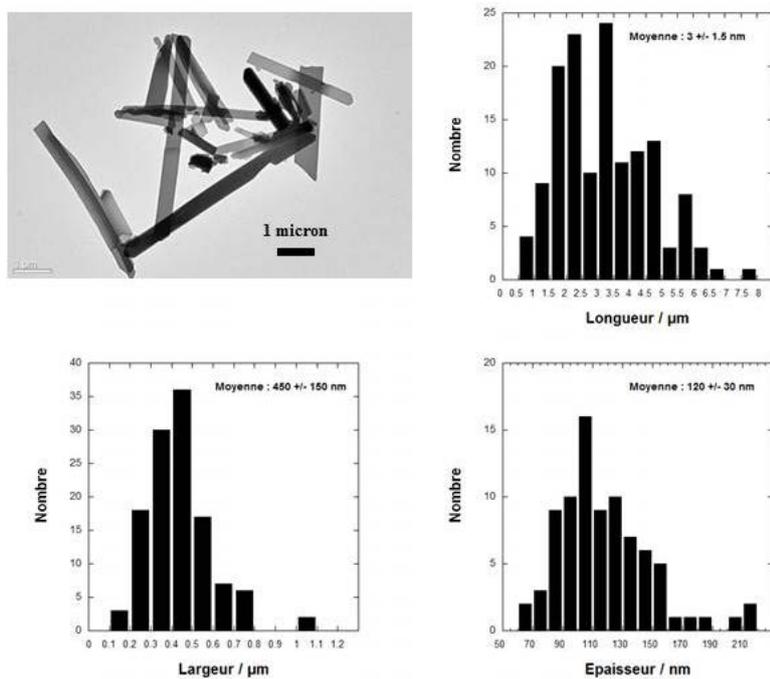


Figure A25 - Clichés TEM et dispersion en taille des particules de 3 microns (3(1.5) μm x 450(150) nm x 125(20) nm).

Spectroscopie Infrarouge

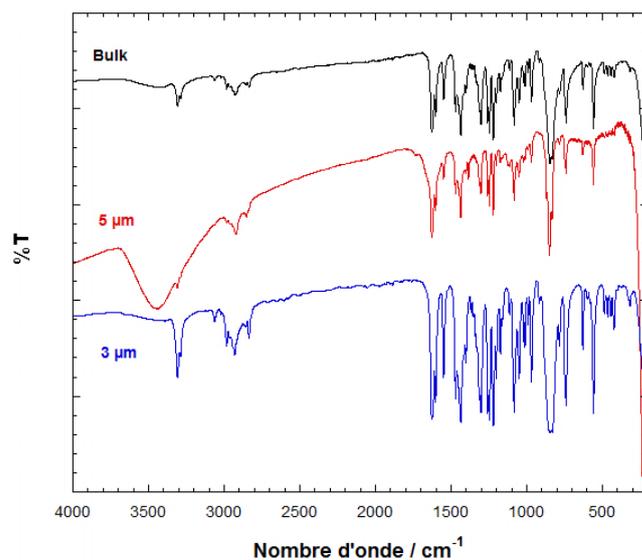


Figure A26 - Spectres infrarouge des particules de 3 μm et du matériau massif du composé [Fe^{III}(3-OMeSalMEen)₂]PF₆ (pastille KBr).

Diffraction des rayons X sur poudre.

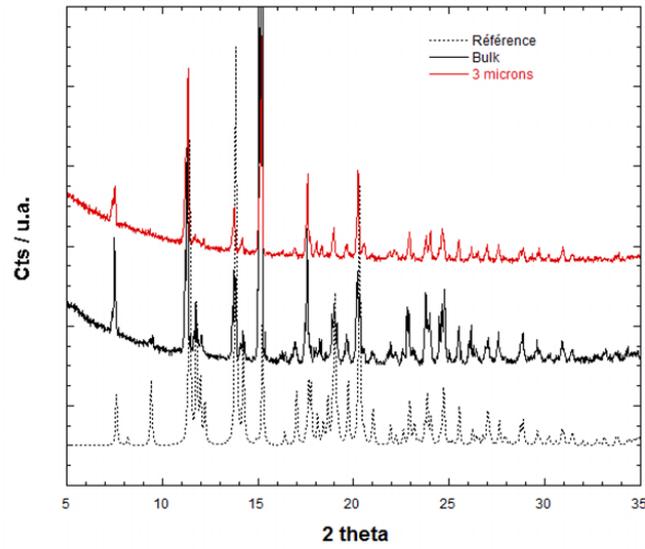


Figure A27 - Diffractogramme sur poudre des particules de 3 μm et du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMeSalMEen})_2]\text{PF}_6$ (expérimentale et simulé).

Annexes IV : Films minces de particules dispersées au sein d'une matrice polymérique.

Deux méthodes de préparation ont été élaborées suivant que les particules aient été isolées en présence d'un polymère (méthode A) ou non (méthode B).

(ii) Méthode A :

Environ 120 mg de composite (particules confinées dans le polymère dans un certain pourcentage massique) sont redispersées dans 500 μL de BuOH. Le mélange est soniqué pendant 30 minutes jusqu'à obtention d'une solution suffisamment homogène et visqueuse pour la fabrication de films minces par spin coating.

Les films minces sont ensuite fabriqués par spin coating en déposant 200 μL de cette solution sur un substrat de verre tournant à une vitesse de 1000 tours par minute. La densité optique des films peut être améliorée en déposant plusieurs couches successives de films sur le substrat.

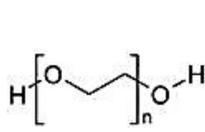
(iii) Méthode B :

Pour cette méthode, 5 mg de particules nues sont redispersées dans 200 μL de BuOH puis soniqué pendant 30 minutes. En parallèle, 100 mg de PVP sont dissout dans 300 μL de BuOH. Cette solution est ensuite ajoutée à la première pour obtenir une solution visqueuse de rapport massique particules/PVP de 5%. 200 μL de cette solution est ensuite déposé sur le substrat de verre tournant à une vitesse de 1000 tours.min⁻¹.

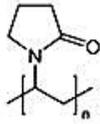
Annexe V : Recherche des effets d'environnement.

V.1. Liste et propriétés des matrices utilisées.

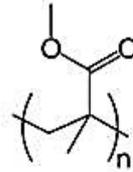
Représentation des matrices.



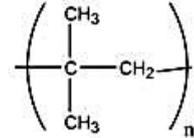
Polyéthylène
Glycol (PEG)



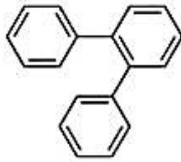
Polyvinyle
Pyrrolidone
(PVP)



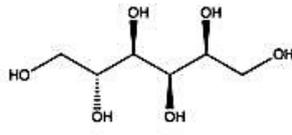
Polyméthacrylate de
méthyle (PMMA)



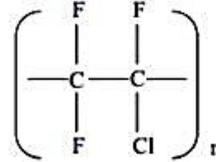
Polyisobutylène
(paratone)



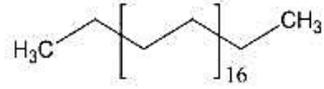
O-terphényl



D-sorbitol



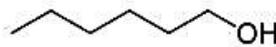
Fluorohube T80



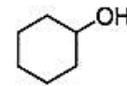
Eicosane



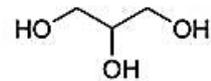
Butan-1-ol



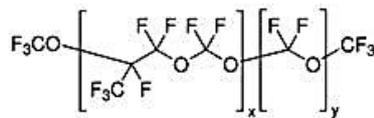
Hexan-1-ol



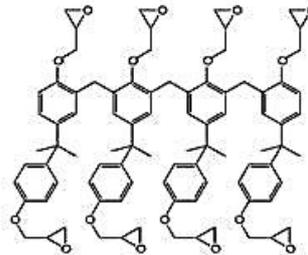
Cyclohexanol



Glycérol



Fomblin® Y



Résine Su-8

Tableau A3 - Propriétés des matrices utilisées.

Matrice	MM (g.mol⁻¹)	Point de fusion (K)	Tg (K)	1.2*Tg (K)	Ref / Sources
PVP	45000	423	448	538	Polymer data Handbook
PEG	8000	543			Polymer data Handbook
PMMA	15000	> 523	380 (Atactic) 320 (Isotactic)	456 (Atactic) 384 (Isotactic)	Polymer data Handbook
Fomblin® Y	3300	-	-	-	Sigma Aldrich
Fluorolube T80	-	-	-	-	Touzart et Matignon
Eicosane	282.54	310	-		Acros Organic
Paratone	-	-	Polyisobutylène 206	Polyisobutylène 247.2	Hampton research
Glycérol	92	291	185 – 190	222 - 228	K.Z. Win, Physical Review E, 73, 040501 (R), 2006. R. Zondervan, PNAS, vol. 105, 13, 2008, 4993.
1-Butanol	74.12	184	112	135	A. V. Lesikar, The Journal of Chemical Physics, Vol. 66, No. 10, 15 May 1917
1-Hexanol	102.17	228.4	130	156	A. V. Lesikar, The Journal of Chemical Physics, Vol. 66, No. 10, 15 May 1917
Cyclohexanol	100.16	295	150	180	Lokendra, PCCP, 2009, 11, 5110.
Toluène	92.1	178	117.1	140.5	A. V. Lesikar, The Journal of Chemical Physics, Vol. 66, No. 10, 15 May 1917
O-terphényl	230.30	328	247	296	F. Mallamace et al., Nature, Scientific reports, 4, 3747, 2014.
D-sorbitol	182.17	371- 373	268	322	J. Sibik et al., PCCP, 2013, 15, 11931.
SU-8	-	-	473	568	Data Sheet MicroChem

V.2. Dispersion des particules au sein des matrices.

(i) Dispersion au sein de matrices polymériques.

La dispersion des particules dans un milieu polymérique (PEG, PVP, PMMA) s'effectue à l'issue de la synthèse des particules ($m_{\text{particules}} = 10 \text{ mg}$). Après élimination du surnageant lors de la première centrifugation, une solution contenant 200 mg de polymère dissout préalablement dans 20 mL de BuOH est ajoutée pour obtenir un rapport massique particules/polymère de 5%. Après agitation et sonication pendant quelques minutes pour redisperser efficacement les particules dans la solution, le polymère est ensuite précipité :

- Soit par ajout d'un grand volume de pentane (environ 100 mL) dans le cas du PVP et du PMMA.
- Soit en refroidissant la solution à 0°C dans le cas du PEG.

La poudre composite obtenue est ensuite récupérée par centrifugation à 10000 tours.min⁻¹ pendant 10 minutes puis est lavée trois fois avec du pentane.

La préservation de la taille et de la forme des particules avant et après précipitation du polymère est contrôlée par microscopie électronique en transmission (TEM). Les observations indiquent que les particules sont similaires avant et après précipitation du polymère.

(ii) Dispersion au sein de matrices moléculaires.

La dispersion au sein de matrices moléculaires (pour la plupart sous forme liquide à température ambiante) s'effectue simplement en dispersant 1mg de particules (obtenues sans polymère) dans environ 100 mg de matrice. 50 mg de mélange sont ensuite placés dans une gélule pour les mesures magnétiques puis celui-ci est alors gelé en introduisant l'échantillon à 10 K dans le SQUID.

Dans le cas de l'eicosane, du o-terphényl, du cyclohexanol ou du D-sorbitol, à l'état solide à température ambiante, ces composés sont placés quelques minutes dans une étuve à une température supérieure à leur point de fusion ($T_f = 310 \text{ K}$ pour l'eicosane, 328 K pour l'o-terphényl, 295 K pour le

cyclohexanol, 372 K pour le D-sorbitol) pour les faire fondre. Le liquide est ensuite mélangé rapidement avec les particules (rapport massique de 1%) puis le mélange est placé rapidement dans une gélule (environ 50 mg) pour les mesures magnétiques.

V.3. Mesures magnétiques et traitement des données.

(a) Protocoles et expériences.

Pour toutes les mesures magnétiques (à l'exception de l'expérience 4), 1 mg de composé à transition de spin est dispersé dans environ 100 mg de dispersant pour obtenir un rapport massique particule/matrice de 1%. Environ 50 mg du mélange est ensuite introduit dans la gélule pour la mesure.

L'introduction de la gélule dans le Squid s'effectue à 10 K (étape de trempe thermique), celle-ci est ensuite laissée vieillir à cette température pendant 30 minutes avant le centrage de l'échantillon (à 100 K) puis le lancement de la séquence.

Protocole :

- Introduction de la gélule dans le sas.
- Activation du vide une seule fois seulement pour éviter toute projection sur la gélule.
- La gélule est laissée dans le sas pendant une dizaine de minutes avant la trempe pour faire retomber les projections au fond de la gélule.
- Trempe à 10K pendant 30 minutes, centrage de l'échantillon à 100K avant de lancer les différents cycles thermiques selon l'expérience réalisée.

- **Expérience standard:**

Cycle thermique :

100 K - 250 K (1m) -100 K (1d) -250 K (2m) -100 K (2d)

Champ : 5000 Oe

Vitesse de balayage : 1K.min⁻¹

Incrément : 1K

(b) Traitement des données magnétiques.

Dans un premier temps, les données magnétiques des composites sont corrigées à partir des valeurs d'aimantation de telle sorte à obtenir un plateau à basse température dans le but de soustraire le diamagnétisme venant de la gélule et de la matrice.

On considère dans un deuxième temps que la transition de spin est complète à basse et haute température. On multiplie alors les valeurs corrigées de l'aimantation par un coefficient multiplicateur de telle sorte à obtenir des valeurs limites de $\chi_M T$ correspondant aux particules sans dispersant ($\chi_M T$ (100 K) = $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\chi_M T$ (250 K) = $4.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 250 K pour le composé $[\text{Fe}(\text{3-OMe-SalEen})_2]\text{PF}_6$ par exemple).

V.4. Effets de taille.

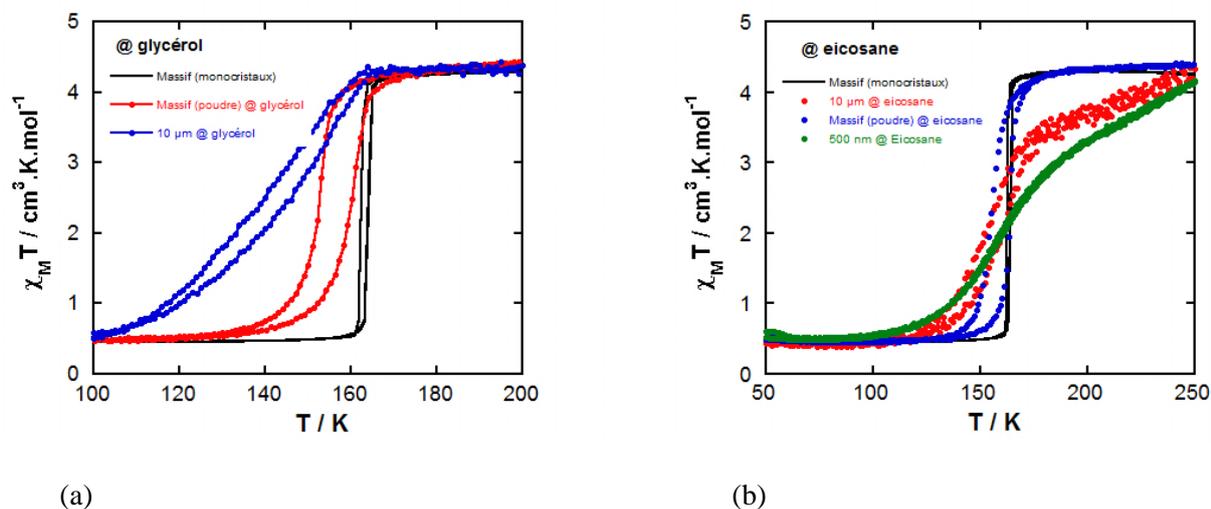


Figure A28 - Influence de la taille sur les effets de matrice observée à partir du composé $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ dispersées dans le glycérol (a) et dans l'eicosane (b).

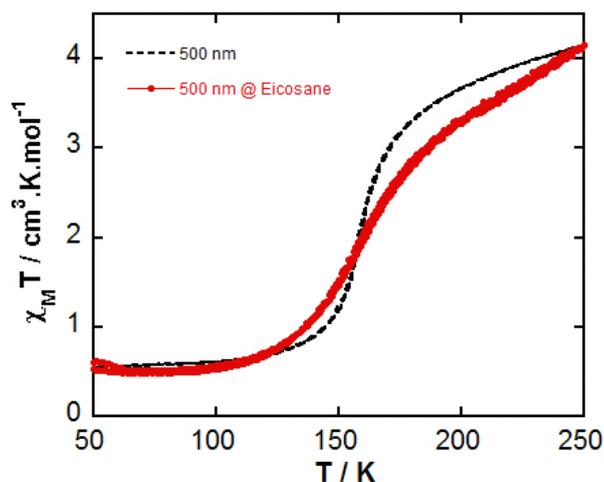


Figure A29 - Comportement magnétique des particules de 500 nm du composé $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ sans dispersant (----) et dispersées dans l'eicosane (-•-).

V.5. Effets de trempe et de vieillissement.

- **Expérience 1 : étude des effets de trempe et de recuit (BuOH).**

Matériau : $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ (Bulk)

Milieu : BuOH

Séquence :

- (a) Cycle 1 ($T_{\min} > T_g(\text{BuOH})$).

200 K – 130 K (1d) – 200 K (1m) – 130 K (2d) – 200 K (2m)

- (b) Cycle 2 : Trempe à 10K puis vieillissement du même échantillon à 90K pendant 2h ($T_{\min} < T_g$).

90 K – 200 K (1m) – 90 K (1d) – 200 K (2m) – 90 K (2d)

Champ : 5000 Oe

Vitesse de balayage : $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

Incrément : 1K

- **Expérience 2 : étude des effets de trempe et de recuit (paratone).**

Matériau : $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ (Bulk)

Milieu : Paratone.

Séquence :

- Cycle (1) : Trempe du matériau à 10K pendant 30 minutes.

Cycle thermique : 100 K – 190 K (1m) – 100 K (1d) – 190 K (2m) – 100 K (2d)

- Cycle (2) : Recuit pendant 2h à 250K ($T > T_g$).

Cycle thermique : 250 K – 100 K (1d) – 190 K (1m) - 200 K (2d)

Champ : 5000 Oe

Vitesse de balayage : $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

Incrément : 1K

- **Expérience 3 : Evolution du matériau au voisinage de T_g .**

Matériau : $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ (500 nm)

Milieu : BuOH.

Séquence :

- Cycle 1 : un cycle au-dessus de T_g .

130 K – 200 K – 130 K – 200 K – 115 K

Vitesse $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

Incrément 1K

- Cycle 2 : vieillissement 1h à 115 K (soit une température proche de Tg).

Cycle thermique : 115 K– 200 K

Vitesse 1K.min⁻¹

Incrément 1K

- Cycle 3 : vieillissement 5h à 90K (en dessous de Tg)

Cycle thermique : 90K – 200K (1m)– 90K (1d) – 200K (2m) – 90K (2d)

Vitesse 1K.min⁻¹

Incrément 1K

Tableau A4 - Caractéristiques des transitions de spin observées lors des expériences de trempe et de vieillissement décrits précédemment (Expériences 1, 2 et 3).

Echantillon	Dispersant	Exp / Cycle	T _↑ (K)	T _↓ (K)	T _{1/2} (K)	ΔT (K)
Massif (poudre)	-	-	162.2	161.2	161.7	1
	BuOH	Exp 1/cycle 1	168.2	162.4	165.3	5.8
	BuOH	Exp 1 / cycle 1	169.2	162.4	165.8	6.8
	Paratone	Exp 2 / cycle 1	159.6	156.6	158.1	3
		Exp 2/ cycle 2	158.1	153.1	155.8	5
500 nm	-	Standard	-	-	160	-
500 nm	BuOH	Exp 3/cycle 1	158.5	157.7	158.1	0.8
		Exp 3/ cycle 2	158.5	-	-	-
		Exp 3/ cycle 3	162.0	152.7	159.8	4.3

V.6. Effets du rapport massique particules / dispersant.

- **Expérience 4 : Influence du rapport massique particule / matrice.**

Matériau : $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ (500 nm)

Milieu : BuOH.

Dans cette expérience, le rapport massique particule/dispersant est d'environ 13%, largement supérieur au rapport de 1% utilisé lors de toutes les mesures magnétiques précédentes.

Séquence :

Cycle (i) : Trempe à 10K - 90 - 200 – 90 – 250K

Recuit 1h à 250 K

Cycle (ii) : 250 – 90 – 200 (balayage $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)

Vitesse $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

Incrément 1K

Tableau A5 - Influence du rapport massique particule / matrice. (Expérience 4) : caractéristiques des transitions de spin observées.

Echantillon	Dispersant	% massique	T_{\uparrow} (K)	T_{\downarrow} (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT (K)
500 nm	BuOH	1	163.0	157.5	160.4	5.5
		13 (cycle i)	162.5	157.9	160.2	4.6
		13 (cycle ii)	162.0	157.9	160.2	4.1

Annexe VI : Techniques de caractérisation.

VI.1. Spectroscopie infrarouge.

Les mesures d'absorption dans l'infrarouge ont été réalisées à l'état solide en dispersant le composé dans une pastille de KBr à une concentration approximative de 1 mg de produit pour 100 mg de KBr. Le spectromètre est un Perkin-Elmer 883 à transformée de Fourier. La plage d'étude s'étend entre 250 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

VI.2. RMN ^1H .

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker AM250 (250 MHz pour le proton) et AM360 (360MHz) et AM300 (300MHz). Les spectres sont traités et analysés avec le programme "NMR Notebook".

VI.4. Spectroscopie Raman.

Les mesures Raman sur le composé massif et les particules de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ont été effectuées en collaboration avec l'équipe du Dr. A. Bousseksou du Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse. Elles ont été enregistrées sur un spectromètre Raman LabRAM-HR (Jobin-Yvon) avec une longueur d'onde excitatrice de 632.8 nm provenant d'un laser He-Ne (17 mW) comme source d'excitation. Les effets de chauffage de l'échantillon dus au laser sont atténués par l'utilisation d'un filtre (DO = 2-3 selon les spectres). En ce qui concerne la nature cristalline des particules et du composé massif, les effets de polarisation n'ont pas été étudiés en détail.

Pour les mesures enregistrées à température variable, l'échantillon a été placé dans un cryostat à N₂-liquide LINKAM THMS 600.

VI.5. Spectroscopie UV-Visible.

Les mesures de spectroscopie UV-Visible ont été effectuées avec un spectromètre Cary 5000 à double faisceau. Les mesures sur les films minces à température variable ont été faites à l'aide d'un cryostat à circuit fermé d'Hélium ADP Cryogenics équipé d'un cryostat DMX-1E et d'un extenseur DE-202.

VI.6. Diffraction des rayons X.

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrées à température ambiante à partir de poudres déposées sur un porte-échantillon en aluminium, à l'aide d'un diffractomètre de poudre Phillips Panalytical X'Pert Pro MPD (source de rayons X Cu-K α , $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) équipé d'un détecteur rapide. Elles ont été réalisées sur une plage d'étude comprise entre $6^\circ 2\theta$ et $35^\circ 2\theta$ avec une accumulation de deux heures pour les poudres polycristallines et d'une nuit pour les particules.

Si on envoie un faisceau de rayons X sur un cristal, il y a réflexion pour une famille de plans (hkl) lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$\text{Relation de Bragg } \boxed{2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda}$$

λ = longueur d'onde RX

θ =angle de Bragg

d=distance interréticulaire

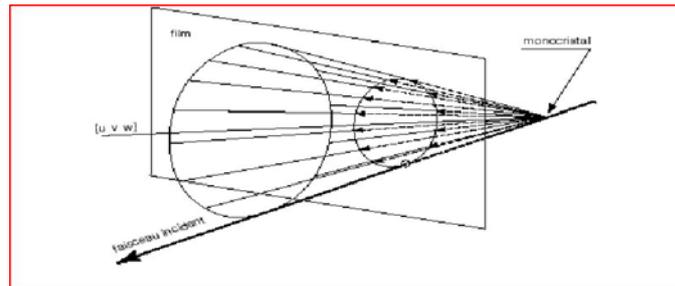
n=ordre de la réflexion

Une poudre est un matériau polycristallin composé de cristaux élémentaires. Cette méthode de caractérisation permet de :

- déterminer la composition de la poudre en comparant son diagramme avec ceux contenus dans une base de données.
- de déceler éventuellement la présence d'impuretés.
- de juger de la cristallinité du matériau (plus les raies obtenues sont fines, plus le matériau est bien cristallisé).
- de trouver les paramètres de mailles (a, b, c, α , β , γ).

- De déterminer la taille des domaines cristallins.

Etant donné le très grand nombre de monocristaux présent dans l'échantillon pulvérulent, il en existe toujours un grand nombre pour lesquels la relation de Bragg est satisfaite. L'ensemble des faisceaux réfléchis forme un cône d'ouverture 2θ appelé cône de diffraction dont l'axe est le faisceau incident.



Cône de diffraction.

Le détecteur se déplace et enregistre les angles selon lesquels se situent les photons diffractés. Un système de fentes verticales et horizontales permet d'utiliser un faisceau de hauteur importante et donc de grande énergie. Des positions des raies, on en déduit les paramètres de maille. De l'indexation et des extinctions systématiques possibles, on essaie de déterminer un groupe d'espace.

Calcul du domaine de cohérence avec la formule de Scherrer :

Le calcul de la taille des domaines cohérents s'effectue à partir de la formule de Scherrer et à partir d'un pic unique de Bragg.

Formule de Scherrer : $d = (0.9 \lambda) / (\epsilon \cos \theta)$

Avec $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ($K\alpha$ du cuivre) et ϵ , largeur du pic de Bragg.

VI.7. Mesures magnétiques.

Les mesures magnétiques ont été réalisées avec un magnétomètre SQUID Quantum Design MPMS5S calibré avec un échantillon standard de Palladium. Elles ont été réalisées sur une quantité d'environ 10 mg de composé ou sur environ 40 mg de composites.

VI.8. Microscopie électronique en transmission (TEM).

Les images TEM ont été réalisées avec un microscope TEM JEOL 1400 (120 kV) équipés d'une caméra digitale CCD Gatan à haute résolution. La statistique de distribution en taille des particules a été effectuée en mesurant la taille d'une centaine d'objets à partir du logiciel ImageJ.

VI.9. Diffusion dynamique de la lumière (DLS : Diffusion Light Scattering).

L'estimation de la taille des particules par diffusion dynamique de la lumière (DSL) a été effectuée sur un appareil Malvern Nanozetasizer à partir de particules en solution (solutions colloïdales).

VI.10. Analyse thermogravimétrique.

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sous atmosphère ambiante avec un appareil TA instruments-xater LLC, (SDT Q600) dans la gamme de température comprise entre 293 K et 473 K.

Articles

Fe(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂ spin-crossover micro- and nanoparticles showing a spin-state switching above 250 K.

Luong Lam Nguyen,^a Régis Guillot,^a Jérôme Laisney,^a Lionel Rechinat,^b Salma Bedoui,^b Gabor Molnár,^b Eric Rivière^a and Marie-Laure Boillot*^a

We present the study of nano- and microparticles of the Fe(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂ spin-crossover complex prepared from the diamagnetic precursor [Fe(Me₂-bpy)₃](NCSe)₂.S. Two solvates of the latter were characterized by single-crystal X-ray structures at 100 K (S = 2MeOH or 3H₂O). The extraction of one Me₂-bpy per metal ion in [Fe(Me₂-bpy)₃](NCSe)₂.S was achieved either by thermolysis at temperature higher than 150 °C or by precipitation in an anti-solvent, leading to a polycrystalline or particulate powder of Fe(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂. This chemical conversion was investigated with TGA, powder X-ray diffraction, IR, Raman and magnetic measurements. The S=0 ↔ S=2 spin-crossover of Fe(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂ centered at *ca.* 340 K is almost complete at low temperature (HS residue ≤ 5 % below 250 K) while at 370 K, the HS fraction can be estimated at ~ 0.7. These features are essentially preserved whatever the size of particles (56, 460 and 1200 nm) as a consequence of the weak cooperativity of the process occurring at high temperature and the molecular nature of particles. This approach leading to a dispersion of small particles in a polymer suits for the preparation of materials of optical quality, *via* the stabilization and processing of nanoparticles in convenient matrices to form thin film.

Introduction

The spin-crossover materials form a class of switchable molecular materials whose transformation under external stimuli produces major changes of spin state-dependent and structural properties.¹ These features related to the vibronic nature of the process, may give rise to cooperative and hysteretic transitions at temperatures close to the ambient one, a behavior that confer to the materials interesting potentialities for technological applications.² Accordingly, considerable research efforts devoted to the elaboration of bistable spin transition materials, and subsequent downsizing and processing have been achieved in the last decade. It has been shown that the ability to switch such materials over a range of temperature between two stable (or metastable) spin states was preserved down to a typical size of 4 nm, 10 nm or 30 nm, depending on the chemical nature of compounds (and strength of cooperative elastic interactions, stiffness and environments of particles).³

The spin-state switching can be controlled by light. At low temperature, the light-induced excited spin state trapping (LIESST) allows achieving a bistability between the photoinduced metastable HS state and the LS ground state for a number of Fe^{II} compounds.⁴ Such solid-state transformations were performed with poorly absorbing samples, i.e. either very thin (or highly doped) single-crystals or small amounts of powder. The synthesis of nanosized molecular solids appears as a key feature for the investigation of the photoswitching properties (mechanism, dynamic) in the solid-state and for elaborating devices.^{5,6,7}

We report here the study of a Fe(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂ compound that may be easily functionalized with various substituents. For this investigation, we have revisited the preparation of Fe(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂,⁸ from a parent compound⁹ [Fe(Me₂-bpy)₃](NCSe)₂.3H₂O which remains diamagnetic at any temperature and may be precipitated in the form of particles in presence of an anti-solvent.¹⁰ We have investigated the chemical nature of these particles, their physical properties from magnetic, optical, vibrational measurements and then discussed the observations with respect to literature.

Experimental

CHEMICAL SYNTHESSES

4, 4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (Aldrich, 99%), potassium selenocyanate (Aldrich, 99%) were used without further purification. The synthesis of the Fe(II) complex was performed under an argon atmosphere, using previously degassed solvents.

[Fe^{II}(Me₂-bpy)₃](NCSe)₂·3H₂O. A solution of Fe(SO₄)₂(NH₄)₂·6H₂O (142 mg, 0.36 mmol) in water (5 mL) was added dropwise to a methanolic solution (5 mL) of Me₂bpy (200 mg, 1.086 mmol) which was previously heated to 50 °C. The red mixture was stirred at 50 °C for 1 hour, then cooled to room temperature. A saturated solution of KNCS_e (1g, 6.9 mmol) in water was slowly added to the Fe(II) salt, the mixture was stirred for 20 min and decanted. The dark red solid was collected by filtration and dried under argon. Single-crystals were isolated by slow evaporation of methanolic solution of this salt. Depending on the amount of water in this solution, single-crystals of H₂O (platelet) or CH₃OH (square-shaped) solvates were formed and characterized by single-crystal X-ray diffraction measurements.

Elemental analysis: formula for n=3 water molecules C₃₈H₄₂FeN₈O₃Se₂ (MM 874.11 gmol⁻¹) Calcd (%): C 52.31, H 4.85, N 12.84; Found (%): C 52.63, H 4.76, N 12.86; EDS analysis Fe/Se = 1/2; IR (KBr): $\bar{\nu}$ 2061 cm⁻¹(NC_{NCS_e}).

Thermogravimetric analysis. The thermogram shows an immediate loss of weight with a plateau around 100 °C (found 5.7 %, calcd for three water molecules 6.2 %). A new step clearly appears at 175 °C that corresponds to the removal of one bidentate ligand per formula (found for the total variation of weight 27.5 %, calcd for one Me₂bpy and three H₂O molecules 27.2 %).

Fe^{II}(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂. This compound was first prepared by a solid-state synthesis that was mentioned in reference 11 for an analogue Fe(phen)₂(NCS)₂. According to the previous analysis, the polycrystalline powder of [Fe^{II}(Me₂-bpy)₃](NCSe)₂ was heated at 175 °C for 4 hours (with/without vacuum). The purple polycrystalline powder was collected and characterized.

Elemental analysis: formula C₂₆H₂₄FeN₆Se₂ (MM 635.97 gmol⁻¹) Calcd (%): C 49.23, H 3.81, N 13.25; Found (%): C 49.99, H 3.83, N 12.89; EDS analysis Fe/Se = 1/1.84. IR(KBr): $\bar{\nu}$ 2061, 2070 cm⁻¹ (NC_{NCS_e}), $\bar{\nu}$ 2098, 2103 (shoulder) cm⁻¹(NC_{NCS_e}).

1.2 μm microparticles of Fe^{II}(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂ were prepared by an alternative method for extracting the bidentate ligand. It consists to dissolve 10 mg of [Fe^{II}(Me₂-bpy)₃](NCSe)₂·3H₂O in 1 mL of Ethanol. The red solution rapidly evolves and forms a suspension of violet microcrystalline powder that was isolated by centrifugation (9000 rpm, 10 min) after the addition of 10 mL of butanol, then was rinsed with pentane and dried.

Elemental analysis: formula C₂₆H₂₄FeN₆Se₂ (MM 635.97 gmol⁻¹) Calcd (%): C 49.23, H 3.81, N 13.25, Fe 8.80, Se 24.90; Found (%): C 49.44, H 3.87, N 13.06, Fe 8.94, Se 24.14; EDS analysis Fe/Se = 1/2. IR(KBr): $\bar{\nu}$ 2061, 2070 cm⁻¹(NC_{NCS_e}), $\bar{\nu}$ 2098, 2103 (shoulder) cm⁻¹(NC_{NCS_e}).

The sudden precipitation approach was applied for controlling the nucleation and growth of small particles in an anti-solvent.¹⁰

460 nm nanoparticles of Fe^{II}(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂. 10 mg of the cationic complex dissolved in 2 mL of ethanol were quickly added to a previously heated (65 °C) volume of toluene (20 mL) in which 200 mg of PMMA (poly(methyl methacrylate), PMMA 15000 or 35000) were dissolved. The mixture was vigorously stirred for 15 min, then the mixture was centrifuged for 10 min (at 10 000 rpm). The light purple solid was filtered, rinsed with pentane, centrifuged. These last steps were repeated before drying under vacuum powder.

56 nm nanoparticles of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$. The previous synthesis was carried out in the same conditions but here the 500 nm objects were removed with a 0.2 mm PTFE membrane just after the step of heating and stirring of the mixture. The filtrate was centrifugated.

CRISTALLOGRAPHY

The single-crystal X-ray diffraction data were collected by using a Kappa X8 APPEX II Bruker diffractometer with graphite-monochromated $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). At 100 K: the crystal was mounted on a CryoLoop (Hampton Research) with Paratone-N (Hampton Research) as cryoprotectant and then flashfrozen in a nitrogen-gas stream at 100 K. The temperature of the crystal was maintained at the selected value by means of a 700 series Cryostream cooling device within an accuracy of ± 1 K. The data were corrected for Lorentz polarization, and absorption effects. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97¹² and refined against F^2 by full-matrix least-squares techniques using SHELXL-97¹³ with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were located on a difference Fourier map and introduced into the calculations as a riding model with isotropic thermal parameters. All calculations were performed by using the Crystal Structure crystallographic software package WINGX.¹⁴ CCDC 1010286 and 1010287 (corresponding to $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_3](\text{NCSe})_2 \cdot \text{S}$ with $\text{S} = 2\text{CH}_3\text{OH}$ and $3\text{H}_2\text{O}$) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge at www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html or from the Cambridge Crystallographic Data Center, 12 union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: (internat.) + 44-1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

PHYSICAL MEASUREMENTS

Thermal gravimetric analysis

The measurement was done under ambient atmosphere with a TGA analyser (TA instruments-water LLC, SDT Q600) in the 293 - 473 K temperature range at a rate of 2°C per min.

FTIR measurements

The spectra were collected on KBr pellets at room temperature with a Perkin-Elmer spectrometer (Spectrum 100).

Powder X-ray diffraction measurements

The XRD patterns were recorded at room temperature on powders deposited on aluminium plate, using a Philipps Panalytical X'Pert Pro MPD powder diffractometer at $\text{CuK}\alpha$ radiation equipped with a fast detector within the $6 - 35^\circ 2\theta$ range.

TEM measurements

The TEM images were acquired with a TEM JEOL 1400 (120 kV)Z equipped two high-resolution and high-speed digital CCD Gatan camera.

Magnetic measurements

Magnetic measurements were carried out using a Quantum Design SQUID magnetometer (MPMS5S Model) calibrated against a standard palladium sample. The data were collected between 100 and 370 K at a rate of 2 K min⁻¹.

Optical microscopy measurements

The crystals were enclosed in a Linkam THMS600 heating-cooling stage and optical microscopy images of the crystals were recorded either isothermally or during a temperature rise (1 K/min) using an Olympus BX51 microscope equipped with a 20X objective and a color CCD camera (Motic). The sample was illuminated by a halogen lamp (400–700 nm) in transmission mode.

Raman Measurements

Variable temperature Raman spectra were recorded using a Labram-HR (Jobin-Yvon) microspectrometer and a liquid-nitrogen cryostage (Linkam THMS 600). The 632.8 nm line of a He-Ne laser (17 mW) was used as the excitation source and the laser heating effects of the sample were minimized by additional filters (OD = 2-3) on the excitation beam. Owing to the micro-/nano-crystalline nature of the samples laser polarization effects were not investigated in more detail.

Results

We have considered the ionic complex and its conversion into the neutral spin-crossover analogue. Two synthetic routes were examined: first, the solid-state reactivity of the precursor at high temperature that provided a polycrystalline material, then a solvent-assisted precipitation method leading to size-reduced molecular materials whose properties were investigated and discussed with respect to those of bulk.

Characterization of the precursor

X-ray structure analysis

Single-crystals of [Fe(Me₂-bpy)₃](NCSe)₂·3H₂O were easily isolated from crystallogenesis in methanol in the presence of traces of water. The crystalline structures show variable packing involving the salt and water molecules with only minor changes in the cation (Tables ST1, ST2 in ESI). We focus here on the compound of formula [Fe(Me₂-bpy)₃](NCSe)₂·2CH₃OH which appears to have the best crystalline quality. This solvate was obtained as dark red single-crystals by slow evaporation of a methanolic solution. It crystallizes in the triclinic P $\bar{1}$ space group and its structure collected at 100 K consists of cationic complexes, NCSe⁻ anions and methanol molecules. Crystal data collection and

refinement parameters are described in Table 1. Selected bond lengths and molecular parameters are displayed in Table 2.

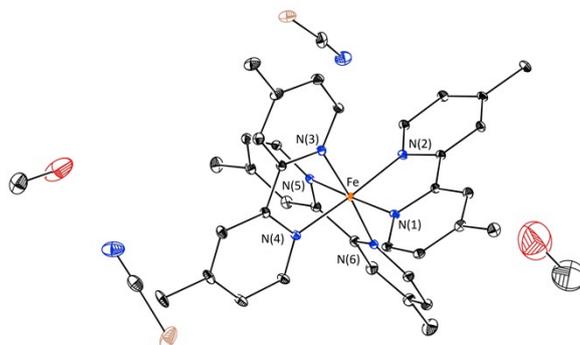


Figure 1: ORTEP view of the asymmetric unit of $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-bpy})_3](\text{NCSe})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ at 100 K with ellipsoids cut at the 30% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity .

In Figure 1, the molecular structure of the cation shows an Fe^{II} ion in the $[\text{N}_6]$ environment of three bidentate ligands. Average bond lengths, $\langle \text{Fe-N} \rangle$ and $\langle \text{Fe-Fe} \rangle$ parameters (see caption of Table 2) are typical for a low-spin Fe^{II} ion and fully compare with values reported for the $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-bpy})_3](\text{NCS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ analogue ($\langle \text{Fe-N} \rangle = 1.965(3) \text{ \AA}$, $\langle \text{Fe-Fe} \rangle = 62.9^\circ$, $\langle \text{Fe-Fe} \rangle = 0.024 \text{ \AA}$ respectively).¹⁵

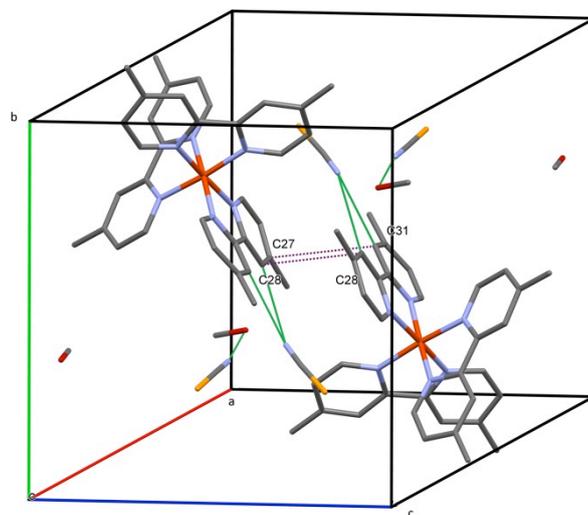


Figure 2: Packing of $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-bpy})_3](\text{NCSe})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ at 100 K showing the shortest inter-ring distances as well as the close contacts between NCSe anions and carbon atoms of methanol or aromatic groups.

In Figure 2, the complexes related by the inversion centre form dimers with bipyridine ligands of two adjacent sites lying in almost parallel planes (inter-ring C-C distances at 3.769 and 3.885 Å for C28-C28 and C27-C31, respectively). The NCSe⁻ anions are involved in short Van der Waals contacts between the N atoms and the H-C groups (in ortho or meta position) of bpy rings or the H-O group of methanol.

The arrangement of dimers is stabilized via numerous and moderate contacts located in planes parallel to *bc*; weaker interactions being observed in-between the planes. Finally even at 100 K, the disorder of atomic position remains marked for the N and O atoms of methanol molecules as well as for the NCSe⁻ anion that interacts only with the solvent.

Table 1 Crystal data and structure refinement for [Fe^{II}(Me₂-bpy)₃](NCSe)₂·2CH₃OH at 100 K.

Compound and Temperature	[FeII(Me2-bpy)3](NCSe)2.2CH3OH 100 K
Empirical formula	C40 H44 Fe N8 O2 Se2
Formula weight	882.60
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
a (Å)	10.594(1)
b (Å)	14.297(1)
c (Å)	14.518(1)
α (°)	84.866(1)
β (°)	68.830(1)
γ (°)	77.339(1)
V (Å ³)	2000.5(2)
Z	2
Density (calc.) (g.cm ⁻³)	1.465
F(000)	900
ω range (°)	1.46 - 36.42
Collected data	36266
Unique data	16446
Rint	0.0262
Data(I > 2 σ (I))	11527/0/488
Goodness-of-fit on F ²	1.035
R1 [I > 2 σ (I)]	0.0632
wR2 [I > 2 σ (I)]	0.1633
R1 (all data)	0.0978
wR2 (all data)	0.1832

Table 2 The geometry of the Fe site surroundings.

100 K	
Fe-N bonds (Å)	
Fe-N1	1.959(2)
Fe-N2	1.960(2)
Fe-N3	1.974(2)
Fe-N4	1.974(2)
Fe-N5	1.965(2)
Fe-N6	1.968(2)
<Fe-N>	1.967(2)
$\angle \square \square \square \text{ Å}^{\circ}$	0.032
$\angle \square \square \square \square \square \square$	52.5

$$\langle Fe-N \rangle = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 d_{Fe-N_i} \quad \zeta = \sum_{i=1}^6 |Fe-L_i - \langle Fe-L \rangle| \quad \Sigma = \sum_{i=1}^{12} |90 - \phi_i|$$

TGA analysis.

Heating the red polycrystalline powder (Fig. 3) leads to the removal of three water molecules (plateau at ca. 115 °C). Between 140 and ca 175 °C, a new variation of weight corresponds to the removal of one Me₂-bpy ligand per formula unit, as confirmed by the elemental analysis of the purple powder (see below).

Observation of crystals upon the thermal evolution

This thermal reactivity was monitored between 107 and 204 °C with optical microscopy by recording images of both [Fe(Me₂-bpy)₃](NCSe)₂ solvates (Solvent = CH₃OH or H₂O) in the crystalline form.

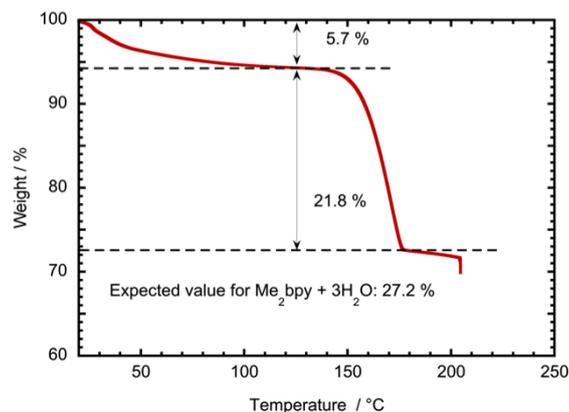


Figure 3: TGA analysis of $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-bpy})_3](\text{NCSe})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ performed at $2^\circ\text{C} / \text{min}$ under air atmosphere

Figure 4a shows the 160°C isothermal evolution of the red square-shaped methanolate sample. The image selected at an 11 min reaction time indicates the formation of a number of stripes parallel to the left edge of the crystal, then later the crystal color strongly darkens and the macroscopic change of volume becomes apparent. The transformation achieved after 100 min essentially preserves the shape of the solid (linear variation of edges size and angle, Fig. S1 in ESI).

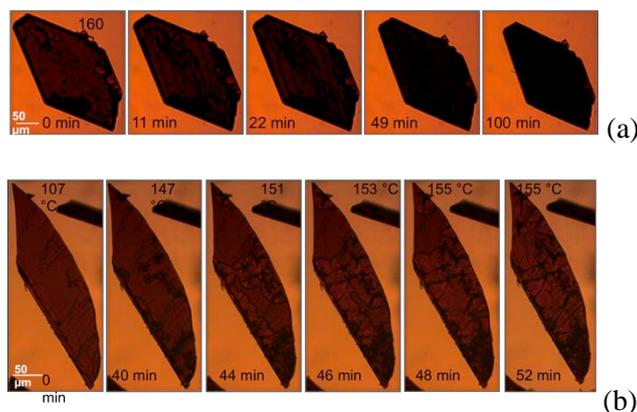


Figure 4: Optical microscopy images of $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-bpy})_3](\text{NCSe})_2 \cdot \text{S}$ ($\text{S} = \text{CH}_3\text{OH}$ or H_2O) after the desolvation stage: (a) the 160°C isothermal evolution of the red square-shaped methanolate sample; (b) evolution of the initially hydrated sample upon heating from 107 to 155°C (scanning rate of $1^\circ\text{C}/\text{min}$) and then staying at 155°C .

Figure 4b presents the evolution with temperature of the platelets of hydrated compound. The sequence starts with the dehydrated material at 107°C , that was heated to 155°C (scanning rate = $1^\circ\text{C}/\text{min}$), temperature at which the variation was stopped for studying the stage corresponding to the ligand release. A number of flower-type patterns emerge close to the crystal edges or to the areas rich in crystalline defects and then, growth in a concentric manner and coalesce in the whole volume. The solid deformation also appears through the proliferation of defects in between crystalline fragments and the change of crystal dimensions (video available in the SI) and volume.

Synthesis of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$

The polycrystalline powder. $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$ was prepared according to an uncommon solvent-free approach^{11,16} that was early mentioned in the reports on $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ syntheses. It was optimized from the thermal behavior of the cationic precursor as determined above.

The X-ray diffractograms 293 K of the powder of precursor, before and after the thermal reaction are superimposed in Figure 5. The disappearance of Bragg reflections specific to the cationic precursor ($2\theta = 6.6, 9.9, 12.7$ and 30.8°) and the appearance of new sharp Bragg reflections ($8.5, 12.2, 18.7$ and 21.9°) indicate the complete transformation of the former as well as the crystallinity of the product.

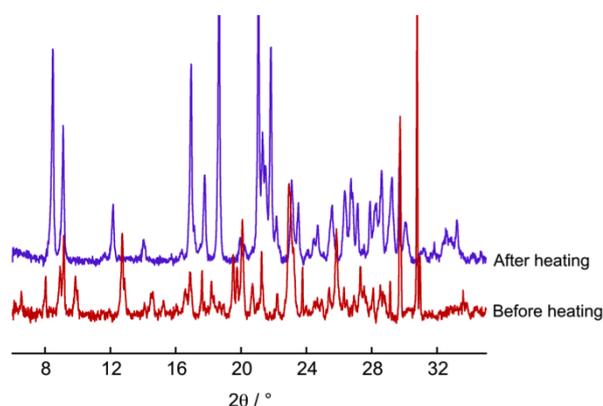


Fig. 5: X-ray diffractograms of the powder of precursor recorded at 293 K, before and after the thermal reaction (175°C , 4 hours, vacuum).

The comparison of the two IR spectra recorded at $T = 293\text{ K}$ (Fig. S2) confirms the drastic change of the coordination sphere around the metal ion. The well-known band near 2100 cm^{-1} associated to the NC stretching mode of NCSe^- is centred at $2061 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ for the $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-bpy})_3](\text{NCSe})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ salt. After the thermal treatment, the two double bands (2061 and $2070 \pm 4\text{ cm}^{-1}$, 2098 and $\sim 2103 \pm 4\text{ cm}^{-1}$) are typical of *cis* positioned NCSe ligands, N-coordinated to a HS and LS Fe^{II} ion, respectively.^{16,17,18,19} The molecular rearrangement also gives rise to changes of intensity and splitting of bands, and to the appearance in the low frequency range of new vibrational frequencies ($419, 515, 630$ and $845 \pm 4\text{ cm}^{-1}$).

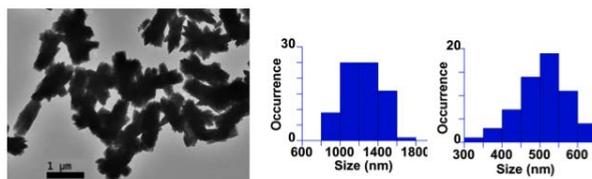
We can infer from the TGA, powder X-ray, IR measurements and the color change that the thermal decomposition of the cationic precursor in the present conditions results in the formation of a polycrystalline powder of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$. The fact that two NCSe stretching modes, separated by $35\text{-}40\text{ cm}^{-1}$, can be observed by IR spectroscopy suggests the coexistence in this solid of HS and LS Fe^{II} complexes at room temperature. This will be further examined by magnetic measurement (see below).

Micro- and nanocrystals. The compound was prepared in the form of particles by using the dissociative equilibrium between the cationic species and the poorly soluble complex $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$.¹⁶ With polar solvents (EtOH) and concentrated solution (11.3 mM) of the red iron(II) salt, we have first observed the spontaneous precipitation of purple particles. The TEM image of these

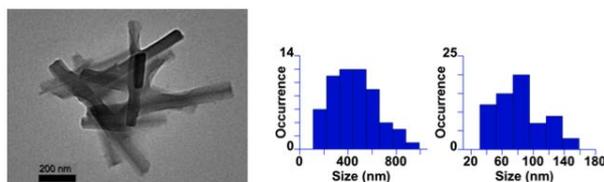
particles (Fig. 6a) indicates the formation of very thin needle-like objects whose size varies between 1 and 5 μm depending on the temperature ($T = 65$ and 80°C , respectively).

The combination of dilution, change of reaction temperature and fast precipitation in an antisolvent (in presence of a confining polymer, here PMMA) has allowed us to isolate smaller objects. It appears from TEM measurements (Fig. 6b) that $460(190) \times 80(30)$ nm² platelets and 56(15) nm (Fig. S3) spherical particles coexist in the ethanol-toluene mixture maintained a 65°C . A last step of filtration affords the smallest particles (56 ± 15 nm, Fig. 6c).

(a) $(1200 \pm 200) \times (500 \pm 65)$ nm² microparticles



(b) $(460 \pm 190) \times (80 \pm 30)$ nm² nanoparticles



(c) 56 ± 15 nm nanoparticles

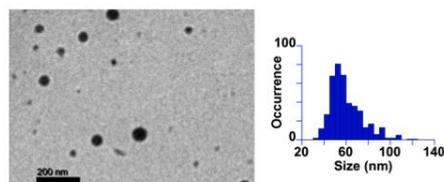


Fig.6: TEM images showing the particles that (a) spontaneously precipitate from a concentrated ethanolic solution of cationic precursor, (b) and (c) precipitate by sudden addition of the ethanolic solution of precursor in toluene (see the text), and their size dispersion (long and short edges for a and b, diameter for c).

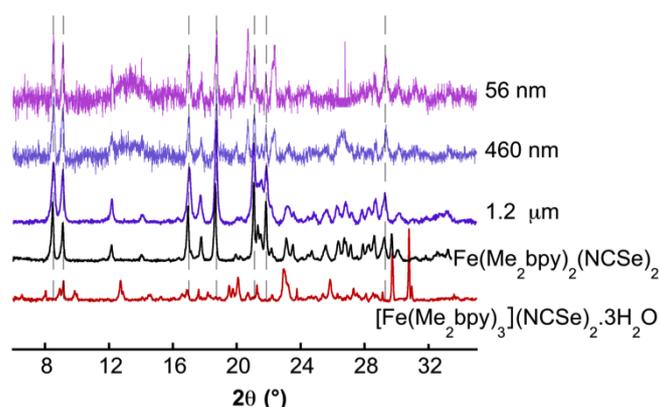


Fig. 7: Powder X-ray diffractograms at 293 K: samples of precursor before and after thermal treatment, microcrystals ($1.2(0.2) \times 0.5(0.065) \text{ nm}^2$), nanoparticles ($460(190) \times 80(30) \text{ nm}^2$ and $56(15) \text{ nm}$) both being dispersed in PMMA. A few extra peaks (*19.93, 20.62, 22.29, 24.44, 26.45) are due to the Al substrate of the sample.

We have observed that the 56 nm particles of the neutral species were exclusively formed if the volume of ethanol was increased (from 2 to 5 mL) all else being equal (volume of toluene, temperature, addition of PMMA, reaction time). These features can be related to the fact that the formation of particles is not straightforward and depends on the kinetics of ligand extraction and of precipitation.

The corresponding X-ray diffractograms recorded at room temperature are displayed in Figure 7. Comparison with those recorded before and after heating the cationic precursor provides evidences for the formation of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$ in the form of crystalline micro- and nanoparticles. Therefore the nature and crystallinity of the solid phase of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$ are preserved regardless of the chemical approach used for the synthesis.

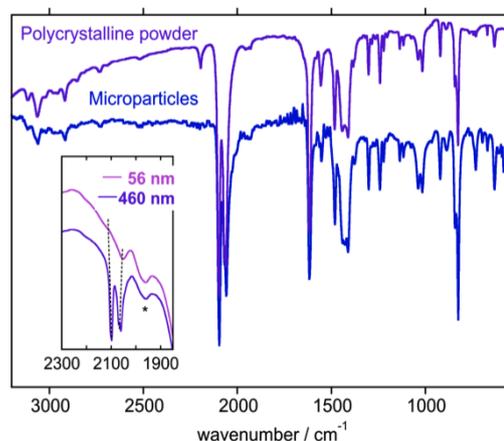


Fig. 8: 293 K IR spectra of samples of precursor after thermal treatment, of microcrystals ($1.2(0.2) \times 0.5(0.065) \text{ nm}^2$) and in the inset, an expansion of spectra showing the NC stretching vibrational mode for the dispersion of nanoparticles ($460(190) \times 80(30) \text{ nm}^2$ and $56(15) \text{ nm}$) in PMMA. All the samples were in the form of KBr pellets.

The spectroscopic characterization of microcrystals by IR (in Fig. 8) is in agreement with the features above mentioned for $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$. No trace of the $\text{Me}_2\text{-bpy}$ base-free ligand can be detected, in particular near 1600 cm^{-1} in the range of the $\text{N}=\text{C}$ stretching mode. The isolation of nanoparticles embedded in an excess of PMMA gives rise to strong absorption bands (for example due to the ester functions) of the polymer that prevents the analysis of the molecular spectrum except the two vibrational modes associated to the coordinated NCSe ligands in the $2000\text{-}2150 \text{ cm}^{-1}$ range (see inset in Figure 8). This feature supports the analysis of powder X-ray diffraction data indicating the formation of micro- and nanocrystals of the neutral compound.

Magnetic measurements

Magnetic measurements were carried out as a function of temperature between 100 and 370 K. This latter value was fixed slightly below the glass transition of PMMA (at ca. 380 K) in which the particles were dispersed in order to minimize a matrix effect on the samples.²⁰ It was first checked that

the powder of $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-bpy})_3](\text{NCSe})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is fully diamagnetic at room temperature ($\chi_M T \sim 0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, χ_M being the molar magnetic susceptibility), a result consistent with the strong ligand-field strength produced by diimine ligands.^{1,9}

The Fig. 9 shows the temperature dependence of the $\chi_M T$ product of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$ in the form of polycrystalline (bulk) sample. The $S=0 \leftrightarrow S=2$ spin-crossover observed above 250 K, is still uncompleted at 370 K as the $\chi_M T$ value at $2.57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (371 K) correspond to a fraction of HS species $\chi_{\text{HS}} = \text{ca. } 0.7$ (with $\chi_M T = 3.50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ for a pure HS species, value extrapolated from the data in reference 8). At 100 K, the value of $\chi_M T = 0.10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ suggests the presence of traces of HS residue ($\chi_{\text{HS}}^{\text{residue}} < 5\%$). This curve is in agreement with the properties of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$ prepared by refluxing an hydrated salt in aromatic solvents (see comparison in Fig. S4).⁸

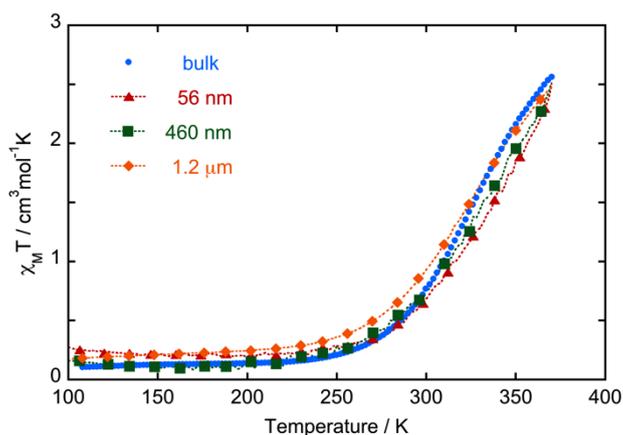


Fig. 9: Temperature dependence of $\chi_M T$ for $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$ in the form of a polycrystalline powder (\bullet), microparticles (\blacklozenge) and in-PMMA nanoparticles (\blacksquare , $460(190) \times 80(30) \text{ nm}^2$) or (\blacktriangle , $56(15) \text{ nm}$).

An estimate of the temperature corresponding to a half-complete transition is $T_{1/2} \sim 340 \text{ K}$. The fact that the fraction of LS species at 300 K is still larger than the HS one ($\chi_{\text{HS}} = 0.22$, here including the residue) is consistent with the IR data showing two NC_{NCSe} modes with a prevailing component at ca. 2100 cm^{-1} . As expected for a progressive transformation with a poor cooperative character, the behaviour of micro- and nanocrystalline samples satisfyingly matches the one observed for the bulk and thus is preserved whatever the particles sizes.

Raman measurements,

The previous data were completed by Raman measurements, which allow the spectral identification of the HS and LS species, even in the presence of PMMA, and the extraction of the fraction of spin-crossover species as a function of temperature. The spectra of all the samples were collected with a 632.8 nm excitation wavelength at different temperatures (200, 300 and 370 K). The characterization of the bulk sample confirms the thermal reaction that is previously discussed and provides the frequencies characterizing both forms (Fig. S5). All the spectra observed at a fixed temperature, for $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$ in the form of bulk, micro- and nanoparticles (Fig. S6, Table ST3) are qualitatively comparable. Figure 10 shows the spectral evolution in the case of microparticles. The vibrational modes associated to NCSe ligands (2100 , 2107 and ca. 2071 , 2061 cm^{-1}) can be used as markers of LS and HS forms for analyzing the thermal spin crossover.

The relative intensity of the LS peak at the working temperatures yields a set of points that compares reasonably well to the magnetic curve (Fig. S7). The process that appears almost complete at 200 K, corresponds to a HS residue varying between ca. 5 (bulk, 460(190)x80(30) nm²) and 17 (56(15) nm) % for the different samples.

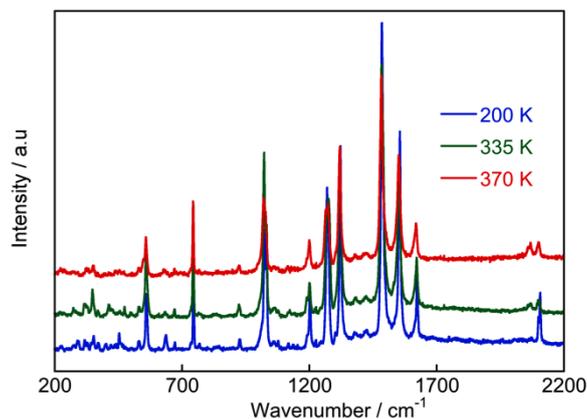


Fig. 10 Variable temperature Raman spectra collected for the 1.2 μm microparticles of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$.

Discussion

From a synthetic point of view, the ligand extraction from the cationic complex contributes to the shift of the chemical equilibrium towards the formation of the neutral species whereas the reverse reaction is driven by the presence of water.²¹ This alternative is discarded by the solid-state synthesis that can be easily controlled for a complete transformation of the complex.

The powder X-ray diffraction data collected for $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$ confirm the preservation of one crystalline phase whatever the method used for the removal of one bipyridine ligand (solvent-induced or solvent-free extraction). This feature is quite remarkable as the thermal switching properties of spin-crossover solids are usually modulated by subtle factors related to the solid-phase that depend on the chemical synthesis and crystallinity. The versatility of molecular organization and packing is reflected by polymorphism and variable spin-crossover behavior,²² as nicely demonstrated in the case of $\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2$.²³

One interesting result observed here is the formation of a crystalline material that derives from a coordination bond cleavage, diffusion of ligand in the solid state, rearrangement of the coordination sphere and nucleation of the new phase. It is well established that in contrast to the methods developed for the elaboration of oxides nanostructures,^{24,25} softer thermal conditions may lead either to a

molecular rearrangement *via* the migration of ligands between the coordination spheres of two metal ions,²⁶ or to a coordination polymer *via* a partial decomposition, a rearrangement of halide (or pseudohalide like NCX) ions to form bridges between metal ions.²⁷ Finally, Guionneau has identified for some particular spin-crossover materials, a relationship between the solid-state crystallinity and a thermal treatment.²²

From the background accumulated on spin-crossover Fe^{II} materials,²⁸ it appears that the introduction of two diimine and pseudohalide ligands in the coordination sphere may be suitable for the achievement of a spin-state switching material. As expected for compounds exhibiting similar packing, the ligand-field strength associated to the half-conversion $T_{1/2}$ temperature is found to increase by the substitution of NCS⁻ by NCSe⁻,²⁹ or bpy by Me₂-bpy.³⁰ For the present compound, the LS form of the compound is observed for $T \leq 250$ K.

The spin-crossover curve and temperature are preserved when the compound is prepared in the form of polycrystalline, micro- or nanocrystals, that is through a size range extending from 100's microns to 56 nm. This feature is not surprising as we consider here a thermal transformation with a too weak cooperative character³ for observing a downsizing effect, and the crystallinity is maintained in the different molecular samples.⁷

Conclusions

We have focused on two Fe(Me₂-bpy)_x(NCSe)₂ prototypical compounds that are found at room temperature either in a diamagnetic (x=3) or paramagnetic (x=2) state as a consequence of a partial spin-crossover process centered at a temperature slightly above room temperature. These complexes can be interconverted either by solid-state thermolysis or by playing with their chemical equilibrium for inducing the precipitation of the neutral species.

Micro- and nanoparticles of the spin-crossover compound have been isolated with size varying between ca. 4500 and 56 nm. The magnetic behavior is preserved whatever the particles size and the spin-crossover process is quantitative. A priori, nano-sized particles will be suitable for the preparation of materials of optical quality, via their stabilization and processing in convenient matrices to form thin films.

The fact that a spin-crossover compound may be thermally prepared from a simple and chemically stable precursor may be of interest for molecular deposition on substrates, processing in micro-, nanosized patterns or nanopores.^{3,5,31,32} Indeed in absence of cooperative interactions, spin-crossover type molecules dispersed in highly diluted media present distinctive properties (chemical reactivity, spin-state switching possibly coupled to electron transfer, adduct formation and transport, IRM, ...) that are currently attracting particular interest.

Finally, the present approach can be applied to molecular spin-crossover analogues, for example incorporating photoswitchable ligands as required in the so-called ligand-driven light-induced spin-change effect (LD-LISC).³³ This work on derivatives that might be switched by light around room temperature is a stage in progress that will be reported.

Acknowledgements

L.L.N. and M.-L.B. warmly thank the USTH consortium with University of Paris-Sud. Dr François Brisset is acknowledged for EDS measurements, David Berardan for the DSC analysis of PMMA and Prof. R. Clément for the careful reading of the manuscript.

Notes and references

^a ICMMO-ECI, UMR CNRS 8182, Université Paris-Sud, Orsay, France.

^b LCC, CNRS & Université de Toulouse (UPS, INP), Toulouse, France.

Electronic Supplementary Information (ESI) available: [Crystal data and molecular geometry of $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-bpy})_3](\text{NCSe})_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (Tables ST1, ST2), optical microscopy (Fig. S1) images, Raman data (Table ST3), powder X-ray analysis (Fig. S2), IR and Raman spectra (Fig. S3 and S6) of $\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-bpy})_x(\text{NCSe})_2$ complexes ($x = 2,3$), TEM images (Fig. S4) and VT Raman spectra (Fig. S7) of nanoparticles, Fig. S5: comparison between literature and the χ_T vs. T curve of $\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$, Fig. S8: comparison between the HS fraction extracted from magnetic susceptibility measurement and Raman data]. See DOI: 10.1039/b000000x/

1- Spin-Crossover in Transition Metal Compounds, I–III, in Topics in Current Chemistry, ed. P. Gülich and H. A. Goodwin, Springer, Berlin, 2004, vol. 233–235., Special issue in: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 5–6; Spin-crossover materials: *Properties and Applications* (Ed.: M. A. Halcrow), Wiley, Chichester, UK, 2013.

2- J.-F. Létard, P. Guionneau and L. Goux-Capes, in: *Topics in Current Chemistry*, vol. 235, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III* (Eds.: P. Gülich, H. A. Goodwin), Springer, Heidelberg, Germany, 2004, p. 221–249.

3- A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon and W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3313.

4- A. Hauser, in: *Topics in Current Chemistry*, vol. 234, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III* (Eds.: P. Gülich, H. A. Goodwin), Springer, Heidelberg, Germany, 2004, p. 155.

5- L. Catala, F. Volatron, D. Brnzei and T. Mallah, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 8, 3360 ; S. Lepoutre, D. Grosso, C. Sanchez, G. Fornasieri, E. Rivière and A. Bleuzen, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 3992 ; D. M. Pajerowski, J. E. Gardner, F. A. Frye, M. J. Andrus, M. F. Dumont, E. S. Knowles, M. W. Meisel and D. W. Talham, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 3045.

6- H. J. Shepherd, G. Molnár, W. Nicolazzi, L. Salmon and A. Bousseksou *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 653 ; A. Tissot, *New J. Chem.*, 2014, 38, 1740.

7- P. Chakraborty, M.-L. Boillot, A. Tissot and A. Hauser, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 7139–7142 ; R. Bertoni, M. Lorenc, A. Tissot, M. Servol, M.-L. Boillot and E. Collet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 7485–7489 ; G. Gallé, C. Etrillard, J. Degert, F. Guillaume, J.-F. Létard and E. Freysz *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102, 063302.

- 8- A. J. Cunningham, J. E. Ferguson, H. K. J. Powell, E. Sinn and H. Wong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, 2155-2160.
- 9- E. Sinn, *Inorg. Chim. Acta*, 1969, 3, 11-16.
- 10- A. Tissot, L. Rechinat, A. Bousseksou and M.-L. Boillot, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 3411-3419.
- 11- W. A. Baker and H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 1184.
- 12- G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- 13- G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures from diffraction data, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- 14- L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 1999, 32, 837.
- 15- W. Huang and T. Ogawa, *J. Mol. Struct.*, 2006, 785, 21.
- 16- E. König, *Coord. Chem. Rev.*, 1968, 3, 471.
- 17- E. König and K. Madeja, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 48; E. König and K. Madeja, *Spectrochimica Acta*, 1967, 23A, 45-54.
- 18- M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, 1974, 35, 555-570.
- 19- E. J. MacLean, C. M. McGrath, C. J. O'Connor, C. Sangregorio, J. M. W. Seddon, E. Sinn, F. E. Sowrey, S. J. Teat, A. E. Terry, G. B. M. Vaughan and N. A. Young, *Chem. Eur. J.*, 2003, 9, 5314-5322.
- 20- A. Tissot, C. Enachescu and M.-L. Boillot, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 20451.
- 21- S. Savage, Z. Jia-Long and A. G. Maddock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1985, 991-996.
- 22- P. Guionneau, *Dalton Trans.* 2014, 43, 382-393; J. Tao, R.-J. Wei, R. B. Huang and L. S. Zheng, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 703-737.
- 23- M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard and D. Chasseau, *Acta Crystallogr.*, 2003, 59, 479 ; J.-F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcen, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau and P. Gülich, *Monatsh. Chem.*, 2003, 134, 165.
- 24- M. A. Willard, L. K. Kurihara, E. E. Carpenter, S. Calvin and V. G. Harris, *Int. Mater. Rev.*, 2004, 49, 125-170.
- 25- A. Hosseinian, S. Jabbari, A. R. Mahjoub and M. Movahedi, *J. Coord. Chem.*, 2012, 65, 2623-2633.
- 26- N. Dragoie, M. Andruh and E. Segal, *Thermochimica Acta*, 1991, 176, 241-248.
- 27- W. M. Reiff, R. B. Frankel, B. F. Little and G. J. Long, *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 2153 ; M. Wriedt and C. Näther *Inorg. Chim. Acta* 2011, 377, 129.
- 28- M. A. Halcrow, *Polyhedron*, 2007, 26, 3523-3576.

- 29- K. F. Purcell and M. P. Edwards, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 2620-2625.
- 30- E. König, K. Madeja and K. J. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1146.
- 31- S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaurepaire, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker and D. Ruch, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95, 043303.
- 32- M. Cavallini, I. Bergenti, S. Milita, G. Ruani, I. Salitros, Z. R. Qu, R. Chandrasekar and M. Ruben, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 8596.
- 33- M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, A. Sour, In *Topics in Current Chemistry*; Gütllich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Springer: Berlin, Germany, 2004; Vol. 234, p 261 ; A. Tissot, M.-L. Boillot, S. Pillet, E. Codjovi, K. Boukheddaden and L. M. Lawson Daku, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 21715-21722.

Hysteretic behavior of Fe(phen)₂(NCS)₂ spin-transition microparticles vs. the environment: a huge reversible component resolved by First Order Reversal Curves

Radu Tanasa,^a Jérôme Laisney,^b Alexandru Stancu,^a Marie-Laure Boillot^{1b} and Cristian Enachescu^{2a}

^a Faculty of Physics, "Alexandru Ioan Cuza" University, 700506, Iasi, Romania

^b ICMMO, ECI, UMR CNRS 8182, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

We discuss the influence of the embedding matrix on the thermal hysteretic behavior of spin transition microparticles of Fe(phen)₂(NCS)₂ by using a series of experimental first order reversal curves (FORCs). The shape of FORCs supports the hypothesis considering additional interactions between the spin-transition microparticles and the embedding matrix, which compares to a negative pressure on the particles. A mean-field approach based on negative variable external pressures, together with a cut off/ switch on of particles-matrix interactions accounts for the experimental features.

The control of mutual interactions of small particles by their encapsulation in cavities or in various dispersants, solid or liquid, has become an increasingly important topic in the last few years for a wide range of materials.^{1,2} Accordingly, the miniaturization of spin-crossover compounds,³⁻⁵ has also raised issues concerning the role played by environment on the physical properties. These issues are key factor for applicative goals in the field, such as data storage devices, sensors or optical writing of information⁶⁻⁸, for materials exhibiting thermal high-spin (HS) ↔ low-spin (LS) states switching

¹ marie-laure.boillot@u-psud.fr.

² cristian.enachescu@uaic.ro

accompanied by hysteresis loops. The investigation of spin-crossover *nanoparticles* embedded in polymers, reported by various groups⁹⁻¹¹ revealed somewhat unexpected differences compared to the bulk compounds: decrease of both the transition temperature and the fraction of spin-crossover species (larger residual HS fraction at low temperature), the spreading of transition and the vanishing of hysteresis (if any). The thermal properties of a bistable spin-transition compound in the form of embedded *microcrystals* present some of these features together with a hysteresis broadening.¹² There are only few models elaborated for understanding these multiscale features (particle core vs. shell, interface, matrix). Ising-like models considering either interactions between border spin-crossover molecules and polymer molecules¹³ or species trapped in HS state¹⁴ have successfully accounted for most of experimental features, while other approaches implied the flexibility of the spin-crossover structures in the framework of mechanoelastic^{12, 15} or purely elastic models,¹⁶ or considered a size dependent rigidity of nanoparticles.¹⁷

Here we study the hysteretic behavior of the *spin-transition microparticles* using an original experimental approach based on the special family of first order reversal curves. For clarifying the role of interactions between particles and their environment, this experimental work is supplemented with a theoretical analysis in the frame of a pressure dependent mean-field model.

Fe(phen)₂(NCS)₂ was synthesized and characterized in the form of crystalline microparticles ((1600±600)x(1600±600)x(300±200) nm³) or a polycrystalline powder, hereafter designed as bulk (≤ 10 μm) as described in Ref¹². Glycerol¹⁸ (glass transition temperature, T_g ~185-192 K) and two paraffinic oils (C_nH_{2n+2}: eicosane, n=20; nujol, n=15-50; T_g ~200 K¹⁹) were used as microparticles dispersant²⁰, and were frozen at 100 K before starting the magnetic measurements. In Fig. 1, the magnetic behavior of bulk showing a first-order phase-transition (~ 176 K) with a 2 K wide hysteresis loop is compared to those of microparticles dispersed in glycerol, eicosane and nujol (~2 wt-% of particles). In all these matrices, a progressive HS to LS transition curve shifted toward smaller temperatures is observed. Interestingly, the LS to HS transition curve, obtained after full LS conversion closely follows the one from the powder, thus defining impressively large hysteresis loops, i.e 17 , 5 and 8 K for glycerol, eicosane and nujol respectively.

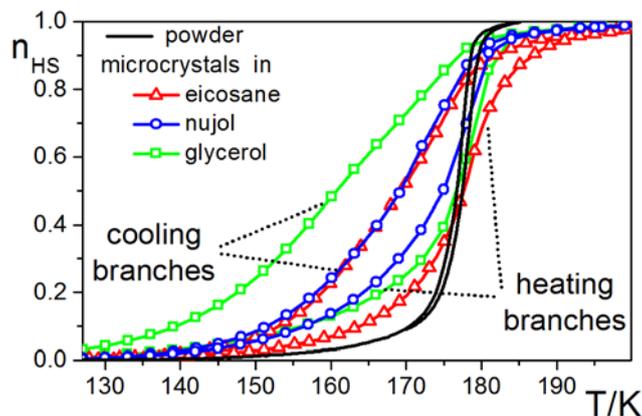


Fig.1 - Major hysteresis loop (MHL) for bulk and for dispersions of microparticles in nujol, eicosane and glycerol. The n_{HS} fraction is defined as the ratio between the number of molecules in HS state and the total one and is extracted by simply normalizing the magnetic signal between 0 and 1 as described in Ref.²¹

The unexpected change of memory characteristics, i.e. widening of the hysteresis loops is clearly an effect of particle-matrix interactions. We aim to analyze them by the so-called first order reversal curves (FORC), which are a powerful tool for the characterization of hysteretic behavior in various materials.^{22, 23} The FORCs are a specific class of minor hysteresis loops, for which the sweep of the input parameter, temperature here, is reversed once from one of the branches of the major hysteresis loop. The FORC analysis of spin-transition compounds succeeded to describe the spin-like domain properties in terms of physical parameters (energy gap, intra-domain interactions) or to extract kinetic/reversible processes.^{23, 24}

In Fig. 2 a, b, we present selected FORCs collected at 0.5 Kmin^{-1} between 120 and 200 K for microparticles embedded in eicosane. They present a non-zero slope at the vicinity of the reversal temperatures. As the FORCs slope in the reversal point gives the value of the singular reversible distribution, a first exploration of the experimental data shows different reversible component weight in the total magnetic moment depending on the hysteresis branch. This difference is related to the distinct processes taking place during HS-LS and LS-HS switching steps, as we explain below. In the case of FORCs starting from the cooling branch, their slope is close to that of the major hysteresis loop for high n_{HS} and then decreases slowly, but without dropping to zero even for low reversal n_{HS} values. More spectacular, the FORCs are perfectly superimposable with the heating branch of the

thermal hysteresis loop branch up to an impressive n_{HS} value approaching 0.4. A similar behavior can be noticed for microparticles dispersed in nujol²⁰.

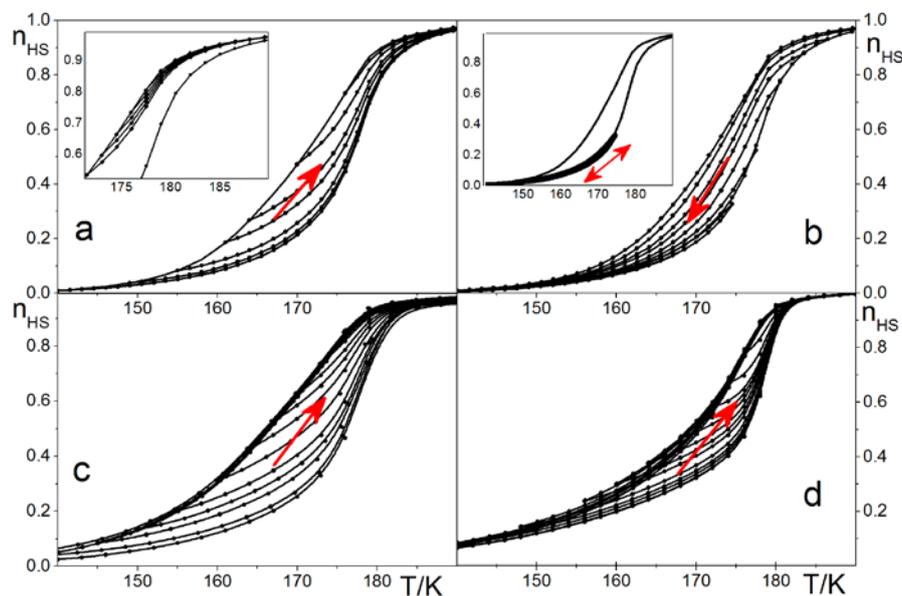


Fig. 2 FORCs measured from both branches in the case of microparticles embedded in eicosane (a, b, insets: zooms with fewer curves) and in glycerol with different cycling conditions (c, d).

The FORCs starting from the cooling branch measured for microparticles embedded in glycerol are different when the temperature is cycled up to 250 K (above T_g , Fig. 2c) or up to 190 K (just below T_g , Fig. 2d). In the first case, the large reversible part in the cooling branch is very similar to the case of eicosane (Fig. 2c), despite the hydrophilic and hydrophobic nature of glycerol and eicosane, respectively. In the second case, the reversible part is noticeably smaller and the hysteresis loop slightly varies while cycling the temperature. This observation leads to the conclusion that the switching mechanism strongly depends on the viscoelastic properties of embedding matrices^{19, 25-27}. Glycerol is a strong glass-former because of its extended network of hydrogen bonds, while the structures of paraffinic compounds are governed by weaker Van der Waals interactions. Just below T_g , the presence/mobility of sub-nanometric free-volume cavities in a paraffinic matrix were detected through conformational changes of guest molecules.¹⁹ Above T_g , melting, crystallization and relaxation processes take place. In the case of glycerol, the coexistence of a fragile solid-like elastic matrix enclosing liquid pockets was related to a complex rheological behavior.²⁵ Thus, the switching

of interfacial interactions due to the samples cycling through the glass transition of matrices can be considered here, in addition to pressure effects driven by the spin-crossover of particles embedded in rigid glassy phases.

The contribution of reversible processes to the overall sample response, i.e. fraction of HS molecule is calculated from the slope of FORCs in the return temperatures. The set of slopes' values, which are evaluated for each temperature represent the thermal reversible susceptibility of the sample. Integrating this function where the system properties changes, one obtains the red curve in figure 3 which indicates the percentage of reversible contribution to the total signal when temperature is sweep between saturated LS state toward saturated HS state. If a system would be described only by irreversible processes, then the slopes of FORCs in the return temperatures would be null, and so the integral, confirming a zero reversible contribution.

When eicosane is used as matrix for particles, the reversal contribution is 58.8% for cooling branch and 69 % for heating branch. The difference between these two values indicates that different processes occur when the composite system is heated or cooled. A similar behavior is observed for glycerol when used as dispersing medium for spin crossover particles (60% and 71% for cooling and heating branches respectively).

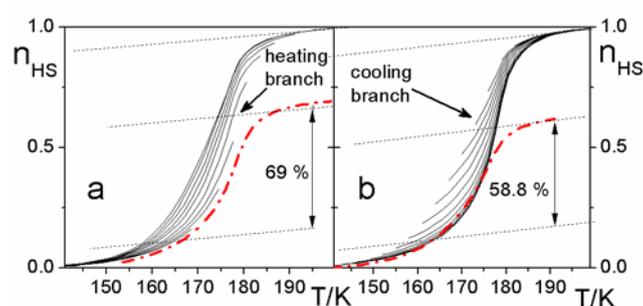


Fig. 3 Quantitative determination of the reversible part in the case of eicosane

Up to now, an increase of reversibility, but to a much smaller extent than in the present case, was reported for highly diluted crystalline solids²⁸ and for spin-crossover nanoparticles²⁹. The large hysteresis observed for particles dispersed in various environments is not strictly of cooperative origin, in contrast to the one observed for the bulk reference, as the hysteresis for bulk is very small. Instead, it is produced by the special kind of elastic interactions between the edge spin crossover molecules and

their environment. The large variation of the molecular size of spin crossover molecules during the transition induces the modification of the whole particles volume. As these are synthesized in the HS state and the spin transition takes place when the dispersant is already frozen, a size reduction of the microparticle results in a tendency of separation between the particle and its environment. Accordingly, an increasing elastic force will appear at the edge of the particle, resulting in an increasing negative pressure that slows down the transition towards LS state. This is why in all experimental situations, the cooling branch of the major hysteresis loop is shifted towards lower temperature values and it is more gradual, proving that the negative pressure varies as the transition proceeds. The fact that the heating temperature branch is somewhat similar to the heating branch measured for bulk compound (where no supplementary pressure develops) compounds suggests that during cooling, the links between the particle and their environment are cut. A simple visual representation of this behavior is shown in Fig. 4.

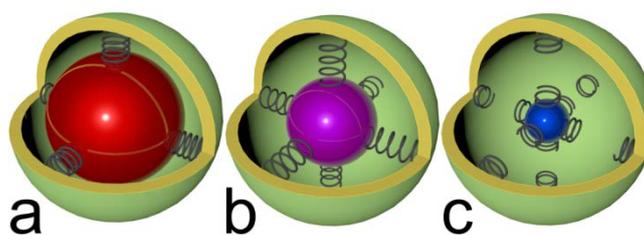


Fig. 4 A spin-crossover particle in a matrix: (a) pre-existent elastic forces between matrix and saturated HS particles; (b) upon the HS to LS transition the particle size diminishes, the matrix induced pressure progressively becomes negative; (c) the particle size is too small and its interaction with the matrix is cut: the matrix induced pressure is now zero.

Conform to this analysis, two types of reversible components are distinguished. In the cooling branch case, the reversibility is observed while the links between edge spin crossover molecules and the embedding matrix are still active elastic strain regime). Once they are cut, then a hysteretic behavior may appear. Oppositely, for the heating branch, the reversible behavior is noticed as long as the links between particles and the surrounding matrix are not restored; once activated, they will stay so during reversal temperature and a hysteresis will be observed.

In order to quantify the processes discussed in the previous paragraphs, we propose here a model based on the mean-field classical master equation³⁰ including both HS→LS and LS→HS relaxation processes, and an additional term for the pressure:

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = k_{HL}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\Gamma(1-n_{HS})}{k_B T}\right) \left(-n_{HS} + \exp\left(-\frac{\Delta H - T\Delta S - 2\Gamma(n_{HS} - 0.5) - p\Delta V}{k_B T}\right)(1-n_{HS})\right) \quad (1)$$

where ΔV , ΔH and ΔS are the volume, the standard enthalpy and entropy variations, $k_{HL}^{\infty}(T)$ is the HS→LS relaxation rate constant at $n_{HS} = 1$ and very high temperature, E_A is the activation energy, Γ is the interaction parameter and $-p$ the matrix induced pressure.

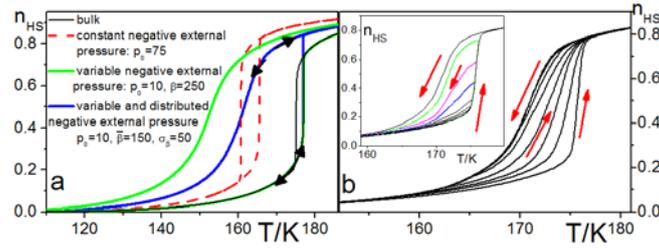


Fig. 5 Simulated thermal transition curves with various external pressures (a) FORCs with $\bar{\beta} = 60$, $p_0 = 0$, $\sigma_\beta = 20$ starting from the cooling branch (main figure) and (b) the heating branch (inset)

By simulating the quasistatic hysteresis loop for bulk (Fig. 5a, black curve) at a low kinetic (10^{-3} K/s) and using for the intrinsic parameters $\Delta H = 1034$ K, $\Delta S = 5.87$ experimental available data³¹, we have found the value of the phenomenological interaction parameter $\Gamma = 375$ K (Fig. 5a, black curve). Next, we have studied the outcome of effective pressure. If it is negative and constant, then the hysteresis loop shifts towards lower temperatures values, while its width becomes larger (Fig. 5a, red dotted curve). However, for the microparticles, the matrix induced pressure is not constant, but increases as the HS-LS transition proceeds. Considering a simple law: $p = p_0 + \beta \cdot (1 - n_{HS})$ ($\beta > 0$)(2), we obtain gradual HS-LS transition curves, shifted at even lower temperature values (Fig. 5a, green curve). In this case, the hysteresis will vanish, as β acts in an

opposite way from the interaction constant Γ . Supposing that the constant β depends on the particle size and on some other random parameters, i.e. after a Gaussian with standard deviation σ_k and average value $\bar{\beta}$, one obtains the blue curve in Fig. 5a, blue curve. As already mentioned, it is fair to suppose that, at a certain moment, the interactions between the microparticle and matrix vanish (Fig. 4, left). Therefore, the pressure modulated by environment does not follow anymore the relation (2) and goes slowly to zero. Consequently in the fully saturated LS state, the external pressure over most of the molecules will be null, and while increasing the temperature the system will behave closely to the bulk reference. Moreover, when the temperature is increasing, the interactions with environment will be activated only after the transition starts and therefore a large hysteresis appears. We have to mention that even if the mean-field model is generally applied at the macroscopic scale, the present considerations on the pressure variation make it well-adapted for modeling the micro, nanoparticles behavior. It is difficult to evaluate the real values of the negative pressure. However, taking into account that for several compounds the usual shift of hysteresis with the applied pressure is around 10K for every 200-300 bars^{32, 33}, with a linear variation for normal pressures, one can estimate a negative pressure varying up to 1 Kbar.

Using this simple assumption and appropriate values of the n_{HS} for the switch-off/switch-on interactions ($n_{HS} = 0.1/0.2$), we have reproduced not only the major hysteresis loops, but also the shape of the FORCs (Fig. 5b). The slope at the reversal points depends on the starting n_{HS} fraction, and as the proportion of the switched molecules does not surpass a threshold, the reversal curve matches the major hysteresis loop. While a standard distribution of switching temperature results in FORCs with starting slopes parallel to the temperature axis²³, the present simulation results in gradual FORCs, as in experiments.

The complex behavior of $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ microparticles dispersed in various environments can be understood by measuring a series of First-Order Reversal Curves and then simulated in the framework of a simple mean-field model. We have provided a better insight of the special microparticles-polymer interactions and a valuable approach for comparing the

properties of spin-crossover particles dispersed in surrounding media. We have discussed the spectacular effect of separation and re-coupling between them, during every thermal cycle. In the future works, the importance of such effects in nanoparticles properties either isolated or in-matrices embedded should be questioned, in addition to the recently underlined dependence of the rigidity¹⁷ of the particles sizes.

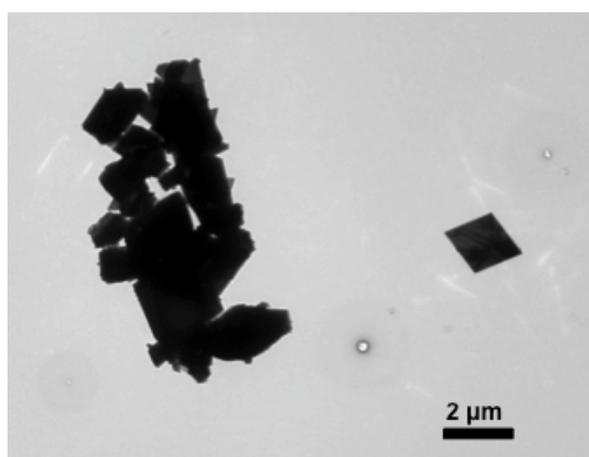
We are presently investigating this matrix-dependent effect on an iron(III) system also exhibiting a first-order cooperative spin transition. This non-ageing behavior could be a source for future applications.

This work was supported by Romanian CNCS, project PCCE 9/2010 and by the CNRS, the French Ministry of research.

Supplementary Materials

a) Synthesis and characterization of Fe(phen)₂(NCS)₂ microparticles

The synthesis of microparticles of Fe(phen)₂(NCS)₂ was carried out according to the description in Tissot et al *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 20451. Elemental analysis of particles: formula C₂₆H₁₆FeN₆S₂ (%); calcd : C 58.65, H 3.03, N 15.78, S 12.04; found C 58.62, H 3.21, N 15.51, 12.04.



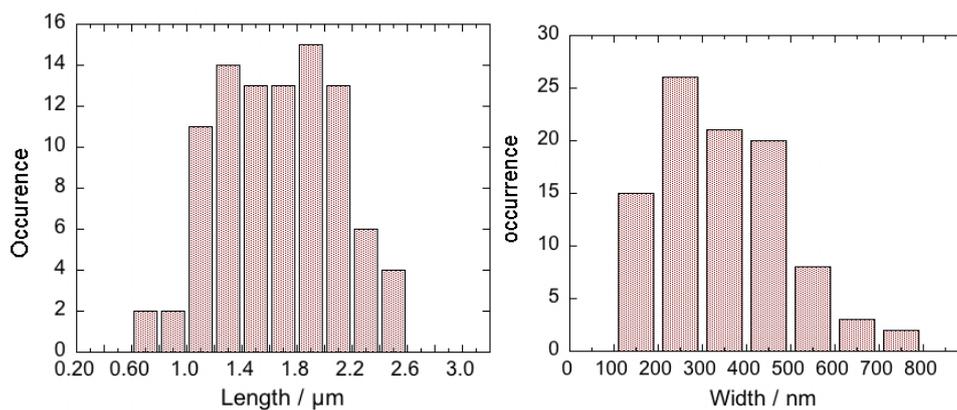


Figure 1 - TEM image of $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ microparticles (up). Size distribution of rhombic platelets $(1600 \pm 600) \times (1600 \pm 600) \times (300 \pm 200) \text{ nm}^3$: (down).

b) Experimental data of (2) embedded in nujol

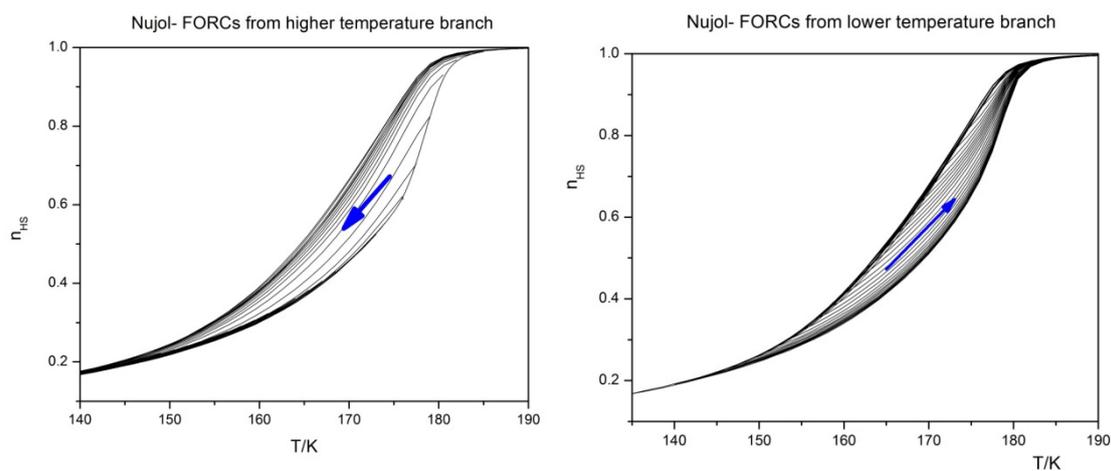


Figure 2- First order reversal curves measured from the both hysteresis branches in the case of (2) embedded in nujol with a temperature sweep rate of 0.5 k/min. Before measurements, the compound was frozen at 100 K. Extreme cycling temperatures: 140 and 200K.

Références

1. Y. Ito, J. H. Warner, R. Brown, M. Zaka, R. Pfeiffer, T. Aono, N. Izumi, H. Okimoto, J. J. L. Morton, A. Ardavan, S. Shinohara, H. Kuzmany, H. Peterlik and G. A. D. Briggs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1618-1623.
2. X. Y. Zhang, D. X. Liu, D. D. Xu, S. Asahina, K. A. Cychosz, K. V. Agrawal, Y. Al Wahedy, A. Bhan, A. Al Hashimi, O. Terasaki, M. Thommes and M. Tsapatsis, *Science*, 2012, **336**, 1684-1687.
3. M. A. Halcrow, ed., *Spin-crossover materials - properties and applications*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2013.
4. A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon and W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3313-3335.
5. T. Kawamoto and S. Abe, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 2562.
6. , 2009.
7. J. Linares, E. Codjovi and Y. Garcia, *Sensors*, 2012, **12**, 4479.
8. W. Hellel, A. Ould Hamouda, J. Degert, J. F. Létard and E. Freysz, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**, 143304.
9. Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stephan, A. Bousseksou, L. Catala and T. Mallah, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11501-11503.
10. V. Martinez, I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Ksenofotnov, A. Bhattacharjee, P. Gütllich and J. A. Real, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 4271.
11. G. Gallé, C. Etrillard, J. Degert, F. Guillaume, J. F. Létard and E. Freysz, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**, 063302.
12. A. Tissot, C. Enachescu and M. L. Boillot, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 20451-20457.
13. A. Atitoaie, R. Tanasa and C. Enachescu, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2012, **324**, 1596-1600.
14. A. Muraoka, K. Boukeddaden, J. Linares and F. Varret, *Phys. Rev. B*, 2011, 054119.
15. L. Stoleriu, P. Chakraborty, A. Hauser, A. Stancu and C. Enachescu, *Phys. Rev. B*, 2011, **84**, 134102.
16. H. Oubouchou, A. Slimani and K. Boukeddaden, *Phys. Rev. B*, 2013, **87**, 104104.
17. G. Félix, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnar, M. Perrier, G. Maurin, J. Lationova, J. Long, Y. Guari and A. Bousseksou, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**.
18. R. Chelli, P. Procacci, G. Cardini, R. G. Della Valle and S. Califano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 871.
19. A. I. Fishman, A. I. Noskov and A. A. Stolov, *Spectrochim. Acta A*, 2012, **91**, 184.
20. V. Garcia and M. Bibes, *Nature*, 2012, **483**, 279.
21. P. Gütllich and H. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **233**, 1-47.
22. C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, E. Codjovi, J. Linares and F. Varret, *Physica B*, 2004, **343**, 15.
23. R. Tanasa, C. Enachescu, A. Stancu, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret and J. Haasnoot, *Phys. Rev. B*, 2005, **71**, 014431.
24. C. Enachescu, R. Tanasa, A. Stancu, F. Varret, J. Linares and E. Codjovi, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 054413.
25. R. Zondervan, T. Xia, H. van der Meer, C. Storm, F. Kulzer, W. van Saarloos and M. Orrit, *P. Nat. Acad. Sci.*, 2008, **105**, 4993.
26. K. Z. Win and N. Menon, *Phys. Rev. E*, 2006, **73**, 040501.
27. K. Sou, K. Nishikawa, Y. Koga and K. I. Tozaki, *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **506**, 217.
28. R. Tanasa, C. Enachescu, A. Stancu, F. Varret, J. Linares and E. Codjovi, *Polyhedron*, 2007, **26**, 1820-1824.
29. A. Rotaru, F. Varret, A. Gindulescu, J. Linares, A. Stancu, J. F. Létard, T. Forestier and C. Etrillard, *Eur. Phys. J. B*, 2011, **84**, 439-449.
30. J. Jętic and A. Hauser, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 10262.
31. M. Sorai, J. Enslin and P. Gütllich, *Chem. Phys.*, 1976, **18**, 199-209.
32. J. Jętic and A. Hauser, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3080.
33. A. Rotaru, J. Linares, F. Varret, E. Codjovi, A. Slimani, R. Tanasa, C. Enachescu, A. Stancu and J. Haasnoot, *Phys. Rev. B*, 2011, **83**, 224107.

