

N° d'ordre : 2581

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

Guillaume CHASTANET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **Physico-chimie de la matière condensée**

Photomagnétisme

de matériaux à transition de spin

Soutenu Le 06 Novembre 2002

Après avis de :

M. Hervé CAILLEAU	Professeur	Rapporteurs
M. François VARRET	Professeur	

Devant la commission d'examen formée de :

M. Jean ETOURNEAU	Professeur	Président
M. Hervé CAILLEAU	Professeur	Rapporteurs
M. François VARRET	Professeur	
M. Christian JOACHIM	Chargé de recherche	Examineurs
M. Jean-François LETARD	Chargé de recherche	Directeur de thèse

Il est deux personnes auxquelles je voudrais dédier ce mémoire.

D'abord à **mon père** qui m'a soutenu, à sa manière originale,
tout au long de ma vie, de mes études et de ce moment
particulier qu'est une thèse.

Ensuite à **Olivier Kahn** qui m'a amené dans le monde
de la recherche et qui m'a profondément marqué
lors de cette trop courte rencontre avec lui.

La thèse que j'ai réalisée au sein du groupe des Sciences Moléculaires de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux a représenté plus de trois ans d'aventure scientifique et humaine. C'est pour cela que je tiens à remercier ici les personnes qui m'ont aidé et soutenu tout au long de cette période.

Mes premiers remerciements vont au Professeur Jean Etourneau, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueilli au sein de son institut de recherche et pour m'avoir écouté dans les moments d'interrogations.

J'exprime ma reconnaissance au Professeur François Varret du Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de Versailles et au Professeur Hervé Cailleau du Groupe Matière Condensée et Matériaux qui ont bien voulu examiner ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à Christian Joachim, Chargée de Recherche au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

A la fin de ma thèse, je ne suis pas sûr d'avoir entièrement apprécié à sa juste valeur l'apport qu'a pu avoir Jean-François Létard au cours de cette aventure. Certes, je réalise le temps qu'il m'a consacré, son investissement personnel, ses encouragements, ses conseils pertinents et son soutien dans les épreuves. Pour cela je lui dois une grande reconnaissance. Mais, pour tout ses apports qui se sont intégrés inconsciemment dans mon travail, je ne vais pas attendre de les découvrir tous pour le remercier, alors je le fais maintenant.

Lorsque l'on a la chance de travailler sur un sujet aussi pluridisciplinaire que les Sciences Moléculaires et le photomagnétisme, cela vous amène à collaborer avec des équipes de recherche complémentaires. Dans ce cadre, je tiens à remercier François Varret, d'abord pour les discussions enthousiastes que nous avons pu avoir, ensuite pour son accueil au sein de son laboratoire où j'ai pu travailler avec Cristian Enachescu sur les simulations du LITH. Les "confrontations" entre chimistes et physiciens sont souvent des plus constructives.

Jean-Pierre Ader s'est également intégré dans le travail de simulation des propriétés photomagnétiques et ses interventions ont permis d'aider à la compréhension des systèmes étudiés. Qu'il trouve ici mes remerciements à sa contribution.

Notre interaction avec le Professeur José Antonio Real de l'Université de Valence nous a non seulement permis de réaliser l'étude des complexes dinucléaires, mais m'a également amené à séjourner pendant une quinzaine de jours à Valence pour synthétiser de nouveaux composés. Je lui suis extrêmement reconnaissant de ses efforts et de sa confiance.

La participation active d'Eric Freysz du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne m'a permis d'aborder la mesure de réflectivité résolue en temps et ainsi une technique de mesure nouvelle aux perspectives encourageantes. Je tiens à le remercier de m'avoir aidé dans cette nouvelle approche.

Les collaborations ce sont aussi les stagiaires qui sont venus participer à cette aventure. Travailler avec Marie-Laurence Dumartin, Florian Morel, Gabriel-Florin Ghita, Saïd Moumini a

été d'un grand enrichissement personnel et scientifique. Je les remercie chaleureusement de leur aide.

Et puis bien sûr, il y a ceux et celles qui ont participé directement au développement de la thématique photomagnétisme au sein du laboratoire. La confrontation de résultats et idées a été un formidable outil pour avancer sereinement. Merci donc à Laurence Capes, Silvia Marcèn et Guillaume Rombaut.

Cette thèse est aussi un peu le fruit de chacun des membres du groupe des Sciences Moléculaires qui y ont contribué à leur manière. Je tiens ici à les remercier tous pour m'avoir supporté, dans tous les sens du terme, et plus particulièrement Sandie Auffret, Françoise Brinquin, Nathalie Daro, Olivier Nguyen, Mathieu Marchivie et Philippe Guionneau.

Au-delà du groupe des Sciences Moléculaires, il y a l'ICMCB avec ceux et celles qui m'ont apporté leur aide et facilité mon travail par leur gentillesse, notamment Stéphane Toulin, Leopold Fournès, Alain Wattiaux et Pierre Durand.

Merci à toutes les personnes qui sont passées, plus ou moins longtemps, au sein du groupe et qui ont contribué à l'élaboration de cette ambiance chaleureuse et agréable au travail.

Au-delà de la science, il y a des hommes et des femmes qui étaient à mes côtés tout au long de ma thèse. Ma famille d'abord, que je remercie très chaleureusement ici. Alain et Gil ensuite pour ces longues discussions et ces moments de décompression que l'on s'est offerts. Leur amitié m'a été très précieuse tout au long de cette aventure. Et bien sûr Christine qui a été présente dans les moments difficiles avec ses sourires et ses conseils.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
 PARTIE I : GENERALITES SUR LES TRANSITIONS DE SPIN THERMO- ET PHOTO-INDUITES DU FE(II). 	
I.1- UN PEU D'HISTOIRE	11
<u>I.1.1- Les premiers pas</u>	11
<u>I.1.2- Quelques explications</u>	11
<u>I.1.3- Un domaine de recherche en pleine expansion</u>	13
<u>I.1.3.1- Transition de spin induite par la température</u>	13
<u>I.1.3.2- Transition de spin induite par la pression</u>	16
<u>I.1.3.3- Transition de spin induite par le champ magnétique</u>	17
<u>I.1.3.4- Transition de spin induite par la lumière</u>	18
<i>a) Le LD-LISC</i>	19
<i>b) L'effet LIESST</i>	20
<u>I.1.4- Rôle des interactions intermoléculaires</u>	20
<u>I.1.4.1- Approche moléculaire</u>	20
<u>I.1.4.2- Approche macroscopique</u>	23
<u>I.1.4.3- Interaction à longue et courte portées et hystérésis</u>	25
I.2- TRANSITION DE SPIN INDUITE PAR EFFET LIESST	27
<u>I.2.1- Présentation du phénomène</u>	27
<u>I.2.1.1- En phase liquide</u>	27
<u>I.2.1.2- En phase solide</u>	28
<u>I.2.2- Le retour à l'état fondamental</u>	29
<u>I.2.2.1- La relaxation HS → BS</u>	29
<u>I.2.2.2- Cas des systèmes peu coopératifs</u>	33
<u>I.2.2.3- Cas des systèmes coopératifs</u>	33
I.3- EN RESUME	37
I.4- REFERENCES	39

PARTIE II : RELATION ENTRE LE PHOTOMAGNETISME ET LA COOPERATIVITE DANS LE SYSTEME MONONUCLEAIRE [Fe(PM-BIA)₂(NCS)₂]	
II.1- INTRODUCTION	45
<u>II.1.1- Les Objectifs</u>	45
<u>II.1.2- Remarques sur les notations</u>	48
II.2- LA FAMILLE DES [Fe(PM-L)₂(NCS)₂] ET LE COMPOSE [Fe(PM-BIA)₂(NCS)₂]	49
<u>II.2.1- Présentation de la famille des [Fe(PM-L)₂(NCS)₂]</u>	49
II.2.1.1- Brève présentation	49
II.2.1.2- Les propriétés magnétiques	49
II.2.1.3- Structures cristallines des composés [Fe(PM-L) ₂ (NCS) ₂]	51
<u>II.2.2- Propriétés optiques et photomagnétiques</u>	54
II.2.2.1- Spectroscopie d'absorption	54
II.2.2.2- L'effet LIESST	55
<u>II.2.3- Points importants à retenir</u>	55
II.3- PROPRIETES PHOTOMAGNETIQUES DES PHASES I ET II DU [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂]	59
<u>II.3.1- L'effet LIESST</u>	59
<u>II.3.2- Les cinétiques de relaxation</u>	61
II.3.2.1- La phase II	61
<i>a) Expériences</i>	61
<i>b) Paramétrisation</i>	62
II.3.2.2- La phase I	62
<i>a) Expériences</i>	62
<i>b) Paramétrisation</i>	63
<i>c) Remarques</i>	64
<u>II.3.3- Simulation du T(LIESST)</u>	65
II.3.3.1- Le modèle	65
II.3.3.2- Les simulations	67
<u>II.3.4- Notation T(LIESST) ou T_c(LIESST) ?</u>	68
II.3.4.1- Effet de vitesse	68
II.3.4.2- Le T(LIESST), une température critique ?	69
<u>II.3.5- Comparaison des phases I et II : simulations et discussion</u>	71
II.3.5.1- Influence de la coopérativité	71
II.3.5.2- Les paramètres des régimes tunnel et activé thermiquement	72
<u>II.3.6- Conclusions</u>	73

II.4- LE LITH	75
<u>II.4.1- Bistabilité photo-induite</u>	75
<u>II.4.2- Détermination du LITH quasi-statique</u>	76
<u>II.4.3- Cycles majeurs et mineurs</u>	79
<u>II.4.4- Simulation d'une boucle LITH</u>	80
II.4.4.1- Les premiers essais	80
II.4.4.2- Etude des inhomogénéités de photoexcitation	81
<i>a) effet de la longueur d'onde</i>	81
<i>b) effet de la durée d'irradiation</i>	82
<i>c) Choix de la température d'irradiation</i>	83
<i>d) Discussion</i>	85
II.4.4.3- Influence de l'intensité d'irradiation en fonction de γ_{HS}	85
II.4.4.4- Test sur les cycles mineurs	86
II.5 CONCLUSION	89
II.6- REFERENCES	91
PARTIE III : TRANSITION DE SPIN PHOTO-INDUITE ET INTERACTION MAGNETIQUE : DES DINUCLEAIRES AUX TRINUCLEAIRES	
III.1- INTRODUCTION	95
III.2- SYSTEMES DINUCLEAIRES : TRANSITION DE SPIN THERMIQUE ET INTERACTION MAGNETIQUE	99
<u>III.2.1-Description de la famille</u>	99
<u>III.2.2- Les propriétés magnétiques</u>	100
<u>III.2.3- Le diagramme d'énergie</u>	102
<u>III.2.4- Spectroscopie UV-Visible</u>	105
III.3- SYSTEMES DINUCLEAIRES : TRANSITION DE SPIN PHOTO-INDUITE ET INTERACTION MAGNETIQUE	107
<u>III.3.1- Le composé 2 : $[Fe(bpym)(NCSe)_2]_2bpym$</u>	107
III.3.1.1- Propriétés photomagnétiques	107
III.3.1.2- Cinétiques de relaxation	109
III.3.1.3- Simulation du T(LIESST)	110
<u>III.3.2- Les composés 3 et 4 : $[Fe(bt)(NCS)_2]_2bpym$ et $[Fe(bt)(NCSe)_2]_2bpym$</u>	111
III.3.2.1- Propriétés photomagnétiques	111
III.3.2.2- Etude infrarouge	113
III.3.2.3- Cinétiques de relaxation	114
III.3.2.4- Simulation des cinétiques de relaxation	116
III.3.2.5- Simulation du T(LIESST)	120

Table des matières

III.3.3- Quelques remarques	121
<u>III.3.3.1-Systèmes d'inculcés et base de données : T(LIESST) / T_{1/2}</u>	121
<u>III.3.3.2- Chemin réactionnel mis en jeu au cours de la population</u>	122
<u>III.3.3.3- Coopérativité / anticoopérativité et processus de relaxation</u>	125
<u>III.3.3.4- Photomagnétisme et interaction ferromagnétique</u>	126
<u>III.3.3.5- Electronique moléculaire</u>	127
III.4- VERS L'OBTENTION D'EDIFICES TRINUCLEAIRES DU FE(II)	129
III.4.1- Les enjeux	129
III.4.2- Edifices trinucéaires linéaires	131
<u>III.4.2.1- La synthèse</u>	131
<u>III.4.2.2- Etude structurale</u>	132
<u>III.4.2.3- Propriétés magnétiques et photomagnétiques</u>	135
III.4.3- Synthèses de trinucéaires triangulaires	136
<u>III.4.3.1- Synthèse des briques moléculaires</u>	137
<i>a) [Fe(py)₄(NCS)₂]</i>	137
<i>b) Les briques [Fe(py)₂phen(NCS)₂].n(py) et [Fe(py)₂bpym(NCS)₂].n(py)</i>	137
<u>III.4.3.2- Propriétés magnétiques et photomagnétiques des briques moléculaires</u>	137
<u>III.4.3.3- Synthèse des trinucéaires</u>	138
III.4.4- Synthèse de trinucéaires en étoile	140
<u>III.4.4.1- Synthèse des complexes à base de tpy</u>	140
<i>a) Brique moléculaire à base de tpy</i>	140
<i>b) Essais de remplacement des ligands labiles</i>	141
<u>III.4.4.2- synthèses des complexes à base de bpp</u>	142
<i>a) Synthèse du ligand bpp</i>	142
<i>b) Synthèse des briques élémentaires [Fe(bpp)(NCX)₂]nS</i>	143
<i>c) Essais de remplacement des ligands labiles</i>	144
III.4.5-Bilan	146
III.5- CONCLUSION	147
III.6- REFERENCES	149
CONCLUSION GENERALE	153
ANNEXE 1	161
ANNEXE 2	165
PUBLICATIONS	167

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs décennies, les machines ont pris une place prépondérante dans notre quotidien en nous suppléant dans bon nombre d'activités (calculs, enregistrement de données, communication, fabrication, ...). Réduire la taille de ces machines, tout en augmentant leurs capacités, est un enjeu économique et financier majeur. L'essor des ordinateurs ou des téléphones mobiles en est un exemple révélateur. On parle aujourd'hui de nanomachines, nanocomposants, molécules uniques, ... [1] L'électronique moléculaire devient, en quelque sorte, une étape indispensable.

La microélectronique actuelle est basée sur la technologie du silicium et la taille des éléments actifs est autour à 0,18 μm . La réduction des composants électroniques utilisés dans les technologies courantes devrait se poursuivre jusqu'à 120 nm dans les 12 années à venir [2]. Cependant, la thermodynamique de ces systèmes sub-micrométriques diffère de celle des systèmes mésoscopiques ou macroscopiques. Dès lors, des problèmes de dissipation de chaleur, d'interfaces, d'interférences, ... limitent cette expansion réductrice. C'est dans ce contexte que l'électronique moléculaire s'est posée comme thématique aux riches potentialités. Elle se définit "comme la manipulation de signaux électroniques, optiques ou magnétiques à l'aide de dispositifs actifs ou passifs constitués de molécules" [3]. Ainsi, de nombreuses équipes de recherche travaillent sur cette alternative à la technologie du silicium, en concevant des édifices moléculaires possédant des fonctions électroniques : diodes, transistors, ...

L'électronique moléculaire n'est pas seulement la communication des informations *via* des "nanodispositifs" ou nanocomposants, mais également le stockage de cette information. Dans cette optique, les composés à transition de spin présentent des potentialités intéressantes. Ces matériaux ont la caractéristique de pouvoir exister dans deux états différents. De plus, la commutation d'un état à l'autre est réalisable à l'aide d'une perturbation extérieure (lumière, température, pression). Des propriétés thermochrome, photochrome, piezochrome et magnétochrome sont associées à cette commutation. Parmi l'ensemble des ions métalliques présentant une transition de spin, les composés à base d'ions Fe(II) sont particulièrement intéressants. La commutation se fait entre un état magnétique (état Haut Spin, HS) et un état non magnétique (état Bas Spin, BS) et s'accompagne d'un changement de couleur et de volume. En outre, dans certains cas, le changement d'état se traduit par une hystérésis conférant au système une bistabilité essentielle pour le stockage d'information.

La définition de l'électronique moléculaire [3], regroupe, selon les auteurs, les opérations électroniques à trois échelles de taille :

- "Une échelle macroscopique où le dispositif, analogue en ce sens à ceux de l'électronique actuelle, est constitué d'un grand nombre de molécules toutes (ou presque) identiques. C'est le domaine des matériaux moléculaires.

- Une échelle intermédiaire, mésoscopique, où sont utilisés, par exemple, des systèmes de basse dimension (couches ultra-minces) ou de groupements de molécules différentes chargées de fonctions spécifiques. C'est le domaine des assemblages de molécules.
- Une échelle microscopique, celle de la molécule (en interaction avec ses voisines), où il est envisagé de faire remplir une fonction électronique simple par une seule molécule."

Par analogie à cette classification, notons que la propriété de thermochromisme des composés à transition de spin a déjà été utilisée pour réaliser un dispositif d'affichage thermique à l'échelle macroscopique [4]. Des efforts sont portés sur l'échelle mésoscopique avec la réalisation de film Langmuir-Blodgett avec des composés thermo- et photochromes [5]. Quant à l'échelle microscopique, il existe deux voies possibles de l'atteindre. La première consiste à partir des systèmes macroscopiques et à réduire leur taille par des voies de synthèse variées. L'autre possibilité réside dans l'augmentation progressive de la taille des molécules, c'est-à-dire de partir de systèmes mononucléaires (un ion Fe(II) par molécule dans le cas des composés à TS) pour tendre vers des clusters bistables.

Dans le travail que nous rapportons dans ce manuscrit, nous nous sommes penchés sur cette dernière approche de l'échelle microscopique, en explorant la commutation optique de matériaux à transition de spin en fonction de la taille de la molécule et des interactions inter- et intra-moléculaires. Cette focalisation sur l'adressage optique d'une information se justifie non seulement par l'enjeu actuel des processus photo-induits, mais également par son avantage sur la commutation thermique : plus rapide, plus local et réalisable en phase solide.

La première partie de ce manuscrit sera consacrée à la présentation générale des propriétés des composés du Fe(II) à transition de spin en phase solide. Nous ferons ainsi un tour d'horizon global mais non exhaustif du phénomène, des moyens de commutation et des interprétations théoriques. Puis nous nous pencherons sur la transition de spin photo-induite par effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) [6] qui tiendra une place importante dans la suite du travail.

La deuxième partie rapportera l'étude d'un système mononucléaire du Fe(II), [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂] présentant deux phases cristallographiques différentes, offrant ainsi l'opportunité d'étudier l'influence des interactions entre molécules au sein du matériau sur les propriétés photomagnétiques. Ceci sera réalisé en présentant diverses expériences sur le T(LIESST), température au-delà de laquelle l'information photo-inscrite est effacée. Nous en discuterons le caractère critique à l'aide d'une modélisation de ces propriétés photomagnétiques, puis nous

comparerons les deux phases du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ de manière à trouver l'origine des différences de comportement.

L'étude de ce même composé sous irradiation permanente a montré l'existence d'une hystérésis thermique (LITH : Light-Induced Thermal Hysteresis) [7]. Nous approfondirons ce phénomène en réalisant une série d'expériences à l'intérieur de cette hystérésis que nous confronterons à un modèle.

La troisième partie traitera de l'étude réalisée sur une famille de composés dinucléaires du Fe(II). Comme nous l'avons souligné auparavant, cela constitue une première étape vers l'augmentation de la taille des molécules et l'obtention de clusters bistables. Il est donc important de comprendre ce qu'il se passe au sein de telles molécules. Nous présenterons également les stratégies actuellement développées ainsi que les premiers essais réalisés afin d'obtenir des systèmes trinucéaires, combinant transition de spin et interaction magnétique.

Enfin, nous conclurons ce manuscrit en dégageant les principales informations de ce travail. Puis nous proposerons un certain nombre de perspectives.

REFERENCES

- [1] ARAGO 26, *Nanocomposants et nanomachines*, Masson, Paris, **2001**.
- [2] G.E. Moore, *IEEE Inter. Conv. Record*. **1995**, 44.
- [3] ARAGO 7, *Electronique moléculaire*, Masson, Paris, Milan, Barcelone, Mexico, **1988**.
- [4] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718.
- [5] a) H. Soyer, C. Mingotaud, M.-L. Boillot, P. Delhaes, *Langmuir*, **1998**, 14, 5890; b) J.-F. Létard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaès, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3020.
- [6] S. Decurtins, P. Gütllich, C.P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1.
- [7] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4432.

PARTIE I :

**GENERALITES SUR LES TRANSITIONS
DE SPIN THERMO- ET
PHOTO-INDUITES DU FE(II)**

I.1- UN PEU D'HISTOIRE	11
I.2- TRANSITION DE SPIN INDUITE PAR EFFET LIESST	27
I.3- EN RESUME	37
I.4- REFERENCES	39

I.1 – UN PEU D’HISTOIRE

I.1.1- Les premiers pas

La notion de transition de spin a été introduite après un certain nombre d'expériences qui sont apparues, dans un premier temps, comme surprenantes. C'est en 1931 que Cambi met en évidence pour la première fois un comportement magnétique "anormal" lors de son étude d'une série de composés du Fe(III) à base de ligand dithiocarbamate [1]. Par la suite, en 1956, la notion d'équilibre de spin est évoquée pour la première fois dans un composé de ferrihémoglobine hydroxyde [2]. Mais ce n'est qu'en 1959 que l'équilibre de spin de certains complexes tétra-coordinés du Ni(II) est justifié par la faiblesse de l'écart énergétique entre les niveaux singulet et triplet [3]. Balhausen et Liehr prédisent même que cette conversion de spin est susceptible d'être induite par la température par peuplement de Boltzmann de l'état triplet. Cette conversion thermique est vérifiée en 1961 sur un composé à base de cobalt, le $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]\text{I}_2$, par un suivi du moment magnétique en fonction de la température [4]. En 1964, Baker et Bobonich mettent en évidence la première transition de spin de l'ion Fe(II) à l'état solide sur le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [5]. Cette même année, la notion de croisement de spin (spin-crossover) est introduite par Ewald et coll. [6]. Les auteurs proposent un changement d'état de spin lorsque l'énergie du champ de ligand est de grandeur comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons dans les orbitales d.

De nos jours, cette vision n'a pratiquement pas évolué. De nombreux articles et revues ont été consacrés au phénomène de transition de spin. Il est connu pour les ions Fe(III) [1,7], Cr(II) [8], Mn(II) [9], Co(II) [4,10], Mn(III) [11] et Co(III) [12], sans oublier l'ion Fe(II) qui est, sans aucun doute, le plus largement étudié et décrit, et sur lequel nous allons focaliser notre étude.

I.1.2- Quelques explications

Regardons plus en détail la théorie du champ de ligand qui permet d'expliquer ce phénomène. L'ion libre Fe(II) a une configuration électronique d^6 . Placé dans un environnement de symétrie octaédrique (O_h), la dégénérescence de ses cinq orbitales d est levée pour former deux niveaux : celui de plus basse énergie (t_{2g}) regroupant trois orbitales et celui de plus haute énergie (e_g) regroupant les deux autres orbitales. L'écart entre ces deux niveaux est déterminé par la force du champ de ligand. Les six électrons peuvent alors se répartir de deux façons différentes (Figure I.1). Dans le cas d'un champ fort, les six électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} et la résultante du spin électronique est alors nulle (état diamagnétique). La répulsion électronique liée à la présence de deux électrons dans la même orbitale est alors inférieure à

l'énergie de séparation des orbitales t_{2g} et e_g . La règle de Hund n'est pas respectée, c'est le cas de l'état bas-spin (BS, $^1A_{1g}$). Dans une configuration de champ faible, les électrons occupent les orbitales d suivant la règle de Hund. Il y a donc quatre électrons célibataires, le spin électronique résultant est donc $S = 2$ (état paramagnétique). C'est l'état haut-spin (HS, $^5T_{2g}$). Dans ce cas, les orbitales e_g antiliantes sont occupées, entraînant ainsi un allongement de la distance Fe - Ligand par rapport à l'état BS. La transition de spin s'accompagne donc d'une variation de volume.

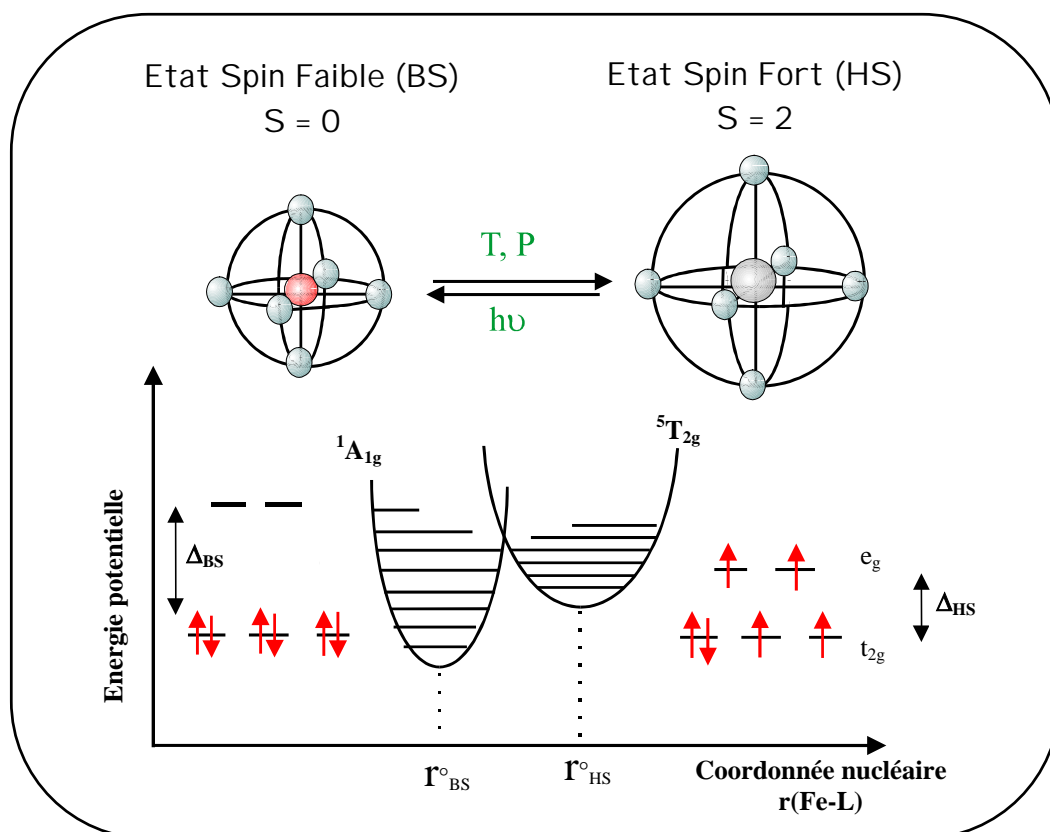


Figure I.1 : Représentation des deux états de spin de l'ion Fe(II).

L'observation d'une transition de spin (TS) n'est possible que si le champ de ligand est intermédiaire entre un champ fort et un champ faible. Une telle zone intermédiaire est, en réalité, très étroite [13]. Ceci explique le petit nombre de composés à transition de spin en comparaison de l'ensemble des complexes de coordination existants qui sont soit diamagnétiques soit paramagnétiques (avec ou sans interactions d'échange). Par ailleurs, ce domaine énergétique étroit permet de comprendre qu'une faible modification de la nature du composé (modification chimique du ligand, de l'anion ou du solvant [14,15]) peut dans certains cas entraîner une modification importante du comportement magnétique. De nos jours, toute prédiction d'une TS avant synthèse s'avère encore quasiment impossible. La chimie des composés à transition de spin est un domaine délicat et subtil.

I.1.3- Un domaine de recherche en pleine expansion

Différentes perturbations extérieures sont connues, aujourd'hui, pour influencer l'état de spin d'un ion métallique, telle qu'une modification de la température (T), de la pression (P), du champ magnétique (H) et/ou de la lumière (hv). Notons que, par abus de langage, la communauté scientifique parle de TS induite par la température, la pression, le champ magnétique ou la lumière. Cela sous-entend en réalité que la TS est induite par une *variation d'intensité* de ces paramètres physiques.

I.1.3.1- Transition de spin induite par la température

La température est historiquement le premier et le plus usité des moyens d'induire une TS [1-12]. Elle sert le plus souvent de référence pour les autres moyens d'induction de la TS comme nous le verrons par la suite.

A l'échelle moléculaire, ce sont Ewald et coll. [6] qui ont introduit la notion de population thermique de type Boltzmann des états de spin. Ces auteurs ont calculé les courbes d'évolution énergétique des différents niveaux électroniques en fonction de la distance métal-ligand.

A l'échelle macroscopique, la situation est différente. La transition de spin est décrite selon les lois de la thermodynamique. Le changement d'état de spin correspond à un équilibre physique entre deux espèces BS et HS régi par la variation d'enthalpie libre ΔG (équation I.1), où ΔH et ΔS sont les variations d'enthalpie et d'entropie.

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

La variation de ΔH peut être, en première approximation, directement reliée à la contribution électronique, ΔH_{el} [16]. Elle est positive lors du passage BS \rightarrow HS. Quant à la variation d'entropie, elle se décompose en une part électronique, ΔS_{el} , et une part vibrationnelle, ΔS_{vib} (pour plus de détails voir l'encadré I.1). Ces deux contributions, ΔS_{vib} et ΔS_{el} , sont positives lors du passage BS \rightarrow HS. Comme ΔH et ΔS sont du même signe, il existe une température d'équilibre $T_{1/2}$ où les enthalpies libres des phases BS et HS sont égales, c'est-à-dire $\Delta G = 0$, définissant $T_{1/2} = \Delta H/\Delta S$. A cette température $T_{1/2}$, il y a autant de molécules BS que de molécules HS.

En-dessous de $T_{1/2}$, ΔH est supérieur à $T\Delta S$ ($\Delta G > 0$, le facteur enthalpique domine) et l'état BS est le plus stable. A l'opposé, au-dessus de $T_{1/2}$, ΔH est inférieur à $T\Delta S$ ($\Delta G < 0$, le facteur entropique domine) et l'état HS est le plus stable. L'accroissement de la température favorise l'état HS en raison d'un gain d'entropie lors du passage de l'état BS à l'état HS. La TS thermo-induite est donc un processus moléculaire gouverné par l'entropie [17].

Encadré I.1 : La thermodynamique de la conversion de spin

- La variation d'enthalpie, ΔH , est décomposée en plusieurs contributions électroniques : $\Delta H = H_{HS} - H_{BS} = \Delta H_{el} + \Delta H_{vib}(intra) + \Delta H_{vib}(inter)$. La contribution électronique ΔH_{el} a été estimée à 1000 cm^{-1} environ, la contribution vibrationnelle intramoléculaire $\Delta H_{vib}(intra)$ à 100 cm^{-1} et la contribution vibrationnelle intermoléculaire à 10 cm^{-1} [16]. Ainsi en première approximation, la variation d'enthalpie peut être directement reliée à la contribution électronique ΔH_{el} .

- La variation d'entropie est décomposée en deux contributions, d'une part électronique (ΔS_{el}) et d'autre part vibrationnelle (ΔS_{vib}).

La variation d'entropie d'origine électronique (ΔS_{el}) est la somme des contributions tenant compte, respectivement, des changements de spin (ΔS_{el}^{spin}) et de moment orbital (ΔS_{el}^{orb}). Ces deux contributions s'expriment simplement par le rapport des dégénérescences des états respectifs : $\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{spin} + \Delta S_{el}^{orb}$ avec $\Delta S_{el}^{spin} = R [\ln\{(2S+1)_{HS}/(2S+1)_{BS}\}]$ et $\Delta S_{el}^{orb} = R [\ln\{(2L+1)_{HS}/(2L+1)_{BS}\}]$ où $2L+1$ peut prendre les valeurs 1, 2, 3 respectivement pour les termes A et B, E ou T. La transition $BS \rightarrow HS$ (état singulet $^1A_{1g} \rightarrow$ état quintuplet $^5T_{2g}$) implique donc :

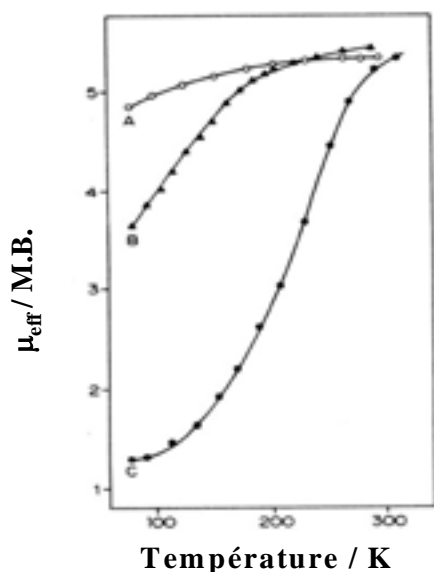
$$\Delta S_{el}^{spin} = R \ln 5 = 13,38 \text{ J.K.mol}^{-1} \text{ et } \Delta S_{el}^{orb} = R \ln 3 = 9,13 \text{ J.K.mol}^{-1}$$

En symétrie octaédrique parfaite, on doit tenir compte des deux contributions. Mais dans la plupart des cas, la symétrie autour du Fe(II) est beaucoup plus basse [16], la dégénérescence orbitale est alors levée et ΔS_{el}^{orb} est négligée, soit :

$$\Delta S_{el} \approx \Delta S_{el}^{spin} = 13,38 \text{ J.K.mol}^{-1} > 0$$

Considérons maintenant la variation d'entropie d'origine vibrationnelle (ΔS_{vib}). Elle est la somme de deux contributions tenant compte respectivement des changements de vibrations intramoléculaires (ΔS_{vib}^{intra}) et des vibrations de réseau ($\Delta S_{vib}^{rés}$). De nombreuses études calorimétriques ont été réalisées sur des complexes du Fe(II) et ont révélé des variations d'entropie de 48 à $86 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [15]. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles attendues pour un changement d'état de spin seul ($\Delta S_{el} = 13,38 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). En 1974, Sorai et Seki ont montré le rôle prépondérant de l'entropie de vibration par des études calorimétriques et de spectroscopie infrarouge des composés $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$ (avec $X = \text{S}, \text{Se}$) [17]. Environ 50 % de l'entropie vibrationnelle a été attribuée aux vibrations d'élongation Fe–ligand et aux vibrations de déformation N–Fe–N. En revanche, la contribution des vibrations de réseau ($\Delta S_{vib}^{rés}$) a été considérée comme négligeable [17].

Jusqu'en 1964, les TS de l'ion Fe(II) observées en phases liquide et solide étaient



graduelles, comme l'illustre l'exemple plus récent de la figure I.2. On parlait alors de conversion de spin. Dans certains cas, la conversion était incomplète : il restait un résidu HS à basse température ou BS à haute température (figure I.2). Ceci était très bien compris à l'aide de la théorie d'Ewald tenant compte d'une population thermique des états de spin [6].

Figure I.2 : Variation du moment effectif, μ_{eff} , en fonction de la température de A : $[Fe(L)_3](NO_3)_2.H_2O$; B : $[Fe(L)_3]Br_2$; C : $[Fe(L)_3](ClO_4)_2$ avec L = pyben (2-(2'-pyridyl)benzimidazole))[14b].

C'est en 1964 que la première TS abrupte est décrite en phase solide. Les auteurs observent pour le composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ une variation extrêmement rapide et abrupte du moment magnétique en fonction de la température [5] (figure I.3). En 1967, König et Madeja [18] confirme la présence d'une TS thermique dans ce composé. Cette TS thermique, à cette époque, était problématique car elle n'était pas modélisable par un peuplement de type Boltzmann. Au fil des années, divers modèles ont été développés afin de rendre compte d'un tel comportement (cf partie I.4).

En 1976, König et Ritter rapportent le premier effet d'hystérésis pour un composé à TS, $[Fe(4,7-(CH_3)_2-phen)_2(NCS)_2]$ [19] (figure I.4). Aujourd'hui, de nombreux composés sont connus pour présenter des hystérésis allant de 2-3 K à 90 K de largeur [20]. Les hystérésis supérieures à 50 K sont souvent "apparentes". Elles correspondent à un départ de solvant (souvent H₂O) au cours du premier cycle de température [21,22].

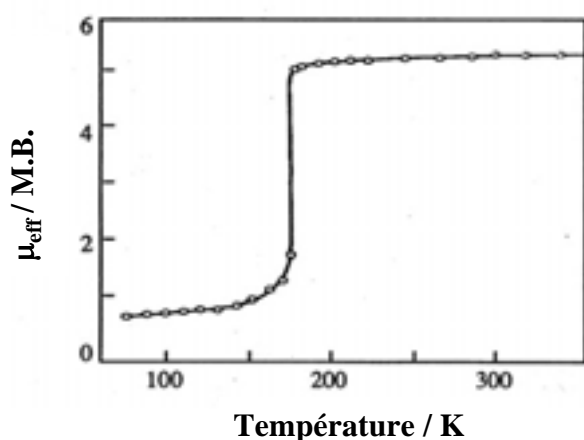


Figure I.3 : Variation du moment magnétique en fonction de la température pour le composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [5].

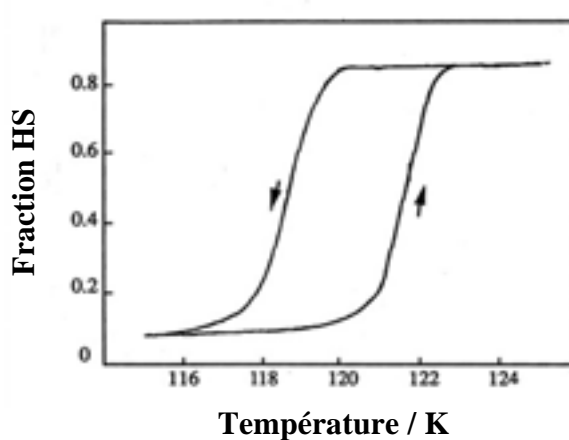
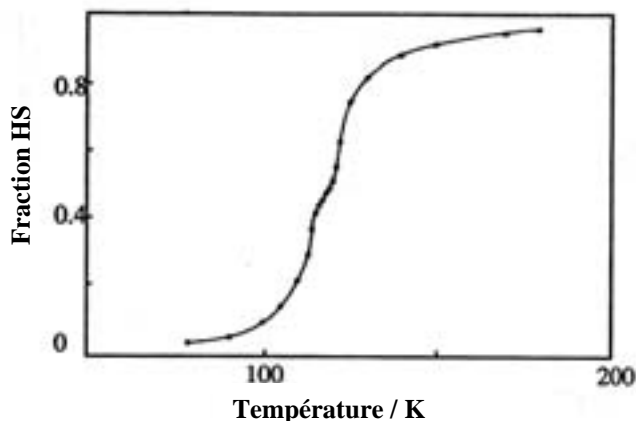


Figure I.4 : Evolution de la fraction molaire HS en fonction de la température pour le composé $[Fe(4,7-(CH_3)_2-phen)_2(NCS)_2]$ [19].

Enfin, signalons que la première transition de spin en deux étapes est observée en 1982 [23]. L'étude du composé $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ révèle la présence d'un plateau intermédiaire à demi-transition (figure I.5). Dans certains cas, la largeur de ce plateau peut atteindre 40 K [24] et



chaque étape peut se faire avec hystérésis [24]. Un tel comportement a été observé dans des systèmes mononucléaires, mais également dinucléaires [25].

Figure I.5 : Variation de la fraction molaire HS en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ [23].

I.1.3.2- Transition de spin induite par la pression

En principe, induire une TS par la pression est simple : appliquer une pression favorise l'état de moindre volume. L'état HS ayant un volume plus grand que celui de l'état BS (cf I.1.2), on peut induire la transition $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$, ou tout au moins stabiliser l'état BS, en appliquant la pression. En pratique des pressions de quelques kbar sont nécessaires (généralement inférieures à 12 kbar) et suppose l'utilisation d'appareils fins permettant de coupler *in situ* pression et détection d'une TS. Un des pionniers en la matière est Drickamer dont les premiers travaux remontent à 1971 [26, 27].

Plusieurs situations ont été rapportées dans la littérature [26-32]. Des expériences ont été réalisées sur des composés présentant ou non une TS thermique. Dans le cas où le composé présente une transition de spin thermique, la situation la plus fréquente consiste à appliquer la pression et à regarder l'évolution de la TS thermique. La figure I.6 rapporte une telle expérience. Plus la pression est importante plus l'état BS est favorisé. La transition de spin thermique est déplacée vers les hautes températures. Dans le cas de composés HS sur tout l'intervalle de température, il a été rapporté une stabilisation de l'état BS [26-28].

La plupart de ces comportements sont réversibles. Après application de la pression, le retour à la pression ambiante permet de retrouver les propriétés de TS initiales. Toutefois, certains composés, et pour des raisons encore mal comprises, présentent des comportements irréversibles [29].

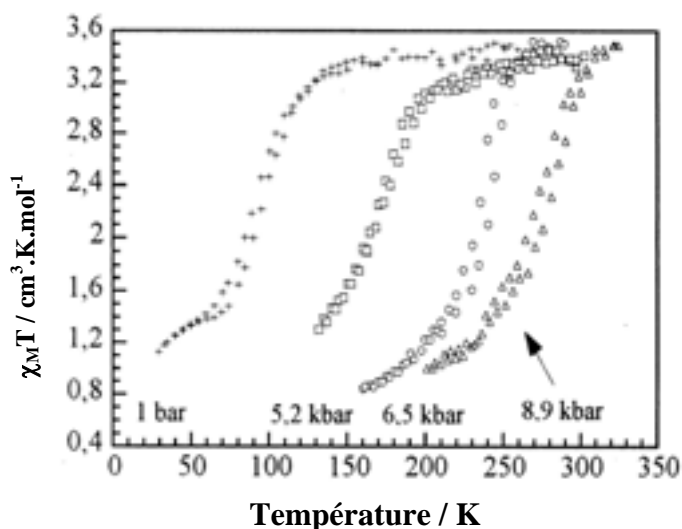


Figure I.6 : Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température à différentes pressions, du composé $[Fe(hyetrz)_3](3\text{-nitrophényl sulfonate})_2$ [30].

Il doit être noté toutefois que cette stabilisation de l'état BS par la pression n'est pas générale. Expérimentalement, il a été montré que la pression pouvait induire le passage BS \rightarrow HS [27,28,31] en raison d'une variation de l'intensité de la liaison π sous pression [27], ou d'un changement de phase cristallographique [31]. Cet effet reste cependant marginal car peu d'exemples ont été publiés.

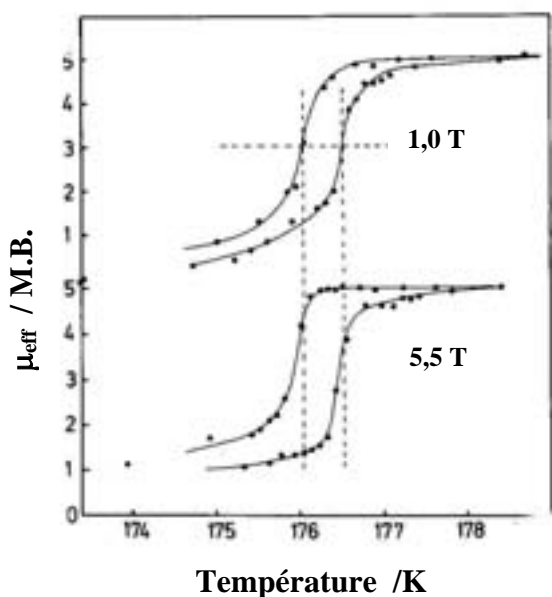
Cette dernière notion de changement de phase cristallographique sous pression est importante. A notre connaissance, aucune structure cristallographique de composés à TS sous pression avec changement de phase cristallographique n'a été rapportée. Il existe d'ailleurs peu de structures de l'état BS piezo-induit [33]. De tels changements de phases cristallographiques sont pourtant suspectés comme l'attestent les comportements marginaux d'irréversibilité ou de stabilisation de l'état HS.

I.1.3.3- Transition de spin induite par le champ magnétique

De même que pour la pression, le principe de l'influence d'un champ magnétique est simple : favoriser l'état le plus magnétique. Une TS est une transition entre deux états magnétiques différents : diamagnétique et paramagnétique dans le cas du Fe(II). L'application d'un champ magnétique doit donc favoriser l'état HS, état le plus magnétique.

En 1982, Sasaki et Kambara [34] ont réalisé une étude théorique sur la perturbation engendrée par un champ magnétique statique fort (100 Tesla). Cette théorie, basée sur un effet Jahn-Teller coopératif, n'a pas été confirmée par des expériences, mais reste la première à faire référence à l'action d'un champ magnétique.

En 1983, Spiering et ses collaborateurs [35] réalisent des expériences en champ statique (5,5 Tesla) sur un composé de référence, le $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, montrant ainsi un déplacement



vers les basses températures de 0,11 K (figure I.7). Ils modélisent ce comportement et estiment ce déplacement en température à 0,1 K. Celui-ci est bien sûr fonction de l'intensité du champ appliqué. Enfin, en 1991, Lejay et coll. appliquent un champ de 22 T sur un composé du Co(III) et observent un déplacement de 0,6 K [36].

Figure I.7 : Influence d'un champ magnétique statique sur la transition de spin thermique du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [35].

Récemment, 32 T ont été appliqués sur le $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, à l'aide d'un champ magnétique pulsé [37]. En se plaçant au pied de la TS du composé, l'application d'un pulse a permis d'accroître la proportion d'état HS. Ce phénomène a été observé tout au long de la branche ascendante, BS \rightarrow HS (figure I.8). Un modèle basé sur le champ moyen a été proposé [37].

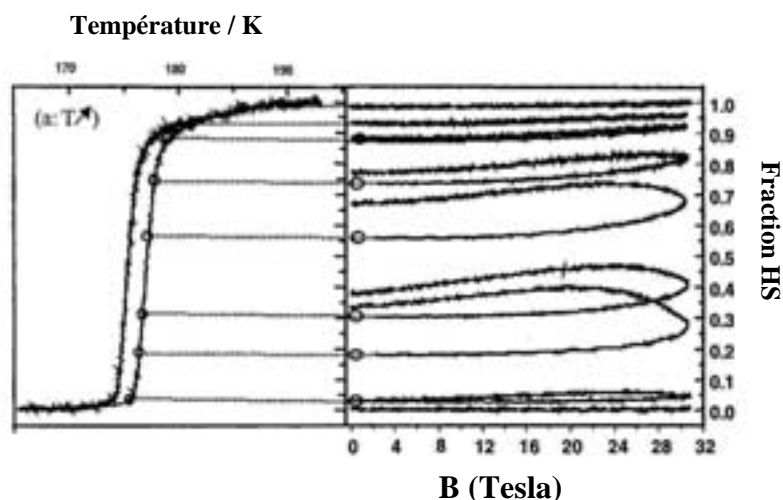


Figure I.8 : Influence d'un champ magnétique pulsé sur la transition de spin thermique du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [37].

I.1.3.4- Transition de spin induite par la lumière

L'action de la lumière est plus complexe que celle des autres paramètres physiques. Les deux principaux moyens d'induire la TS sont d'agir soit sur le ligand (LD-LISC), soit directement sur le métal (LIESST), à l'aide de rayonnements UV et visible. Notons également l'effet SOXIESST [38] (Soft X-ray Induced Excited Spin-State Trapping) qui permet d'agir sur le métal

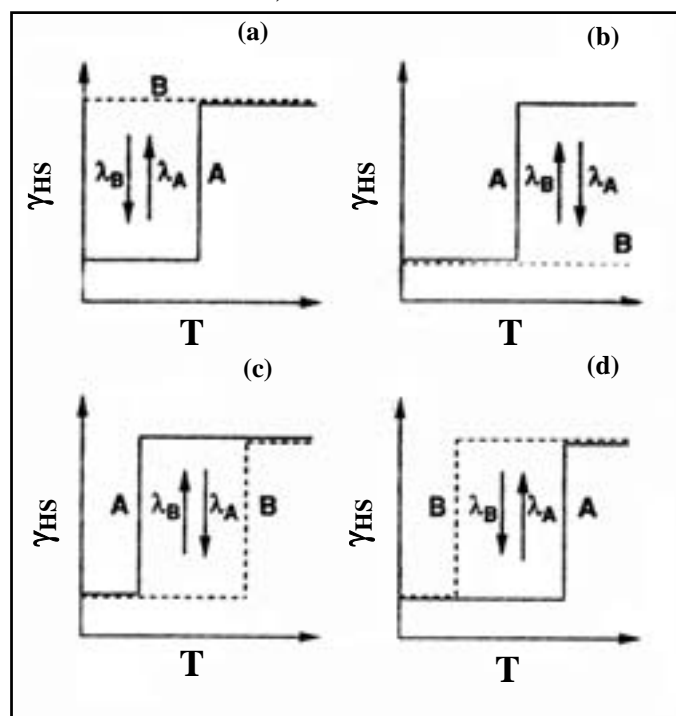
pour passer de l'état BS à l'état HS par un rayonnement X "doux", d'énergie supérieure à celle d'une lampe standard (710 eV contre ~2-3eV pour les lampes UV-Visible). Enfin, l'effet NIESST (Nuclear Decay-Induced Excited Spin-State Trapping) est analogue à l'effet LIESST, mais la source lumineuse excitatrice est ici "interne". Cette source provient de la désintégration radioactive d'atomes de ^{57}Co présents dans le matériau, en ^{57}Fe [39].

a) *L'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change)*

La découverte du LD-LISC est attribuée à Zarembowitch [40]. Le principe de ce processus est basé sur une perturbation photochimique du ligand qui modifie le champ de ligand [41]. Rappelons tout d'abord le principe de ce processus de façon générale.

Notons respectivement, A et B, les situations correspondantes aux états avant et après perturbation photochimique du ligand. La condition requise pour qu'un composé présente l'effet LD-LISC est que les comportements magnétiques de A et de B soient différents. La Figure I.9 décrit ces différentes situations. Dans le cas où A (ou B) est seul à présenter une TS, la photoconversion induit directement une modification de la réponse magnétique (Figures I.9a et I.9b). Dans le cas où A et B présentent des TS (figures I.9c et I.9d), suivant la différence des températures $T_{1/2}$, il existe une zone de température pour laquelle la modification du ligand permet le stockage d'information photomagnétique.

Bien entendu, les situations idéales en vue d'application en adressage optique sont - soit



d'obtenir des modifications A → B et B → A à deux longueurs d'onde différentes - soit que l'une des commutations s'effectue par voie photochimique et l'autre par voie thermique. Enfin, le processus doit se produire à température ambiante en phase solide et avec un taux de reproductibilité quasi-infini.

Figure 1.9 : Schéma du LD-LISC [42b].

Les premières expériences rapportées sur l'effet LD-LISC ont été réalisées à partir du composé $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$ (avec stpy = 4-styrylpyridine). La modification photochimique

utilisée est l'isomérisation *cis-trans* du ligand [42]. Le composé $[\text{Fe}(\textit{trans}\text{-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ présente une transition de spin centrée autour de 108 K alors que le composé $[\text{Fe}(\textit{cis}\text{-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ reste HS sur toute la gamme de température (10-300 K). Cette différence de propriété magnétique a été attribuée à un plus fort champ de ligand dans le cas du ligand *trans* que du ligand *cis*. Depuis cette expérience, divers travaux ont été réalisés afin d'accroître la température de photocommutation. Finalement, en 1999 Boillot et coll. rapportent le premier effet LD-LISC à température ambiante [43].

Le LD-LISC offre de nombreuses potentialités en terme de stockage d'information à température ambiante. Divers travaux récents de mise en forme sont à signaler [44-45]. Par ailleurs, l'effet LD-LISC peut être adaptable à divers ions métalliques comme récemment rapporté pour un dérivé du Fe(III) [46]. Enfin, il est signalé dans la littérature, divers travaux ayant pour but d'induire l'effet LD-LISC par modification structurale du ligand telles que la cyclisation de diaryléthène [47] ou la dimérisation d'anthracène [48].

b) L'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping)

Le principe de ce processus photochimique consiste à agir sur les bandes d'absorption du centre métallique par irradiation lumineuse. Nous développerons cet effet dans la partie I.2 car il est un élément essentiel de ce travail et nécessite de plus amples détails.

I.1.4- Rôle des interactions intermoléculaires

Lorsque l'on travaille en phase solide, le réseau cristallin et les interactions entre les molécules du réseau jouent un rôle important sur les propriétés macroscopiques du système. De nombreux modèles ont ainsi vu le jour dans le but de déterminer l'origine de ces interactions et permettre ainsi de les quantifier. Les deux principales approches sont l'approche moléculaire [49-59] et l'approche macroscopique [27,60-66]. Dans le cas des modèles dits "moléculaires", les interactions entre molécules perturbent le système moléculaire de base et la thermodynamique statistique permet de corrélérer les paramètres microscopiques avec les expériences (encadré I.2). Les modèles dits "macroscopiques" utilisent, les lois de la thermodynamique classique (équations phénoménologiques et/ou théorie des mélanges) et ne tiennent pas compte de la structure intrinsèque de la molécule.

I.1.4.1- Approche moléculaire

Le premier modèle historiquement publié introduisant la notion d'interaction intermoléculaire est celui de Wajnflasz en 1970 [49]. L'approche moléculaire de ce modèle

présente chaque centre métallique par un système à quatre niveaux (deux états de spin et deux rayons ioniques). L'interaction est introduite à l'aide d'un hamiltonien d'Ising (encadré I.2) et la résolution du problème est faite dans l'approximation du champ moyen (encadré I.2). La limite principale de ce modèle concerne l'interaction entre l'état de spin et le rayon ionique de l'autre état de spin qui n'est pas totalement justifiée. Cependant, ce modèle reste le premier à prédire des transitions de spin discontinues pour un paramètre d'interaction J supérieur à $k_B T_{1/2}$, où $T_{1/2}$ est la température de transition de spin thermique. L'approche de l'hamiltonien d'Ising traité dans une approximation de champ moyen restera la plus couramment employée à quelques exceptions près (étude des vibrations [50], étude du couplage Jahn-Teller [52]). L'objectif principal d'une telle approche est la détermination la fonction de partition Z (encadré I.2) qui permet de remonter aux données macroscopiques.

I.1.4.2- Approche macroscopique

Le principal modèle macroscopique rendant compte des interactions intermoléculaires est celui de Slichter et Drickamer développé en 1972 [27]. Ce modèle sert de base pour bon nombre de modèles macroscopiques qui tentent de spécifier l'origine de l'interaction (couplage électron-phonon, énergie élastique). Il est basé sur la théorie des solutions régulières en supposant une répartition aléatoire des molécules dans le matériau. L'état de spin de chacune des molécules est indépendant de celui des molécules voisines. Les auteurs prévoient, suivant la valeur du terme d'interaction Γ , des transitions de spin discontinues mais également la présence d'une hystérésis (encadré I.3). Cette prévision sera confirmée expérimentalement, comme on l'a vu précédemment, en 1976 [19].

L'explication la plus convaincante de l'origine de la coopérativité est celle proposée par Onishi et Sugano en 1981 [60] et Spiering et coll. [61]. Les auteurs considèrent les ions susceptibles de transiter comme des sphères dures insérées dans un milieu élastique. En effet, nous avons vu que la transition de spin s'accompagnait d'un changement de volume. Ce changement va induire un champ de contrainte qui va se propager à l'ensemble du réseau *via* son élasticité. Le dialogue entre les molécules s'effectue au travers de cette "interaction de déformation".

Pour traiter le problème, les auteurs ont considéré, les molécules comme des sphères dures (donc isotropes). Ces sphères étaient traitées comme des défauts ponctuels s'incluant difficilement dans le réseau en raison du changement de volume au cours de la transition de spin. Le terme d'interaction de l'équation I.4 s'écrit alors comme un développement en puissance de γ_{HS} : $\Delta\gamma_{HS} - \Gamma\gamma_{HS}^2$. Par la suite, le modèle de Spiering a traité les systèmes dilués, avec x le taux de molécules susceptibles de transiter. Dans cette approche, il est utilisé un réseau de référence (constitué le plus souvent de zinc) ne subissant pas de transition de spin. Les termes d'interactions s'écrivent alors :

Encadré I.2 : Approche moléculaire de la transition de spin

Dans cette approche, on considère une assemblée de N molécules réparties dans un réseau cristallin. L'hamiltonien du système est constitué de la somme des hamiltoniens des molécules isolées (partie nucléaire et électronique). A celui-ci on ajoute les perturbations dues au champ de ligand (Δ) et aux interactions intermoléculaires (J) (équation I.2) :

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\Delta}{2} \hat{\sigma}_i - \sum_{i,j} J \hat{\sigma}_i \cdot \hat{\sigma}_j \quad \text{éq. I.2}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}$ Champ de ligand	$\underbrace{\hspace{10em}}$ Interactions intermoléculaires (hamiltonien d'Ising)
--	--

Le système est alors considéré comme étant à deux niveaux , $\sigma = +1$ ou -1 . Ces niveaux représentent le plus fréquemment les deux états de spin du système (+1 représente l'état HS et -1 l'état BS, par exemple) dont les interactions sont symbolisées par l'hamiltonien d'Ising.

Pour résoudre ce système, on utilise généralement l'approximation du champ moyen. Celui-ci remplace toutes les interactions subies par une molécule dans le solide par un champ unique, le champ moléculaire ou champ moyen. Au niveau de l'hamiltonien, le terme d'interaction n'affecte qu'un seul spin, l'autre étant dans un état moyen. L'hamiltonien global se décompose alors comme une somme d'hamiltoniens moléculaires. Les valeurs propres de ce système sont les niveaux d'énergie. La thermodynamique statistique permet de calculer la fonction de partition Z qui rend compte du taux d'occupation de ces niveaux d'énergie en fonction de la température. Cette fonction Z va nous permettre de passer à l'échelle macroscopique par le calcul de l'énergie libre F (équation I.3) :

$$F = -k_B T \ln Z \quad \text{éq. I.3}$$

A pression et volume constants, ΔF est équivalent à ΔG utilisé dans les modèles macroscopiques (encadré I.3). On peut ainsi faire le lien entre le microscopique et le macroscopique.

Encadré I.3: Modèle thermodynamique de la transition de spin

Le modèle de Slichter et Drickamer suppose une répartition aléatoire des molécules dans le solide. Si l'on définit, γ_{BS} et γ_{HS} , les fractions molaires associées, respectivement, aux états BS et HS, l'enthalpie libre d'une assemblée d'ions Fe(II) en interaction s'exprime alors suivant l'équation I.4 :

$$G = \gamma_{BS}G_{BS} + \gamma_{HS}G_{HS} - TS_{\text{mix}} + \Gamma\gamma_{HS}(1 - \gamma_{HS}) \quad \text{éq. I.4}$$

Avec Γ le terme d'interaction intermoléculaire et S_{mix} l'entropie de mélange ($= -R[\gamma_{BS}\ln(\gamma_{BS}) + \gamma_{HS}\ln(\gamma_{HS})]$) dans le cas d'une solution idéale de molécules BS et HS. Si l'on prend G_{BS} comme origine des énergies ($G_{BS} = 0$) et $\Delta G = G_{HS} = \Delta H - T \Delta S$, il en découle que :

$$G = \gamma_{HS}\Delta H + \Gamma\gamma_{HS}(1 - \gamma_{HS}) - RT[(1 - \gamma_{HS})\ln(1 - \gamma_{HS}) + \gamma_{HS}\ln(\gamma_{HS}) + \gamma_{HS}\Delta S / R]$$

La condition d'équilibre du système, $(\partial G/\partial \gamma_{HS})_{T,P} = 0$, permet d'exprimer la température en fonction de la fraction molaire HS (équation I.5). Cette équation n'a pas de sens physique mais permet par construction d'obtenir l'évolution de la fraction HS en fonction de T :

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

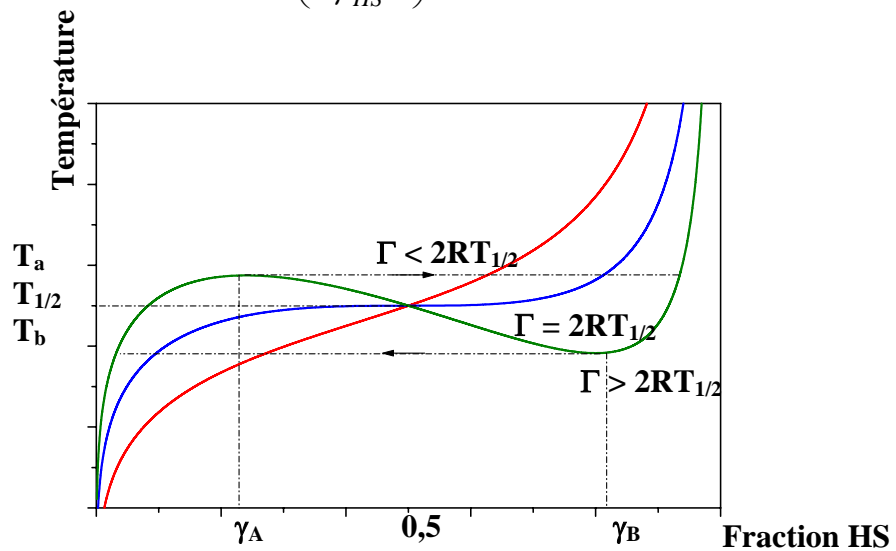


Figure I.10: Variation de la température en fonction de la fraction molaire HS. $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1} (< 2RT_{1/2})$, $\Gamma = 208,5 \text{ cm}^{-1} (= 2RT_{1/2})$ et $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1} (> 2RT_{1/2})$ [68].

$$\Gamma = x \frac{1}{2} B \frac{\gamma_0 - 1}{\gamma_0} \cdot \frac{(V_{HS} - V_{BS})^2}{V_c} \quad \text{éq. I.6}$$

$$\Delta = 2\Gamma \frac{V_M - V_{BS}}{V_{HS} - V_{BS}}$$

B représente le module de compressibilité isotherme du matériau et rend compte de ses capacités à se déformer. γ_0 (constante d'Eshelby) est fonction des coefficients de poisson permettant de quantifier les déformations du réseau. V_c est le volume par molécule (volume de la maille divisé par le nombre de molécules dans la maille). V_M est le volume de l'ion métallique de dilution.

Lorsque l'élément de dilution est le zinc(II), le rayon ionique est très proche de celui du Fe(II) dans l'état HS et le rapport Δ/Γ est égal à 2. Si l'élément de dilution est le nickel(II), le rayon ionique est intermédiaire entre celui du Fe(II) HS et du Fe(II) BS et le rapport Δ/Γ est égal à 1. Par la suite, Spiering améliorera le modèle en remplaçant les sphères dures isotropes par des molécules capables de changer de forme au cours de la transition de spin.

Sur la base d'un tel modèle, différentes remarques peuvent être formulées. La première remarque concerne l'élément de dilution servant de réseau de référence. La base de ce modèle est l'élasticité, c'est-à-dire la réponse à une contrainte extérieure, notamment la pression. Dans le cas des composés à transition de spin, cette contrainte est interne au système puisque la variation de pression est induite par le changement de volume à la transition. Or, comme nous l'avons vu, la pression favorise l'état BS. Cette pression interne dépend du réseau de référence. Plus l'ion métallique formant le réseau d'accueil aura un petit volume, plus la pression interne sera importante et favorisera l'état BS. La dilution permet ainsi d'induire une certaine "pression chimique" à l'intérieur même du composé.

La seconde remarque concerne le terme de coopérativité. L'équation I.6 montre que plus la différence de volume entre l'état HS et l'état BS sera grande, plus la coopérativité sera importante. A l'inverse, plus le milieu est compressible (B grand), plus la coopérativité sera faible. Cette notion nous amène à discuter de la présence et de l'origine de l'hystérésis.

Lors de la transition de spin, le passage de l'état HS à l'état BS s'accompagne d'une régularisation de l'octaèdre de coordination. La modification de symétrie autour du Fe(II) peut - soit rester locale, c'est-à-dire dans l'environnement immédiat de l'ion et n'engendrer aucune modification notable de l'agencement moléculaire et on observe alors des transitions de spin abruptes avec parfois des hystérésis de largeur inférieure à 10 K; - soit se propager à l'ensemble du réseau. Dans ce cas, un réagencement moléculaire peut se produire, accompagné d'un changement de phase cristallographique. Il est en effet intéressant de noter que l'ensemble des études cristallographiques des composés à large hystérésis (plus de 10 K), confirme la présence d'un changement de phase cristallographique avec modification du groupe d'espace.

La dernière remarque enfin, concerne la dépendance en température du terme de coopérativité. Dans ce modèle Δ et Γ dépendent du module de compressibilité qui dépend lui-même de la température. Toutefois, bien souvent, la coopérativité de la transition de spin thermique est directement reliée à celle observée au cours du photomagnétisme à basse température. L'étude structurale récente du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ a permis de montrer que les interactions intermoléculaires (et donc la coopérativité) étaient différentes au cours de la transition thermique observée à haute température et la transition photo-induite enregistrée à basse température [64].

I.1.4.3- Interactions à longue et courte portées et hystérésis

Dans le cas des deux modèles dits moléculaire et macroscopique, l'approximation de champ moyen (équivalente à une répartition aléatoire des molécules) joue un rôle important. Cette approximation implique la présence d'interactions entre molécules à longue portée sur l'ensemble du réseau. Toutefois, dans certains cas, il a été démontré expérimentalement que la présence d'hystérésis pouvait être liée à l'existence dans le matériau de domaines de molécules dans le même état [17]. Dans ce cas, les interactions ne sont plus uniquement à longues portées, mais peuvent être également à courtes distances. L'approximation du champ moyen surestime la valeur de l'interaction intermoléculaire. La répartition aléatoire des molécules dans le matériau n'est alors plus valable.

Dès 1972, des modèles tenant compte des "domaines de spin" sont apparus [17,65-67]. Sorai et Seki [17] ont ainsi proposé un modèle avec des domaines sans interactions entre eux. Toutefois, la présence d'hystérésis n'a pu être analytiquement décrite. Par la suite, Purcell et Edwards ont amélioré cette approche en introduisant une découpe du matériau en chaînes interagissant entre elles [65]. Cette approche sera reprise en 1999 lors de l'étude de composés monodimensionnels à transition de spin [67].

I.2 – TRANSITION DE SPIN INDUITE PAR EFFET LIESST

I.2.1- Présentation du phénomène

Historiquement, l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) a été décrit en phase solide. Toutefois, un examen attentif de la littérature montre un certain nombre d'études antérieures décrivant des effets photo-induits en phase liquide.

I.2.1.1- En phase liquide

Les premières études remontent à celles de Beattie en 1973. Cet auteur utilise les moyens de la photophysique pour perturber le système en solution et étudier son retour à l'état initial [69]. En réalité, il ne s'agissait pas réellement d'une excitation par irradiation lumineuse dans le domaine spectral du complexe à TS, mais de techniques de chauffage rapide (25 ns) par irradiation LASER [69,70] ou par des variations rapides de pression (qqes ns) par onde acoustique (technique ultrasons) [69,71]. Ces techniques ne perturbaient pas uniquement le complexe à transition de spin, mais l'ensemble de son environnement. Par exemple, la technique de chauffage LASER (LASER-stimulated RAMAN temperature-jump), consistait à irradier dans la bande d'absorption du solvant (1410 nm dans le cas de l'eau ou d'alcools) et ainsi à chauffer la solution de 1 à 5° par pulse de 20 ns. L'équilibre HS ↔ BS s'en voyait modifié et le retour à l'état initial en fonction du temps après photo-perturbation était enregistré à différentes températures initiales. De telles études ont ainsi permis de déterminer la dynamique de l'équilibre HS ↔ BS. La constante d'équilibre thermodynamique K_{eq} a été reliée aux paramètres cinétiques et thermodynamiques du système selon l'équation I.7 où k_{HB} définit la vitesse de passage de l'état HS vers l'état BS et k_{BH} la vitesse du chemin inverse [72].

$$\ln K_{eq}(T) = -\frac{\Delta G}{RT} = \ln \frac{\gamma_{HS}}{\gamma_{BS}} = \ln \frac{k_{BH}}{k_{HB}} \quad \text{éq. I.7}$$

En réalité, McGarvey fût le premier en 1982 à rapporter une expérience attribuable aujourd'hui à l'effet LIESST. Cet auteur a montré qu'une irradiation LASER pulsée dans la bande de transfert de charge métal-ligand (MLCT en anglais) de certains complexes du Fe(II) à transition de spin, induisait la population d'un état HS [73]. Ce phénomène, a été expliqué par un passage intersystème entre la transition électronique MLCT de l'état BS et l'état HS.

I.2.1.2- En phase solide

La première étude en phase solide remonte aux travaux de Decurtins et coll. en 1984. Ces auteurs ont rapporté que l'irradiation à 530 nm de cristaux de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ dans l'état BS à basse température (20 K) permettait la population d'un état excité à durée de vie supérieure à 10^6 s. Par la suite, cet état métastable a été attribué à l'état HS $^5\text{T}_2$ [74]. En 1986, Hauser a démontré que ce processus était réversible (reverse-LIESST ou LIESST inverse) [75]. Ainsi l'état HS piégé par effet LIESST pouvait être converti en état BS par une irradiation dans le proche infra-rouge.

Le mécanisme proposé, illustré sur la figure I.11, fait intervenir deux passages intersystèmes successifs, comme l'avait suggéré McGarvey [73]. L'irradiation dans la bande d'absorption de l'état BS peuple les niveaux excités $^1\text{T}_1$ (ou $^1\text{T}_2$). Le système relaxe alors de manière non radiative vers un état intermédiaire triplet, $^3\text{T}_1$ (ou $^3\text{T}_2$), puis de cet état intermédiaire vers l'état métastable HS, $^5\text{T}_2$. Le retour de l'état HS vers l'état BS peut s'effectuer - soit par relaxation non-radiative $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$, - soit par irradiation dans la bande d'absorption de l'état HS ($^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$). Dans ce dernier cas, le recouvrement spectral entre la transition $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ et les transitions $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1$ et $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_2$ de faibles intensités à 980 et 670 nm, conduit à un taux de conversion de 0,9. L'existence de l'état triplet intermédiaire a été démontré par la conversion directe BS \rightarrow HS à 980 nm [76].

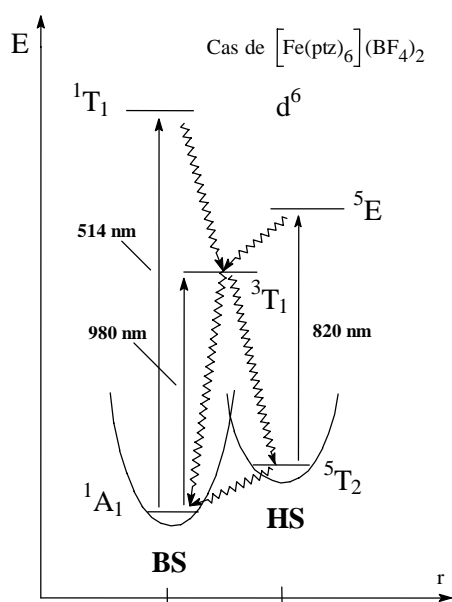


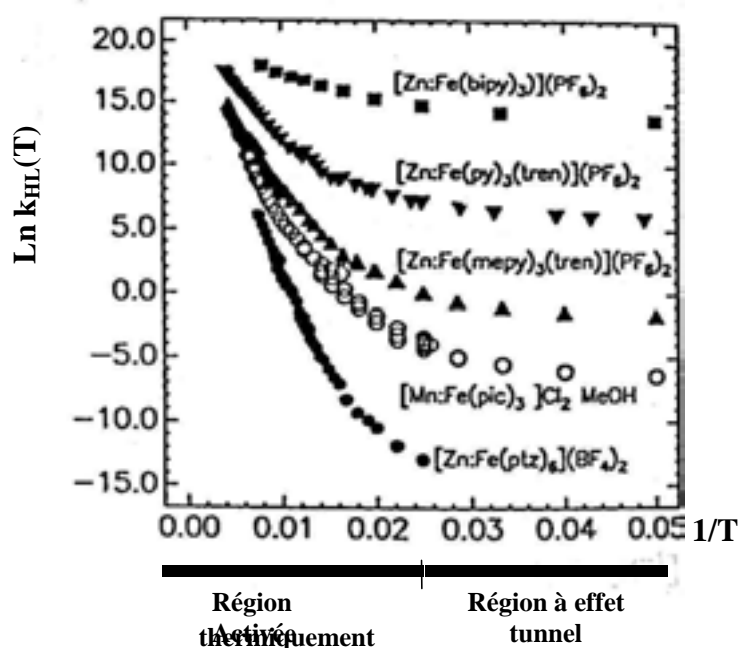
Figure I.11 : Diagramme de Jablonski proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST. Les flèches rectilignes représentent les excitations électroniques et les flèches ondulées symbolisent les processus de relaxation non émissifs.

Dans le cas du $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, les rendements quantiques des passages intersystèmes ont été déterminés [76]. Les rendements quantiques de la première étape de l'effet LIESST $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1$ et du LIESST inverse $^5\text{T}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1$ sont proches de l'unité et les constantes de vitesse sont estimées supérieures à 10^{10} s^{-1} . Des études très récentes montrent, par ailleurs, une dépendance linéaire du rendement quantique de photoexcitation en fonction de la fraction HS [76]. La durée de vie de l'état $^3\text{T}_1$ est, quant à elle, très courte puisque même à l'échelle de la nanoseconde aucune absorption transitoire n'a été détectée [73,78,80]. Hauser a estimé qu'à 20 K le rapport d'embranchement de l'état $^3\text{T}_1$ vers l'état fondamental, $^1\text{A}_1$, et vers l'état métastable, $^5\text{T}_2$, était de 1 pour 4 [76].

I.2.2- Le retour à l'état fondamental

I.2.2.1- La relaxation HS \rightarrow BS

Hauser [79] et Hendrickson [80] ont particulièrement étudié le processus de recombinaison HS \rightarrow BS. Ils ont déterminés les constantes de vitesse de relaxation, k_{HL} , en fonction de la température, pour divers composés mixtes $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}]$ ($x < 0,1$) purs ou dilués en matrice polymère. La figure I.12 rapporte les différentes valeurs de k_{HL} en fonction de la température. Les auteurs ont observé à basse température une forte déviation à la loi classique d'Arrhénius attribuée à la présence de l'effet tunnel. En réalité, c'est en 1980 que Buhks et coll. [81] ont introduit la notion de processus multiphonon non-adiabatique entre états de spin



différents. Cette approche théorique prévoyait i) une relaxation HS \rightarrow BS indépendante de la température à $T < 50$ K et ii) un processus activé thermiquement aux hautes températures [79,82].

Figure I.12 : Logarithme népérien de la constante de relaxation en fonction de $1/T$ [79b].

La théorie multiphonon non-adiabatique est basée sur un couplage vibrationnel fort entre les deux états de spin. L'énergie électronique de l'état initial est transformée en énergie vibrationnelle, lors du passage non-adiabatique et non-radiatif à l'état final. Dans l'approche SCC (Single Configurational Coordinate) où la distance Fe-ligand est prise comme coordonnée de réaction, chaque état de spin est représenté par un puits de potentiel harmonique. Ces puits sont séparés en énergie par ΔE_{HL}^0 (figures I.11 et I.13) et représentent les limites classiques de la vibration de la liaison Fe-ligand. Les vibrations de ces liaisons, Fe^{BS}-ligand et Fe^{HS}-ligand, sont quantifiées en niveaux vibrationnels, dont la population est gérée par la température. La probabilité de présence du système dans un état vibrationnel est décrite par une fonction d'onde. ΔE_{HL}^0 représente la différence d'énergie entre le premier niveau vibrationnel de l'état BS et celui de l'état HS.

Le processus de relaxation est fortement dépendant du recouvrement des fonctions d'onde des états HS et BS. Aux basses températures, ces recouvrements se situent en marge des puits de potentiel (figure I.13) et la probabilité de couplage est très faible. On parle alors de région à "effet tunnel" et les durées de vie sont souvent très longues. Aux hautes températures, les niveaux vibrationnels d'énergie supérieure sont peuplés. Le recouvrement des fonctions d'onde entre les deux états est favorisé. Cette région peut alors être perçue comme une somme d'effets tunnel. Cette région sera notée dans la suite de ce travail, "région activée thermiquement" : la constante de relaxation dépend de la thermalisation des niveaux de vibration et des couplages électroniques entre les deux états de spin (encadré I.4).

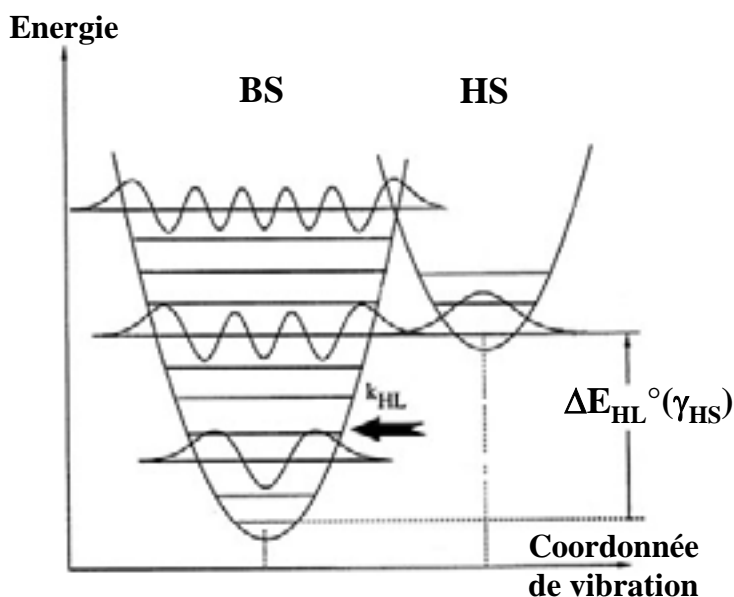


Figure I.13 : Représentation schématique des puits de potentiel HS et BS en fonction de la coordonnée de vibration. A chaque niveau vibrationnel correspond une fonction d'onde. La visualisation de certaines fonctions d'onde permet d'illustrer le recouvrement dans la région tunnel.

La relaxation HS \rightarrow BS dépend : - du facteur de Huang-Rhys, S , qui est une mesure du déplacement horizontal entre les puits de potentiel des états HS et BS (lié à la variation moyenne $\Delta \bar{r}_{HL}$), et - du facteur d'énergie réduite p ($= \Delta E_{HL}^0 / \eta \omega$). Si la fréquence de vibration de la liaison Fe-ligand, $\eta \omega$, est supposée constante dans les deux états, p est alors une mesure du déplacement vertical entre les états HS et BS. Hauser a proposé pour les composés FeN₆ d'utiliser les données suivantes [79] : $\Delta Q = \sqrt{6} \Delta r_{HL} \approx 0,5 \text{ \AA}$, constante de force $f = 2.10^5 \text{ dyn.cm}^{-1}$ et $\eta \omega \approx 250 \text{ cm}^{-1} = 4,975.10^{-16} \text{ dyn.cm}^{-1}$. Soit un facteur S compris entre 40 et 50 [79].

Hauser a montré l'influence directe des termes p et S sur la vitesse de relaxation $k_{HL}(T)$ (Figure I.14) [79b]. Un accroissement de p et/ou une diminution de S accélèrent la relaxation HS \rightarrow BS à basse température. A titre d'exemple, on peut signaler que la valeur de $\ln[k_{HL}(T \rightarrow 0)]$ augmente exponentiellement avec p (figure I.15a); c'est-à-dire $\ln[k_{HL}(T \rightarrow 0)] \approx -10$ pour $p < 1$ contre $\ln[k_{HL}(T \rightarrow 0)] \approx 10$ pour $p > 10$. En effet, augmenter p revient à déstabiliser l'état HS (figure I.14).

Encadré I.4 : Processus multiphonon non-adiabatique

La constante de relaxation HS \rightarrow BS s'écrit dans la théorie multiphonon non-adiabatique :

$$k_{\text{HL}}(T) = \frac{2\pi}{\eta^2 \omega} (\beta_{\text{HL}})^2 \Omega F_p(T) \quad \text{éq. I.7}$$

β_{HL} est l'élément de la matrice électronique de $\langle \Phi_{\text{BS}} | \text{H} | \Phi_{\text{HS}} \rangle$ estimé à 150 cm^{-1} en considérant le couplage spin-orbite par l'intermédiaire de l'état triplet ${}^3\text{T}_1$, $\eta\omega$ est la fréquence de respiration des entités FeN_6 et Ω est la dégénérescence électronique de l'état final (égale à un dans le cas de la relaxation HS \rightarrow BS où l'état final est l'état BS). Dans le cas de puits de potentiels décrits dans l'approximation harmonique avec des constantes de force et des fréquences de vibration égales dans les deux états HS et BS, le facteur Franck Condon prend la forme :

$$F_p(T) = \frac{\sum_m |\langle \chi_n | \chi_m \rangle|^2 \exp(-m\eta\omega / k_B T)}{\sum_m \exp(-m\eta\omega / k_B T)} \quad \text{éq. I.8}$$

La relaxation se produit entre les niveaux vibrationnels n de l'état initial (HS) et le niveau vibrationnel m de l'état final (BS), avec $n = m + p$. L'énergie réduite $p = \Delta E_{\text{HL}}^0 / \eta\omega$ est une mesure du déplacement vertical relatif des deux puits de potentiel de l'état initial et final.

A haute température, le facteur Franck-Condon $F_p(T)$ est proportionnel à $\exp(-\Delta E_{\text{HL}}^0 / k_B T)$, c'est-à-dire de type Arrhénius. Ce régime est atteint lorsque la température devient supérieure à 100-150 K (Figure I.14). Le régime basse température correspond au cas simplifié où $T \rightarrow 0$.

A $T \rightarrow 0$, le facteur $F_p(T)$ peut se simplifier par les expressions I.9-10 [83]. La relaxation est décrite comme un processus d'ordre zéro entre deux états de spin différents.

$$k_{\text{HL}}^0 = \frac{2\pi}{\eta^2 \omega} (\beta_{\text{HL}})^2 \Omega_{\text{BS}} \left(\frac{S^p e^{-S}}{p!} \right) \quad \text{éq. I.9}$$

où $S = \frac{1}{2} f \frac{\Delta Q^2}{\eta\omega}$ avec $\Delta Q = \sqrt{6} \Delta r_{\text{HL}}$ éq. I.10

La modification du facteur S , quant à elle, affecte directement l'élongation de la liaison Fe-ligand, c'est-à-dire le déplacement vertical entre les deux puits de potentiel BS et HS. Ainsi, plus S est grand plus la distance entre les deux puits est grande et plus les processus de recombinaison HS \rightarrow BS sont lents.

Enfin, en 1991, Hauser a proposé de relier directement p à $T_{1/2}$ [79e,82a]. Il a montré expérimentalement que les composés avec $T_{1/2} < 100$ K avaient une valeur de p inférieure à 1

tandis que les composés BS possédaient un facteur p supérieur à 10. Cette dépendance a donné lieu à la loi dite en "énergie inverse" rapportée sur la figure I.15. Plus $T_{1/2}$ est élevée, plus la relaxation HS \rightarrow BS est rapide.

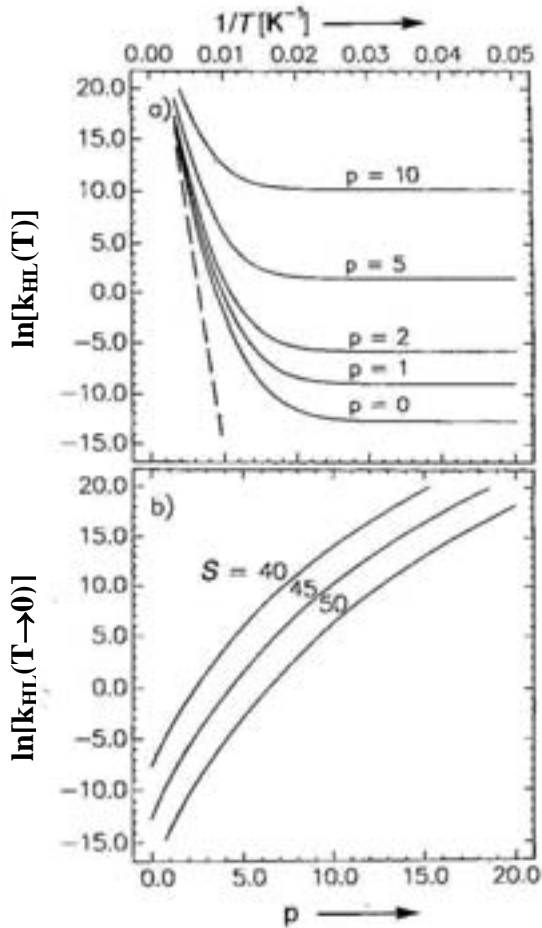


Figure I.14 : Influence de p et S sur la relaxation HS \rightarrow BS. a) Evolution théorique du $\ln k_{HL}$ en fonction de l'inverse de la température. b) Influence de S et p sur $k_{HL}(T \rightarrow 0)$.

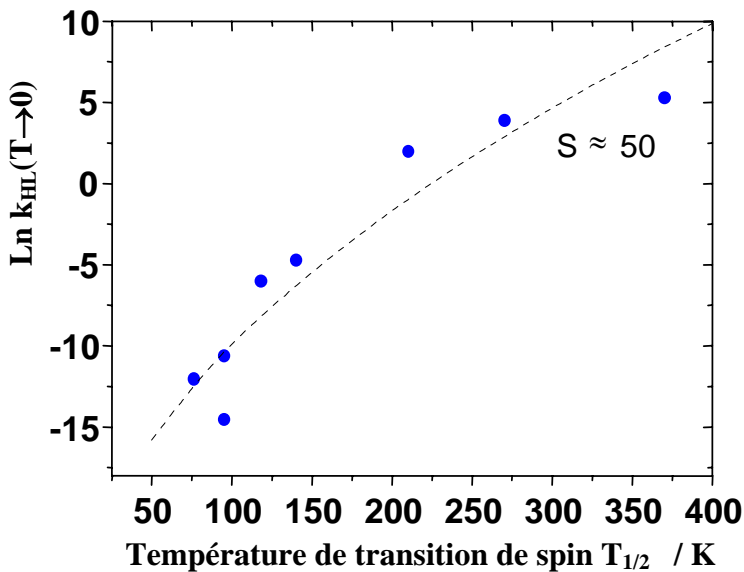
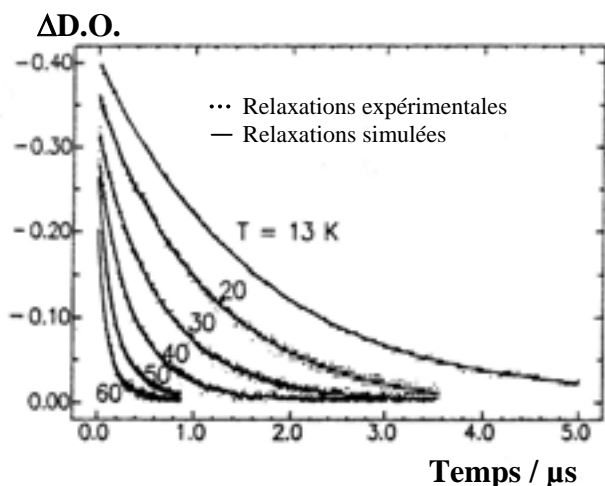


Figure I.15 : Evolution $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ en fonction de la température de transition de spin thermique. La courbe $S = 50$ est obtenue en supposant une dépendance linéaire entre ΔE_{HL}^0 et $T_{1/2}$ ($\beta_{HL} = 150 \text{ cm}^{-1}$ et $\eta \omega = 250 \text{ cm}^{-1}$) : loi en "énergie inverse".

I.2.2.2- Cas des systèmes peu coopératifs

Dans les systèmes dilués, c'est-à-dire peu coopératifs, les cinétiques de relaxation en fonction du temps, à température constante, sont généralement reproduites par des déclin monoexponentiels (figure I.16 et équation I.11).



$$\gamma_{HS} = \exp[-k_{HL}(T).t] \quad \text{éq I.11}$$

$$\text{avec } k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty) e^{-E_a/k_B T}$$

Figure I.16 : Exemple de relaxations monoexponentielles, cristaux de $[Zn_{0,99}Fe_{0,01}(bpy)_3](PF_6)_2$ [79g].

Néanmoins, dans certains cas les cinétiques de relaxation ne suivent pas totalement une évolution exponentielle. La relaxation peut présenter deux composantes particulières; la première très rapide aux temps courts et la deuxième beaucoup plus longue aux temps infinis. Ce comportement dit en "exponentielle étirée" a été observé dans le cas d'échantillons de poudres $[Fe(otz)_6](BF_4)_2$ (avec otz = 1-n-octyltétrazole) [84], de film polymère $[Fe(mephen)_3]^{2+}$ (avec 2-mephen = 2-méthyl-1,10-phénantroline) [85], de film Langmuir-Blodgett de $[Fe(Bi-dfod)_2(NCS)_2]$ (avec Bi-dfod = 4-(13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-tridécafluorooctadécyl)-4'-méthyl-2,2'-bipyridine) [86]. Cette déviation au comportement monoexponentiel a été attribuée à des inhomogénéités locales de la sphère de coordination de l'ion Fe(II). Hauser [85] a proposé d'analyser cette évolution comme une distribution des vitesses de relaxation $k_{HL}(T)$ (eq. I.11), due à une répartition des énergies d'activation. A une température T, $k_{HL}(T)$ peut être obtenue en utilisant une distribution Gaussienne des énergies d'activation centrée à E_0 avec un écart type σ .

I.2.2.3- Cas des systèmes coopératifs

Nous avons vu dans la section I.1.4 l'influence des interactions intermoléculaires au sein du réseau cristallin sur la transition de spin thermique. L'effet de la coopérativité est également très importante sur le processus de relaxation HS \rightarrow BS. Lors de l'étude de composés dilués, $[Fe_xZn_{1-x}(ptz)_6](BF_4)_2$, Hauser a montré que cette relaxation dépendait de la valeur de la concentration x [79a,b]. Lorsque les ions Fe(II) sont très dilués ($x < 0,2$), les effets coopératifs

sont faibles [79a]. Les processus de relaxation résultent d'un équilibre de spin et le traitement de type exponentiel ou exponentiel étiré est alors satisfaisant.

Pour les composés concentrés ($0,2 \leq x \leq 1$), le rôle des effets coopératifs est, par contre, primordial. Les allures des cinétiques de relaxation s'éloignent très fortement d'une loi exponentielle (figure I.17a). Aux temps courts, la relaxation est très lente puis s'accélère aux temps longs. Il se produit un phénomène "d'autoaccélération" de la cinétique, comme décrit pour le processus de fixation de l'oxygène à l'hémoglobine [87].

Dans le cas des composés à TS, Hauser a montré que cet effet d'autoaccélération était directement relié à une modification de l'énergie d'activation en fonction de la fraction BS et du taux de dilution (éq. I.12). Une telle variation a été expliquée sur la base du modèle d'élasticité de Spiering (section I.1.4). Les ions Zn^{2+} , de volume très proche de celui de l'ion Fe(II) HS, exercent une pression interne favorisant l'état HS (cf. partie I.4). Ainsi, les relaxations sont d'autant plus rapides que le taux de Fe(II) est important. L'accélération atteint son maximum pour le système pur [79a].

$$E_a(\gamma_{BS}, x) = E_a^{\circ} + \gamma_{BS} \cdot \Delta E_a(x) \quad \text{éq. I.12}$$

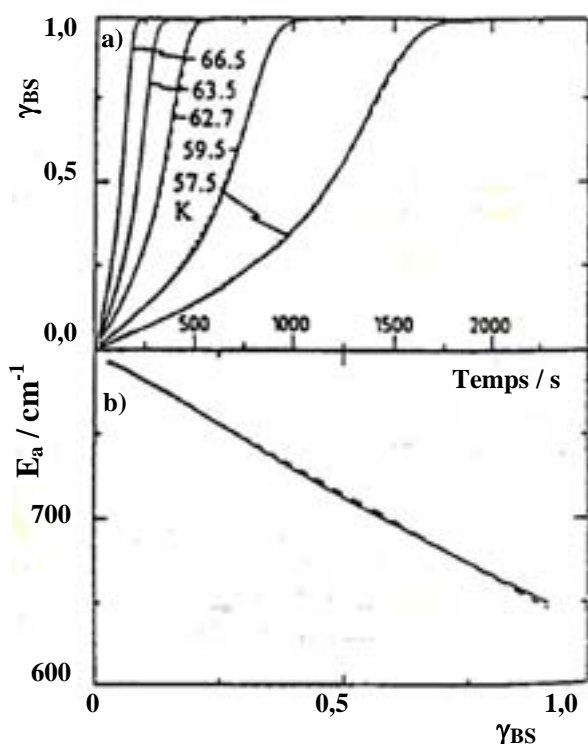
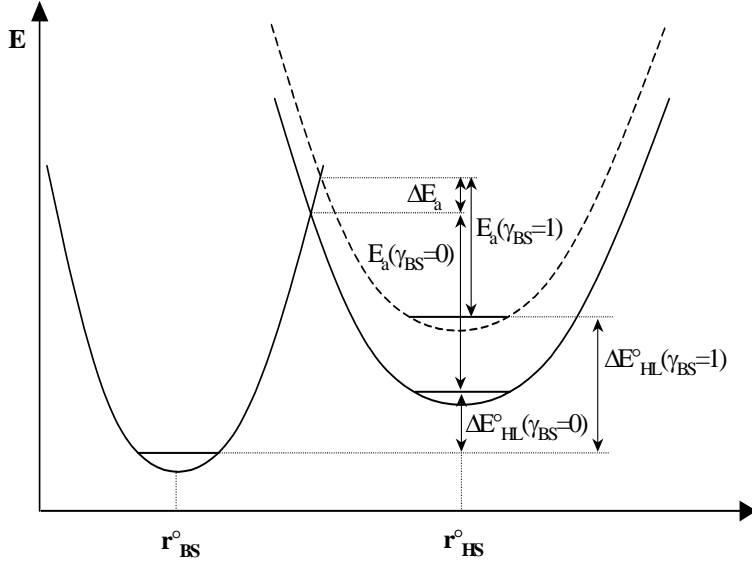


Figure I.17 : a) Courbes de relaxation expérimentales (—) du composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ et simulées (--) avec E_a calculée selon l'équation I.12. b) Variation expérimentale (—) de l'énergie d'activation en fonction de la fraction BS et régression linéaire (--).

Afin de confirmer cette variation d'énergie d'activation en fonction de la fraction BS, les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés pendant le processus de relaxation. Hauser a ainsi pu observer un déplacement de la bande $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ à mesure que la fraction BS augmentait

[79a,c]. Cette évolution a été interprétée comme un déplacement vertical et horizontal des puits de potentiel correspondant aux états HS et BS. Une analyse détaillée a montré que c'était le déplacement vertical (figure I.18) des puits de potentiel qui était responsable de la déviation à la cinétique du premier ordre. Au cours de la relaxation, la différence d'énergie au point zéro $\Delta E_{HL}^0 (= E_{HS}^0 - E_{BS}^0)$ augmente linéairement avec γ_{HS} , ΔE_{HL}^0 étant directement relié à l'énergie d'activation. Ce phénomène explique l'effet d'autoaccélération lorsque γ_{HS} décroît.



$\Delta E_{HL}^0 (= E_{HS}^0 - E_{BS}^0)$ augmente linéairement avec γ_{HS} , ΔE_{HL}^0 étant directement relié à l'énergie d'activation. Ce phénomène explique l'effet d'autoaccélération lorsque γ_{HS} décroît.

Figure I.18 : Déplacement vertical du puits de potentiel HS durant la relaxation HS \rightarrow BS.

Cet effet de pression interne associée à la dilution d'un ion Fe(II) dans une matrice hôte a été, par la suite, confirmé par des études de pression externe. Jetic et Hauser [79d] ont ainsi rapporté que le système $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (avec $x=0,1$) soumis à une pression extérieure de 1 kbar, présentait par rapport au système initial, un processus de relaxation HS \rightarrow BS accéléré d'un ordre de grandeur ainsi qu'un déplacement de la bande d'absorption.

Aujourd'hui dans la littérature, l'analyse d'un comportement autoaccélééré (sigmoïdal) est tantôt traité à partir de l'état BS, tantôt à partir de l'état HS. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser l'évolution de la fraction HS en raison de la diminution du signal magnétique observée au cours de la relaxation HS \rightarrow BS. Le traitement sigmoïdal s'exprime suivant les équations I.13 à I.15. k_{HL} est la constante de vitesse pour la conversion HS \rightarrow BS et dépend de γ_{HS} et de T. E_a^* représente l'énergie d'activation additionnelle due à la coopérativité et correspond à ΔE_a dans l'expression I.12. $\alpha(T)$ représente la facteur d'autoaccélération.

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -k_{HL}(T, \gamma_{HS}) \gamma_{HS} \quad \text{éq. I.13}$$

$$k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T) \exp\{\alpha(T) \cdot (1 - \gamma_{HS})\} \quad \text{éq. I.14}$$

avec $\alpha(T) = E_a^*/k_B T$ et $k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty) \cdot \exp\{-E_a/k_B T\}$ éq. I.15

L'analyse sigmoïdale conduit à deux remarques :

La première concerne la résolution de l'équation I.13. Aucune solution analytique n'existe et la résolution est numérique. La fraction HS doit être estimée avec beaucoup de précaution car l'énergie d'activation est directement dépendante de cette valeur. Cette dépendance rend les systèmes très sensibles aux inhomogénéités de photoexcitation liées à la pénétration du faisceau lumineux dans le matériau. Ainsi, dans le cas de composés très absorbants, il a été constaté une population HS différente en surface et en profondeur [88]. Il en résulte une certaine distribution d'énergie d'activation directement liée à la fraction HS. La signature d'une telle inhomogénéité de photoexcitation est une légère courbure (de type exponentielle étirée) au début des courbes de relaxation sigmoïdales.

La deuxième remarque porte sur le facteur d'autoaccélération. Il est basé sur une approximation en champ moyen. La déviation à la cinétique du premier ordre est directement liée aux interactions élastiques à longue portée au sein du matériau. Toutefois, pour certains composés, il a été constaté un autre écart au comportement purement sigmoïdal. La figure I.19 représente une cinétique de relaxation pour le composé $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \bullet \text{EtOH}$ dont la transition de spin thermique présente un palier (figure I.5). Hauser et Spiering ont démontré que cette

déviations au champ moyen était directement liée à l'existence d'interactions à courte portée [89,90].

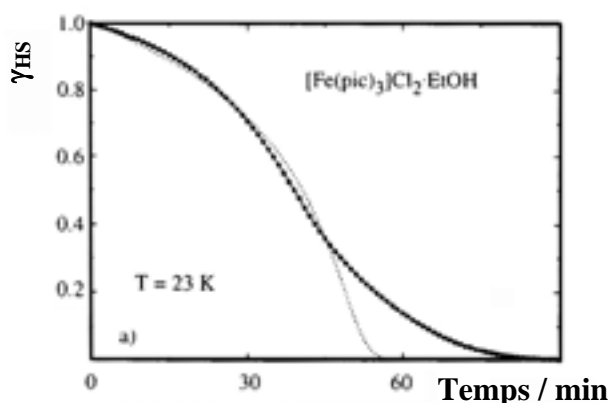


Figure I.19 : (■) Courbe expérimentale de relaxation HS \rightarrow BS pour le composé $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \bullet \text{EtOH}$ à 23 K. (---) simulation obtenue avec l'approche du champ moyen [90].

I.3 – EN RESUME

Au travers de cet ensemble de rappels, nous voudrions dégager quelques points utiles pour la compréhension de la suite de ce manuscrit. Ainsi, bien que le phénomène de TS soit de nature purement électronique, le comportement d'une assemblée de molécules en phase solide est fortement dépendant de la nature des interactions intermoléculaires. La figure I.20 présente, en quelque sorte, un résumé des cinq grands types de comportements couramment rencontrés. En règle générale, ces comportements sont reproductibles pour un même système et servent de références lors de l'étude des autres paramètres physiques. Toutefois, dans certains systèmes l'analyse est plus subtile. Le premier traitement thermique est différent des suivants, en raison de perte de molécules de solvant. On observe ainsi de très larges hystérésis qui sont en réalité "apparentes" [21,22].

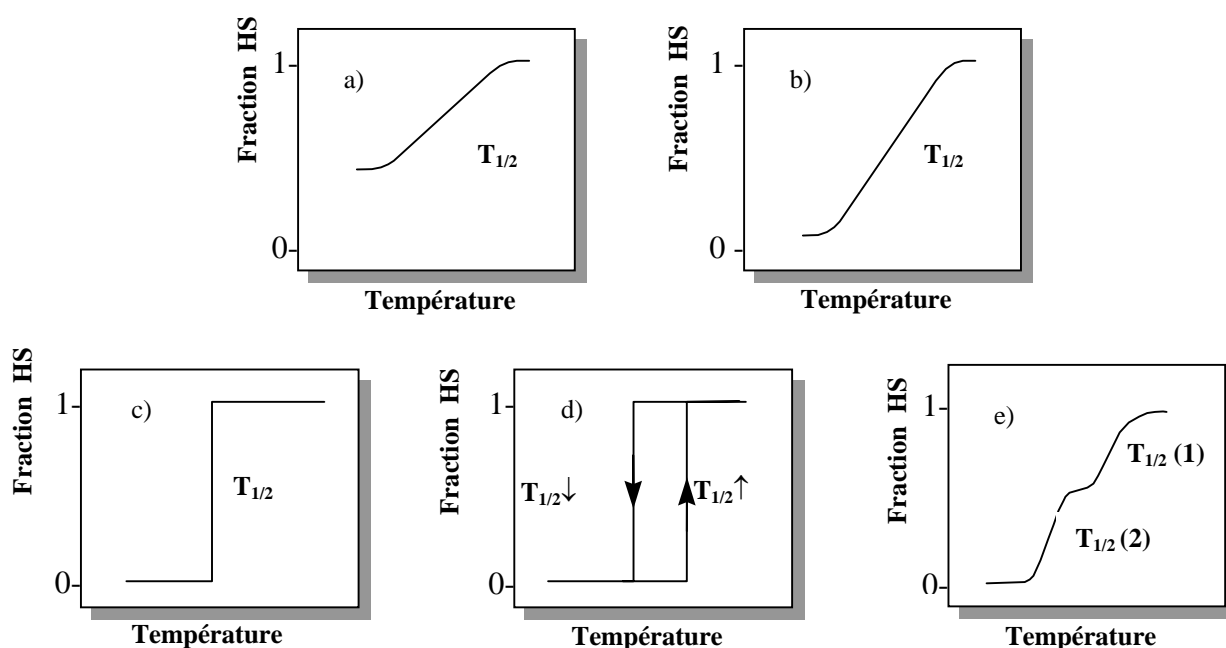


Figure I.20 : Représentation schématique des différentes transition de spin en fonction de la température : a) graduelle et incomplète ; b) graduelle ; c) abrupte (transition en moins de 10 K) ; d) abrupte avec hystérésis ; e) en deux étapes, plus ou moins abruptes, parfois avec hystérésis thermique.

En résumé, le rôle des interactions à longue portée, mais aussi parfois à courte portée, est capital pour décrire le comportement d'une TS thermique en phase solide. Par abus de langage, la communauté scientifique parle de "coopérativité". A ce jour, différents modèles ont été proposés

et les approches de Wajnflasz et de Slichter et Drickamer restent les principales utilisées. L'origine de la coopérativité est, quant à elle, le plus souvent attribuée à des interactions de type élastique.

Différents *stimuli* externes peuvent être utilisés pour induire le phénomène de transition de spin. Parmi tous, l'utilisation d'une perturbation optique est particulièrement intéressante. Dans ce chapitre, nous avons rapporté les deux effets photomagnétiques connus, effets LD-LISC et LIESST. Les mécanismes mis en jeu au cours de l'excitation et de la relaxation ont été particulièrement décrits dans le cas de l'effet LIESST. Hauser a montré que le seul processus relativement lent était la relaxation ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$. D'un point de vue électronique, ce processus correspond à un double passage intersystème et cette transition est fortement interdite. D'un point de vue structural, le passage HS \rightarrow BS est accompagné d'une forte modification de la liaison Fe-L. Le processus de recombinaison est donc fortement dépendant de la différence de longueur de liaison associée à la conversion de spin et la facilité de propagation de l'information au sein du réseau cristallin. Dans le cas du $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, la durée de vie de l'état HS photoinduit est à 20 K quasiment infinie ($>10^6$ s). Ainsi, Hauser a montré que $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$ était de l'ordre de 10^6 - 10^8 s⁻¹ quels que soient les composés alors que la constante de relaxation à basse température, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$, varie de douze ordres de grandeur (de 10^{-6} à 10^6 s⁻¹) suivant que le composé présente une TS ou restait BS sur toute la gamme de température étudiée [79]. Cette tendance constitue la base de la loi dite en "énergie inverse" [79e,82a].

Enfin, au travers de ces rappels nous avons montré que les processus de relaxation HS \rightarrow BS étaient fortement dépendants de la nature des interactions. Les composés peu coopératifs présentent des relaxation obéissant à une cinétique du premier ordre, plus ou moins "étirée" en raison d'inhomogénéités de constitution. Les composés coopératifs, quant à eux, sont très sensibles aux pressions internes et présentent un comportement sigmoïdal. Nous devrions retrouver une telle tendance en examinant un composé mononucléaire, $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, présentant deux phases cristallographiques, l'une très coopérative (phase **I**), l'autre peu coopérative (phase **II**). Ce travail fait l'objet de la partie suivante.

I.4 - REFERENCES

- [1] a) L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1931**, 13, 809; b) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, A **1932**, 15, 266; c) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, B **1932**, 15, 329; d) L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, 70, 2067.
- [2] J.S. Griffith, *Proc. Roy. Soc. A* **1956**, 23, 23.
- [3] C.J. Ballhausen, A.D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 538.
- [4] R.C. Stoufer, D.H. Bush, W.B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3732.
- [5] a) W.A. Baker, H.M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184; b) H.A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 293.
- [6] A.H. Ewald, R.L. Martin, I.G. Ross, A.H. White, *Proc. Roy. Soc. A.* **1964**, 280, 235.
- [7] a) K.A. Reeder, E.V. Dose, L.J. Wilson, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1071; b) M.S. Haddad, W.D. Federer, M.W. Lynch, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 131; c) H. Oshio, K. Kitazaki, J. Mishiro, N. Kato, Y. Maeda, Y. Takashima, *J. Chem. (Dalton Trans)* **1987**, 1341; d) S. Schenker, A. Hauser, R.M. Dyson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4676.
- [8] a) D.M. Halepoto, D.G.L. Holt, L.F. Larkworthy, G.J. Leigh, D.C. Povey, W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 1322; b) M. Sorai, Y. Yumoto, D.M. Halepoto, L.F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, 54 (4), 421.
- [9] a) J.H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7883; b) M.E. Switzer, R. Wang, M.F. Rettig, A.H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7669; c) D. Cozak, F. Gauvin, *Organometallics* **1987**, 6, 1912.
- [10] a) R.C. Stouter, D.W. Smith, E.A. Cleavenger, T.E. Norris, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1167; b) J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 589; c) J. Zarembowitch, *New. J. Chem.* **1992**, 16, 255; d) J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J.A. Real, J. Sletten, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5535; e) K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5457.
- [11] a) P.G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 241; b) L. Kaustov, M.E. Tal, A.I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3503.
- [12] a) W. Kläui, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 700; b) P. Gülich, B.R. Mc Garvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3704; c) W. Eberspach, N. El Murr, W. Kläui, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 915; d) G. Navon, W. Kläui, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2722; e) W. Kläui, W. Eberspach, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3977.
- [13] a) H.L. Schäfer et G. Gliemann, *Basic principles of ligand field theory*, Wiley - Interscience **1969**, 60; b) C.K. Jørgensen, *Thèse de l'université de Copenhague*, **1957**; c) E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 48.
- [14] a) G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J.P. Tuchagues dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (Ed.: O. Kahn), Kluwer Academic publishers **1996**, Dordrecht, Les Pays-Bas, 335; b) J.R. Sams, J.C. Scott, T.B. Tsin, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 18, 451.
- [15] E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 219.

- [16] a) P. Gülich, *Structure and Bonding (Berlin)* **1981**, 44, 83; b) L.F. Lindoy, S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, 2, 173.
- [17] a) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Soc. Japan.* **1972**, 33, 575; b) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, 35, 555.
- [18] E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 48.
- [19] E. König, G. Ritter, *Sol. State Comm.* **1976**, 18, 279.
- [20] M. Sorai, J. Ensling, K.M. Hasselbach, P. Gülich, *Chem. Phys.* **1977**, 20, 197.
- [21] a) P.J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Fournès, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2069 b) Y. Garcia, P.J. van Koningsbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 857.
- [22] a) K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 1645; b) K.H. Sugiyarto, D.C. Craig, A.D. Rae, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 869; c) K.H. Sugiyarto, K. Weitzner, D.C. Craig, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1997**, 50, 869; d) K.H. Sugiyarto, M.L. Scuddler, D.C. Craig, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **2000**, 53, 75
- [23] H. Köppen, E.W. Müller, C.P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 91, 348.
- [24] V. Petrouleas, J.P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 137, 21.
- [25] J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4650.
- [26] C.B. Barger, M. Avinor, H.G. Drickamer, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1338.
- [27] C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2142.
- [28] G.J. Long, B.B. Hutchinson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 608.
- [29] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 545.
- [30] Y. Garcia, P.J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2426.
- [31] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gülich, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5046.
- [32] a) S. Usha, R. Srinivasan, C.N.R. Rao, *Chem. Phys.* **1985**, 100, 447 ; b) M. Konno, M. Mikami-Kido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 339 ; c) E. König, G. Ritter, H. Grünstedel, J. Dengler, J. Nelson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 837 ; d) P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A.E. Goeta, J.-F. Létard, J.A.K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. Paris / Chimie* **2001**, 4, 161.
- [33] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5305.
- [34] N. Sasaki, T. Kambara, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **1982**, 1, 1035.
- [35] Y. Qi, E.W. Müller, H. Spiering, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 101, 503.
- [36] J. Lejay, A.G.M. Jansen, P. Wyder, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 8196.
- [37] A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **2000**, 13, 451.
- [38] D. Collison, C.D. Garner, C.M. Mc Grath, J.F.W. Mosselmans, M.D. Roper, J.M.W. Seddon, E. Sinn, N.A. Toung, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4371.

- [39] a) P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2024; b) P. Gütllich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 305, 17.
- [40] J. Zarembowitch, C. Roux, Brevet Français 9205928, **1992**.
- [41] a) J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.-P. Itie, A. Polian, M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 234, 247; b) M.-L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190, 47.
- [42] a) C. Roux, *Thèse de doctorat*, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, **1992**; b) C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2273.
- [43] M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand, J. Prunet, *New J. Chem.* **1999**, 179.
- [44] M.-L. Boillot, H. Soyer, *New J. Chem.* **1997**, 21, 889.
- [45] H. Soyer, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux I, **1998**.
- [46] A. Sour, M.-L. Boillot, E. Rivière, P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2117.
- [47] Y. Garcia, V. Ksenofontov, R. Lapouyade, P. Gütllich, DP-100 39 903.7- 2001.
- [48] L. Capes, *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux I, **2000**.
- [49] J. Wajñflasz, *J. Phys. Stat. Solidi* **1970**, 40, 537.
- [50] R.A. Bari, J. Sivardière, *J. Phys. Rev. B* **1972**, 5, 4466.
- [51] R. Zimmerman, E. König, *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, 38, 779.
- [52] a) T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4199; b) T. Kambara, *J. Phys. Soc. Japan* **1980**, 49, 1806; c) T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 4557.
- [53] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukhedaden, F. Varret, *J. Phys. I France*, **1992**, 2, 1381.
- [54] a) J. Linares, J. Nasser, K. Boukhedaden, A. Bousseksou, F. Varret, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 140-144, 1507; b) J. Linares, J. Nasser, K. Boukhedaden, A. Bousseksou, F. Varret, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 140-144, 1503; c) A. Bousseksou, J. Nasser, , F. Varret, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 140-144, 1511.
- [55] A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *J. Phys. I France* **1995**, 5, 747.
- [56] A.L. Tchougréef, A.V. Soudackov, I.A. Misurkin, H. Bolvin, O. Kahn, *Chem. Phys.* **1995**, 193, 19.
- [57] H. Bolvin, *Chem. Phys.* **1996**, 211, 101.
- [58] J. Linares, H. Spiering, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **1999**, 10, 271.
- [59] I. Shteto, K. Boukhedaden, F. Varret, *Phys. Rev.* **1999**, 60, 5139.
- [60] S. Ohnishi, S. Sugano, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1981**, 14, 39.
- [61] a) H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E.W. Müller, P. Gütllich, *J. Chem. Phys.* **1982**, 68, 65; b) N. Willenbacher, H. Spiering, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, 21, 1423; c) H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, 1, 10089.
- [62] R. Zimmerman, *J. Phys. Chem. Solids* **1983**, 44, 151.
- [63] a) D.H. Everett, W.I. Whitton, *Trans. Faraday Soc.* **1952**, 48, 749; b) D.H. Everett, F.W. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50 187; c) D.H. Everett, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 1077; plus les références citées dont J.A. Ewing, *Magnetic induction in Iron and other Metals* (London **1892**).
- [64] M. Marchivie, P. Guionneau, J.A.K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A.E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 194;

- [65] P. Gülich, H. Köppen, R. Link, G. Steinhäuser, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3977.
- [66] K.F. Purcell, M.P. Edwards, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2620.
- [67] C. Cantin, J. Kliava, A. Marbeuf, D. Mikailitchenko, *Eur. Phys. J. B* **1999**, 12, 525.
- [68] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH : New York, **1993**, 53.
- [69] E. König, *Structure and Bonding* **1991**, 76, 51.
- [70] J.K. Beattie, *Advances in Inorganic Chemistry* **1988**, 32, 1.
- [71] E.V. Dose, M.A. Hoselton, N. Sutin, M.F. Tweedle, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1141.
- [72] J.K. Beattie, R.A. Binstead, R.J. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3044.
- [73] J.J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 906.
- [74] a) S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1; b) S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 430; c) S. Decurtins, P. Gülich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.
- [75] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543.
- [76] A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2741.
- [77] C. Enachescu, A. Hauser, *TMR—Thermal and Optical Switching of Spin-State*, Seeheim (Allemagne) **2002**.
- [78] C. Creutz, M. Chou, T.L. Netzel, M. Okomura, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1309.
- [79] a) A. Hauser, P. Gülich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4245; b) A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8710 ; c) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 65 ; d) J. Jęftić, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 248, 458 ; e) A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 17 ; f) J. Jęftić, H. Romstedt, A. Hauser, *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, 57(11), 1743; g) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 173, 507.
- [80] C. L. Xie, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6981.
- [81] E. Buhks, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2918.
- [82] a) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 275; b) A. Hauser, J. Jęftić, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 471.
- [83] C.J. Donnelly, G.F. Imbush, *Nato ASI Series, Series B (Ed. Bartolo) Physics* **1991**, Vol. 246, 175.
- [84] T. Buchen, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 220, 262.
- [85] A. Hauser, J. Adler, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 152, 468.
- [86] J.-F. Létard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaès, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3020.
- [87] Cotton & Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* 5^{ème} édition, Wiley & sons , New York **1988**, 1335.
- [88] O. Roubeau, J.G. Haasnoot, J. Linares, F. Varret, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **1999**, 335, 541.
- [89] T. Kohlhass, H. Spiering, P. Gülich, *Z. Phys. B.* **1997**, 102, 455.
- [90] H. Romstedt, A. Hauser, H. Spiering, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, 59, 265.

PARTIE II :

**RELATION ENTRE LE PHOTOMAGNETISME
ET LA COOPERATIVITE DANS LE SYSTEME
MONONUCLEAIRE $[Fe(PM-BIA)_2(NCS)_2]$**

II.1- INTRODUCTION	45
II.2- LA FAMILLE DES $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ ET LE COMPOSE $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$	49
II.3- PROPRIETES PHOTOMAGNETIQUES DES PHASES I ET II DU $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$	59
II.4- LE LITH	75
II.5- CONCLUSION	89
II.6- REFERENCES	91

II.1 – INTRODUCTION

II.1.1- Objectifs

L'objectif de cette partie est de corréler les propriétés magnétiques et photomagnétiques d'un même composé présentant deux phases distinctes, l'une fortement coopérative, notée tout au long de ce travail phase **I**, l'autre peu coopérative, phase **II**. Cette analyse s'inscrit dans le cadre plus générale d'une recherche de compréhension des phénomènes qui gouvernent les processus de relaxation. A terme, le but est d'obtenir un certain nombre d'informations utilisables pour l'élaboration sur demande d'un système photomagnétique possédant un processus de relaxation HS → BS le plus lent possible.

La première comparaison des propriétés photomagnétiques de nombreux complexes à TS a été décrite par Hauser et coll. [1] (cf. partie I.2). Cette étude a permis d'introduire la loi dite en "énergie inverse". Par la suite, en 1999, à la demande de MOTOROLA, Létard et Capes ont proposé de comparer les propriétés photomagnétiques de divers composés à transition de spin à partir de la mesure du T(LIESST) [2,3].

Le principe consiste à déterminer, avec la même procédure pour tous les composés, la température à laquelle l'état magnétique photo-induit disparaît. La figure II.1 illustre schématiquement l'expérience. Le composé est introduit dans un magnétomètre à SQUID à température ambiante. Puis la température est abaissée jusqu'à 10 K pour permettre à la transition de spin thermique de se produire. Le composé, généralement dans l'état bas spin, est alors irradié avec une longueur d'onde appropriée (déterminée à partir des spectres d'absorption optique). La population de l'état HS se traduit par un accroissement rapide du signal magnétique. Une fois l'état photostationnaire atteint, généralement au bout d'une heure, l'irradiation lumineuse est stoppée et la température est augmentée à la vitesse constante de 0,3 K/min.

Comme nous l'avons vu dans la partie I.2, à basse température, la relaxation de l'état photoinduit est gérée par l'effet tunnel. Le signal magnétique demeure alors quasiment constant. Lorsque la température est progressivement élevée, les processus de relaxation s'accélèrent et le signal magnétique chute rapidement. L'information HS reste donc inscrite jusqu'à une certaine température notée T(LIESST). Cette valeur représente en quelque sorte la limite d'utilisation d'un matériau en vue d'application photomagnétique. Elle est déterminée précisément par la position du minimum dans la dérivé de la fraction HS par rapport à la température. En moins de 6 heures, les propriétés d'un composé sont enregistrées. Ce critère permet ainsi d'acquérir des informations sur un grand nombre de composés et constitue un outil précieux pour le chimiste.

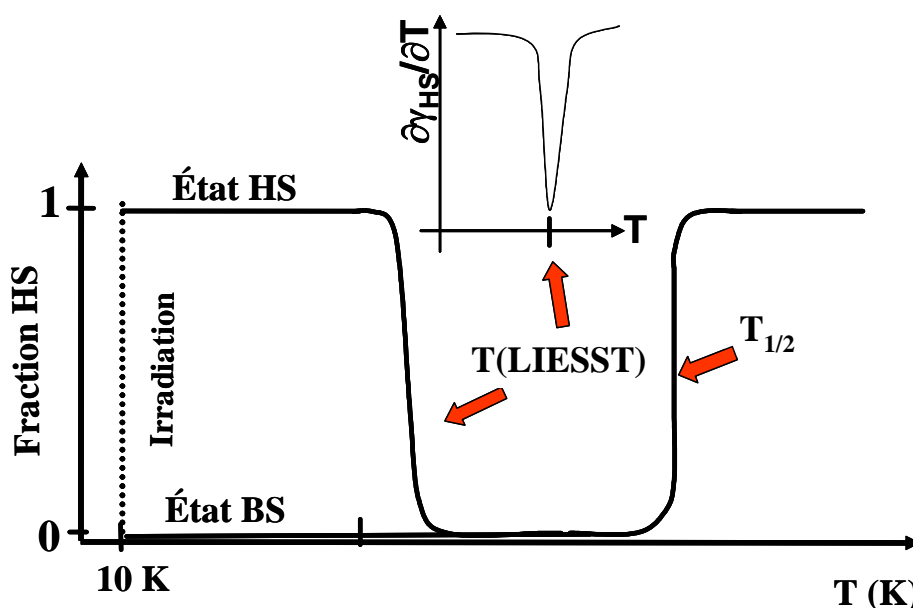


Figure II.1 : Schéma du protocole expérimental de la mesure du T(LIESST). Notons qu'en 1985, Gütllich et coll. [4] montrent une expérience proche d'une détermination de T(LIESST). Néanmoins, la température limite de relaxation n'est pas discutée. En 1986, Herber [5] rapporte une étude infrarouge à partir des vibrations ν_{CN} de composés à transition de spin. Cet auteur irradie le composé à basse température, puis dans l'obscurité il augmente la température pour observer la dépopulation HS \rightarrow BS. Cette expérience se rapproche fortement de celle de Létard et Capes. Toutefois, l'estimation du T(LIESST) (notée T_2 dans les travaux de Herber [5]) reste approximative et n'a pas donné suite.

Sur la base de cette mesure du T(LIESST), les propriétés photomagnétiques d'une trentaine de composés mononucléaires ont été comparées en fonction de la température de transition de spin thermique (figure II.2) [2,6]. Il a été montré que pour une même sphère de coordination, les variations de solvant et/ou de contre-anions obéissaient à la relation $T(\text{LIESST}) = T^\circ - 0,3.T_{1/2}$. En effet, ces droites sont issues de régressions linéaires réalisées sur les coordonnées $(T(\text{LIESST}), T_{1/2})$ de composés $[Fe(L)_2(NCX)_2]$ avec $X = S$ ou Se. A titre d'exemple, les composés $[Fe(\text{PM-AzA})_2(NCX)_2]$ (a et b) et $[Fe(\text{abpt})_2(NCX)_2]$ (c et d) s'alignent sur la droite $T^\circ = 100$, tandis que les composés $[Fe(\text{PM-FIA})_2(NCX)_2]$ (e et f) et $[Fe(\text{phen})_2(NCX)_2]$ (g et h) suivent la droite $T^\circ = 120$. Signalons également que les composés de la famille $[Fe(\text{bpp})_2]X_2.nH_2O$, où X symbolise les contre-anions, se positionnent tous sur la même droite $T^\circ = 150$. Ainsi, cette corrélation entre les températures de TS thermique et photo-induite suggère le rôle important joué par la sphère de coordination sur les propriétés photomagnétiques.

Cette évolution présente à bien des égards des similitudes avec la loi en "énergie inverse" rapportée par Hauser pour des systèmes dilués non coopératifs. Dans le cas de la figure II.2, indépendamment de la coopérativité, pour un même T° , $T(\text{LIESST})$ diminue lorsque $T_{1/2}$ augmente. Ceci s'explique par le fait que la mesure du $T(\text{LIESST})$ combine les régimes indépendant et dépendant de la température. L'ensemble des paramètres influants sur les processus de relaxation $HS \rightarrow BS$ sont pris en compte dans une telle expérience.

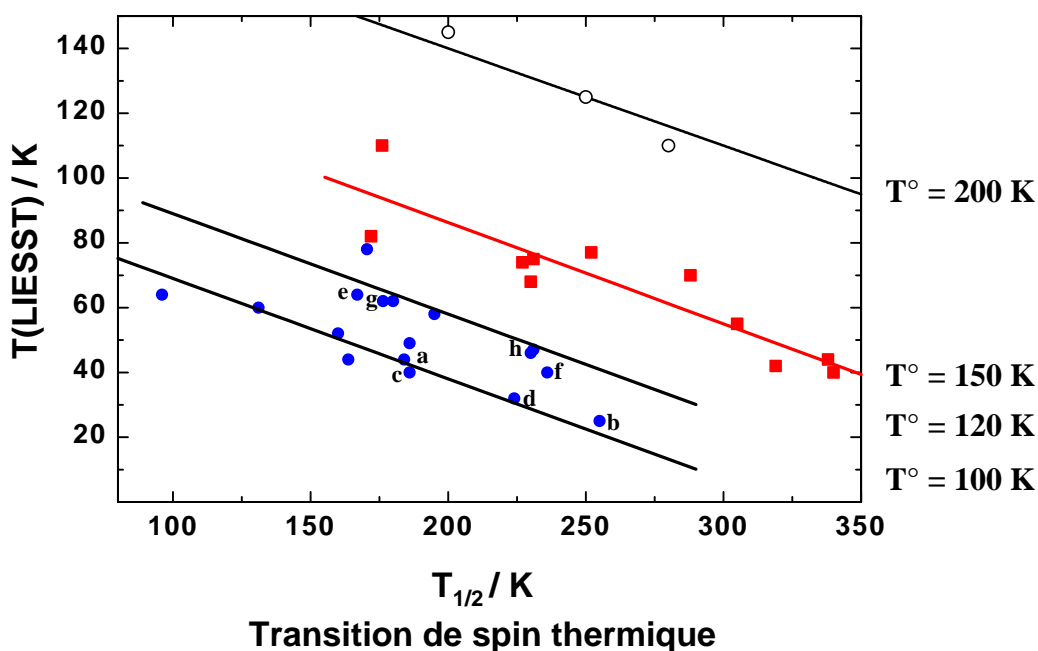


Figure II.2 : $T(\text{LIESST})$ en fonction de $T_{1/2}$ pour une série de composés à transition de spin [2,6]. (■) Famille du $[Fe(bpp)_2]X_2.nH_2O$ et (○) composés $Na_xCo_y[Fe(CN)_6].nH_2O$ [7].

Notons que récemment, Hashimoto et coll. [7] ont observé que la série des analogues du bleu de Prusse Co-Fe suivait la même loi $T(\text{LIESST}) = T^\circ - 0,3.T_{1/2}$ avec $T^\circ = 200$ K. Dans ces composés, le processus de photo-excitation est basé sur une transition de spin induite par transfert de charge. Ainsi l'irradiation convertit l'état BT ($Fe^{II}(\text{BS})\text{-CN-Co}^{III}(\text{BS})$) en l'état HT ($Fe^{III}(\text{BS})\text{-CN-Co}^{II}(\text{HS})$). Le processus de relaxation $HT \rightarrow BT$ peut alors être décrit simplement par un modèle tenant compte des deux puits de potentiel des états HT et BT. La méthode de mesure du $T(\text{LIESST})$ demeure ainsi valable dans ces composés.

Ainsi, au travers des différents résultats expérimentaux, il est clair que la valeur de T° peut varier entre 100 et 200. Il devient donc important de comprendre l'influence des facteurs chimiques, électroniques et/ou stériques sur la valeur de T° . Ce travail est actuellement développé par Marcen et constitue l'objectif de sa thèse. Un autre point très important est de comprendre le rôle de la coopérativité sur le paramètre T° ainsi que sur la valeur du $T(\text{LIESST})$.

Diverses idées contradictoires ont été avancées. En effet, sur la famille des $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$, Capes a montré au cours de sa thèse que la coopérativité favorisait le maintien de l'état HS vers les hautes températures [3,8]. Cependant, un système très coopératif comme le $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ qui présente une TS thermique avec 37 K d'hystérésis, ne présente pas d'effet LIESST. De plus, Marcen et coll. [6] ont montré sur la famille des $[Fe(bpp)_2]X_2 \cdot nH_2O$ ($X =$ contre-anion) que la coopérativité n'influe pas sur la valeur de $T(LIESST)$. L'objectif de cette partie est d'analyser ce point à travers l'étude du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ et de ses deux phases, coopérative et non coopérative.

Le chapitre II.2 sera consacré à un rappel des propriétés magnétiques, photomagnétiques et structurales de la famille des $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$. Le chapitre II.3 présentera l'étude comparative des propriétés photomagnétiques des deux phases **I** et **II** du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$. Sur la base de divers résultats expérimentaux et théoriques, le rôle de la coopérativité sur la valeur du $T(LIESST)$ sera discuté. Enfin, la partie II.4 rapportera de nouvelles expériences autour du phénomène d'hystérésis thermique photo-induite, nommé LITH (Light-Induced Thermal Hysteresis).

II.1.2- Remarques sur les notations

Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons des notations et concepts qui doivent être clarifiés dès maintenant. La première précision concerne la notion de "propriétés photomagnétiques". Le photomagnétisme traite de l'influence d'une irradiation électromagnétique sur les propriétés magnétiques d'un matériau [9]. Nous désignerons par "propriétés photomagnétiques", les propriétés magnétiques résultant de la perturbation lumineuse. Elles englobent le comportement au cours de l'irradiation et celui après irradiation si ce dernier diffère du comportement initial. La mesure du $T(LIESST)$ est donc une mesure des propriétés photomagnétiques du système. L'amélioration des propriétés photomagnétiques passent par l'augmentation de la valeur du $T(LIESST)$.

La deuxième précision est relative à l'expression des paramètres cinétiques des systèmes. Dans ce manuscrit, l'estimation des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels s'accompagne d'une précision sur la gamme de température où les paramètres ont été déterminés. A titre d'exemple, une énergie d'activation de 500 cm^{-1} déterminée entre 60 et 80 K sera notée, $E_a[60-80] = 500 \text{ cm}^{-1}$. Cette rigueur nous paraît importante car dans la plupart de nos composés, les paramètres cinétiques sont estimés autour de la région tunnel et du domaine activé thermiquement. La valeur de ces paramètres est donc "apparente".

II.2 – LA FAMILLE DES $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ ET LE COMPOSE $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$

II.2.1- Présentation de la famille des $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$

II.2.1.1- Brève présentation

La famille de composés de formule générale $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ est élaborée au laboratoire des Sciences Moléculaires depuis 1997 [2,3,8,10-18]. L'étude de cette famille puise son origine dans la volonté de contrôler les propriétés de transition de spin à l'aide d'interactions intermoléculaires de type π - π . Le ligand PM-L (N-(2'-pyridylméthylène)-4-L) est un système conjugué dont la partie aromatique (L) est de longueur modulable (figure II.3). Ainsi, suivant la longueur du plateau aromatique, les propriétés de transition de spin diffèrent de manière notable offrant une large gamme d'étude et d'éléments de comparaison. L'unité thiocyanate (NCS^-) joue simultanément le rôle de ligand et d'anion. La neutralité de l'édifice moléculaire est donc assurée sans autre contre-anion.

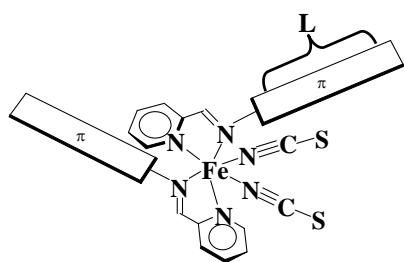


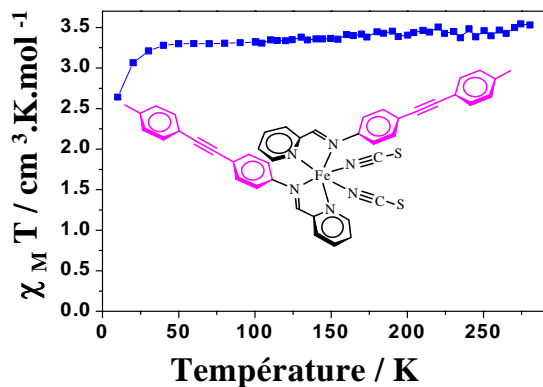
Figure II.3 : Schéma de la molécule mononucléaire de la famille $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$.

II.2.1.2- Les propriétés magnétiques

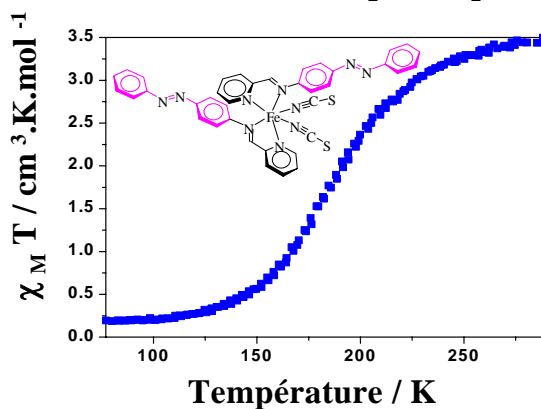
L'encadré II.1 présente les propriétés magnétiques, exprimées en $\chi_M T$, en fonction de la température de quelques composés mononucléaires de la famille des $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ [3,8,10,18]. Brièvement, le composé $[Fe(PM-MPEA)_2(NCS)_2]$, avec le ligand L = amino-*p*-méthyldiphénylacétylène, ne présente pas de transition de spin. Le système reste dans l'état HS sur toute la gamme de température étudiée. Le composé $[Fe(PM-AzA)_2(NCS)_2]$, avec L = aminodiazostilbène, montre une conversion de spin graduelle et complète. Le composé $[Fe(PM-FIA)_2(NCS)_2]$, avec L = aminofluorène, montre une conversion de spin un peu plus abrupte et quasi-complète. Dans le cas du complexe $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, avec L = aminobiphényle, deux types de comportement sont observés suivant le mode de synthèse [13,14]. La phase que nous noterons **I** révèle une transition de spin extrêmement abrupte avec une hystérésis de 5 K ($T_{1/2\downarrow} = 168$ K et $T_{1/2\uparrow} = 173$ K). La phase notée **II** présente une conversion de spin très graduelle à $T_{1/2} = 205$ K. Enfin, le complexe $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$, avec L = aminodiphénylacétylène, présente une très large hystérésis de 37 K sous forme de monocristaux et 67 K sous forme de poudre [10].

Encadré II.1 : Propriétés magnétiques de quelques composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$

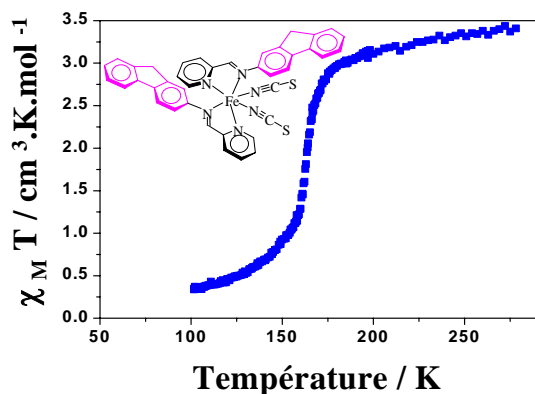
$[Fe(PM-MPEA)_2(NCS)_2]$



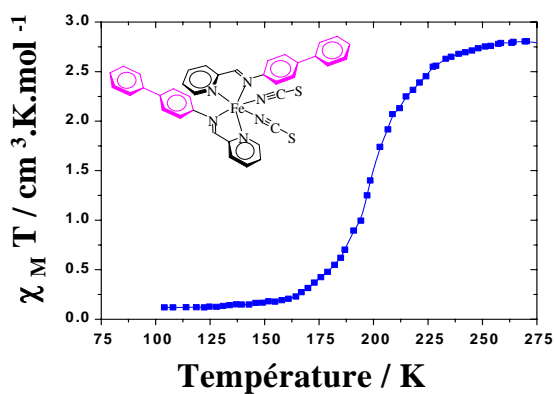
$[Fe(PM-AzA)_2(NCS)_2]$



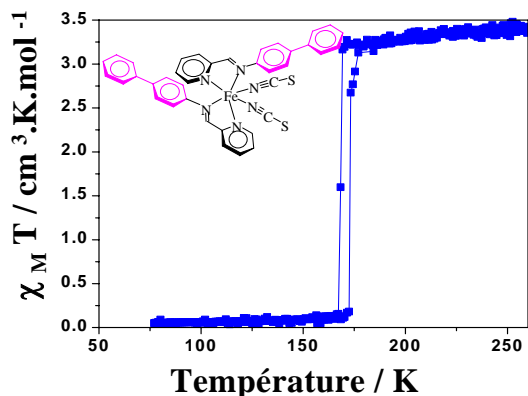
$[Fe(PM-FIA)_2(NCS)_2]$



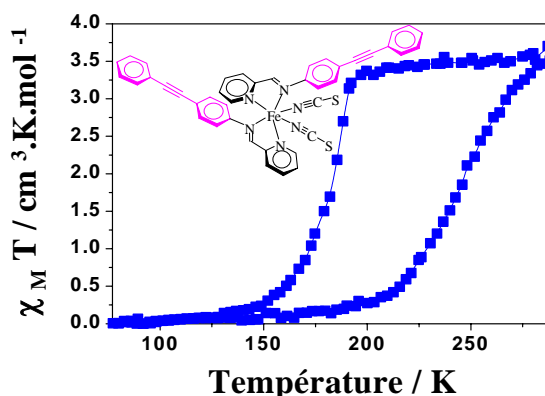
$[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ phase II



$[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ phase I



$[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$



Clairement, les variations de ligands aromatiques entraînent de grands changements dans les propriétés magnétiques des composés de la famille $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$. L'allure de la TS varie de graduelle à très abrupte avec large hystérésis. Une illustration flagrante est celle relative aux composés $[Fe(PM-MPEA)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$. En effet, avec le ligand PEA, la TS s'effectue avec une large hystérésis de 67 K sur poudre tandis qu'avec le ligand MPEA, qui ne diffère du ligand PEA que par un groupement méthyl, le complexe ne présente pas de transition de spin. Cet exemple montre que les variations de ligands, aussi infimes soient-elles, peuvent changer radicalement les propriétés magnétiques, rendant délicate toute prévision avant synthèse des caractéristiques du composé.

II.2.1.3- Structures cristallines des composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$

La compréhension des caractéristiques de la TS de ces composés passe par l'analyse structurale des états HS et BS. Ce travail a conduit à l'observation de certaines corrélations propriétés magnétiques-structures dont voici deux exemples importants.

Le premier exemple de ces corrélations concerne la maille élémentaire de tous les composés de la famille $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ qui contient toujours quatre molécules. Celles-ci s'agencent suivant deux groupes d'espace différents : un orthorhombique Pccn et l'autre monoclinique $P2_1/c$ (tableau II.1). Cependant, la description générale reste la même pour toutes les structures (figure II.4). Les molécules s'agencent en pseudo-feuillets parallèles dans les plans (a,c).

La différence principale entre les deux agencements moléculaires réside dans l'agencement des octaèdres FeN_6 . Dans la phase orthorhombique, les octaèdres s'alignent suivant c (figure II.5a) alors que dans la phase monoclinique un léger écart à cet alignement génère un enchaînement en zigzag (figure II.5b). Ainsi, l'environnement moléculaire est symétrique dans la phase orthorhombique et dissymétrique dans la phase monoclinique [10,13,15,17].

	Etat BS	Etat HS
$[Fe(PM-FIA)_2(NCS)_2]$	Pccn	Pccn
$[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$		
phase I	Pccn	Pccn
phase II	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$[Fe(PM-AzA)_2(NCS)_2]$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$	Pccn	$P2_1/c$

Tableau II.1 : Groupes d'espace des différents composés dans les états HS et BS.

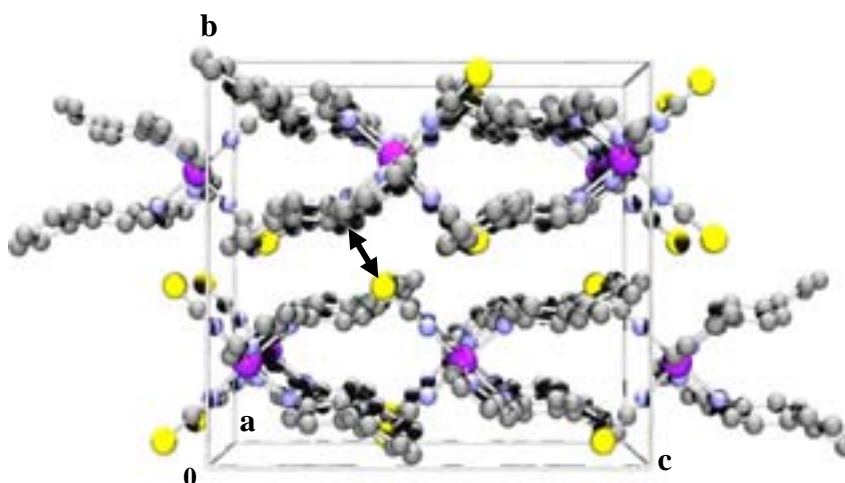


Figure II.4 : Vue de la maille cristalline $Pccn$ dans la direction (100) du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$. La flèche représente le contact inter-feuillets S-C.

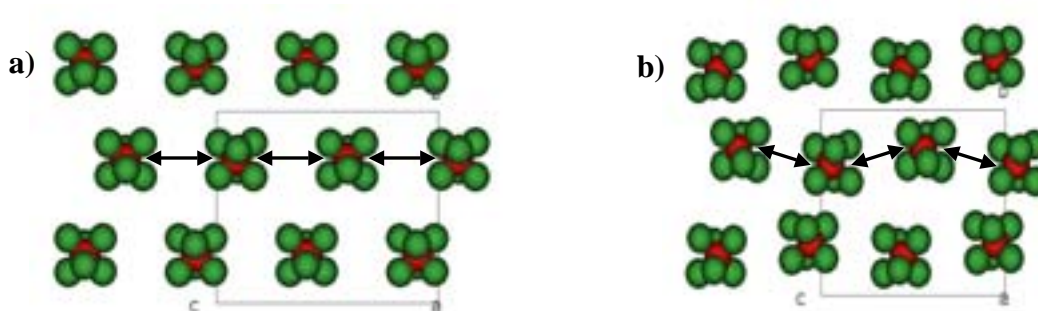


Figure II.5 : Agencement selon la direction (001) des octaèdres FeN_6 dans les phases orthorhombique $Pccn$ (a) et monoclinique $P2_1/c$ (b).

Un autre exemple des corrélations propriétés magnétiques-structures concerne le lien entre le caractère coopératif de la TS et les contacts intermoléculaires. Au niveau structural, deux types de contact ont été mis en évidence : inter- et intra-feuillets. La cohésion intra-feuillet est assurée par des liaisons de type hydrogène et les interactions inter-feuillets se font essentiellement le long de l'axe b, perpendiculairement aux feuillets [10,12,13,15,17]. L'analyse des distances inter-feuillets a permis de souligner le rôle prépondérant de la liaison S-C (figure II.4). Il a ainsi été rapporté que plus cette distance était courte, plus le composé était coopératif.

Concernant les deux phases cristallographiques du complexe $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, il a été rapporté un agencement orthorhombique pour la phase I et monoclinique pour la phase II. Les paramètres cristallographiques à température ambiante sont reportés dans le tableau II.2. L'analyse de paramètres cristallographiques pertinents au cours de la transition de spin révèle des différences de comportement importantes entre les deux phases.

Tout d'abord, les contacts S-C inter-feuillets, liés à la coopérativité, varient de 3,41 Å (293 K) à 3,44 Å (140 K) dans la phase **I**, et de 3,54 Å (293 K) à 3,45 Å (120 K) dans la phase **II**. La variation de la distance S-C est plus importante dans le cas de la phase **II** (0,09 Å) que dans celui de la phase **I** (0,03 Å). Notons qu'à basse température, les contacts S-C inter-feuillets sont identiques dans les deux phases.

Ensuite, la contraction volumique de la maille entre la température ambiante et les basses températures est plus importante dans le cas de la phase **II** (149 Å³) que dans celui de la phase **I** (125 Å³). Notons que la mesure de la contraction volumique de la maille cristalline rapportée dans le tableau II.2 englobe à la fois la contraction due à la variation de température et la contraction due à la transition de spin.

Enfin, notons que la variation de la distance Fe-ligand lors de la transition est plus grande dans la phase **I** (0,218 Å) que dans la phase **II** (0,200 Å). Ces paramètres sont importants dans la comparaison des propriétés photomagnétiques que nous allons développer.

	Phase I	Phase II
	Phase orthorhombique [13]	Phase monoclinique [19]
T (K)	293	293
a (Å)	12,949(7)	17,358(5)
b (Å)	15,183(2)	12,602(2)
c (Å)	17,609(5)	17,570(5)
α	90°	90°
β	90°	115,68(1)°
γ	90°	90°
V (Å³)	3462(2)	3464(2)
Z	4	4
Contact S...C (Å)	3,41(1) (à 293 K) 3,44(1) (à 140 K)	3,54(1) (à 293 K) 3,45(1) (à 120 K)
Contraction volumique (Å³)	125	149
Δr_{FE-L} (Å)	0,218	0,200

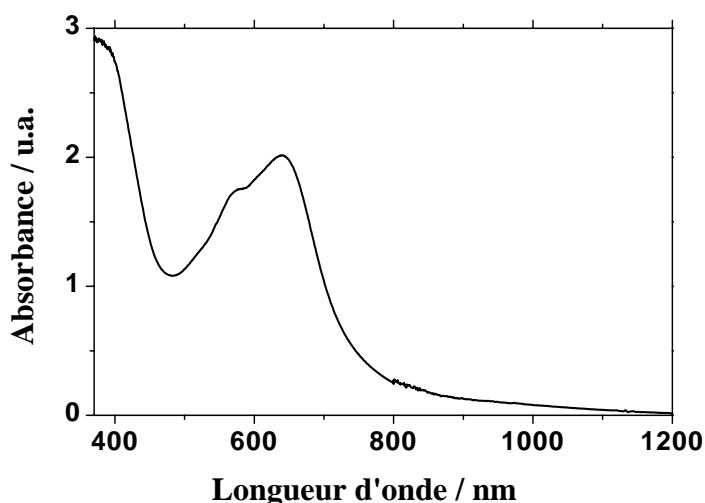
Tableau II.2 : Paramètres cristallins des deux phases du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$. La première partie du tableau est relative aux paramètres de maille à température ambiante. La deuxième partie est relative à quelques paramètres cristallographiques évoluant lors de la transition de spin.

II.2.2- Propriétés optiques et photomagnétiques

II.2.2.1- Spectroscopie d'absorption

La figure II.6 rapporte le spectre UV-Visible de la phase **I** à 77 K [13], caractéristique de la famille des $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$. Ce spectre est constitué de deux bandes d'absorption très intenses autour de 640 nm et en-dessous de 400 nm. Les absorptions à haute énergie peuvent être attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des ligands aromatiques et la bande autour de 640 nm à un transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT : Metal-Ligand Charge Transfer) associé à l'état singulet BS.

Une étude en température a révélé une atténuation de l'intensité de la transition $^1MLCT-BS$ lors du passage $BS \rightarrow HS$ [13]. Toutefois, l'intensité de la bande de transfert de charge ($\epsilon = 1230 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [13]) est telle que les transitions électroniques d-d du métal ($\epsilon(d_{BS}-d_{BS}) \approx 42,5$ et $27,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [20b] et $\epsilon(d_{HS}-d_{HS}) \approx 4,8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [20b]) sont masquées. La couleur du composé au cours de la TS reste inchangée (verte foncée). Ce comportement est différent de celui rapporté pour les analogues tétrazoles et triazoles connus pour présenter un fort thermochromisme associé à la modification des transitions électroniques $d_{BS}-d_{BS}$ et $d_{HS}-d_{HS}$. Enfin, il peut être remarqué que la transition électronique $^1MLCT-BS$ est très large. Ce point est particulièrement important pour les études photomagnétiques. Ainsi, il peut être envisagé de réaliser des excitations conduisant à l'effet LIESST jusqu'à des longueurs d'onde avoisinant les 800-900 nm où traditionnellement le LIESST inverse est observé. Ce point sera discuté dans le chapitre suivant (cf. II.3).



*Figure II.6 : Spectre UV-Visible de la phase **I** du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ à 77 K, enrobé dans un film d'acétate de cellulose.*

II.2.2.2- L'effet LIESST

Les propriétés photomagnétiques de plusieurs composés de la famille $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ ont été enregistrées en irradiant le composé à 647 nm. L'encadré II.2 rapporte quelques unes de ces expériences. Il semble à première vue que plus le composé est coopératif, plus la valeur du T(LIESST) augmente [3].

Dans le cas de la phase **I**, les propriétés photomagnétiques ont été testées à différentes longueurs d'onde (488,0 – 514,5 nm, 530,9 nm et 647,1 – 676,4 nm). La figure de l'encadré II.2 rapporte l'expérience réalisée avec une irradiation à 647,1 – 676,4 nm sur la phase **I** [13]. Le taux de photoconversion de l'ensemble de ces longueurs d'onde a été estimé à 20 % et le T(LIESST) déterminé à 78 K.

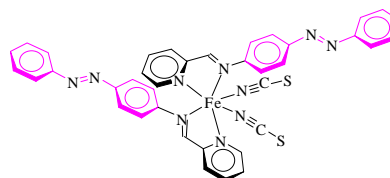
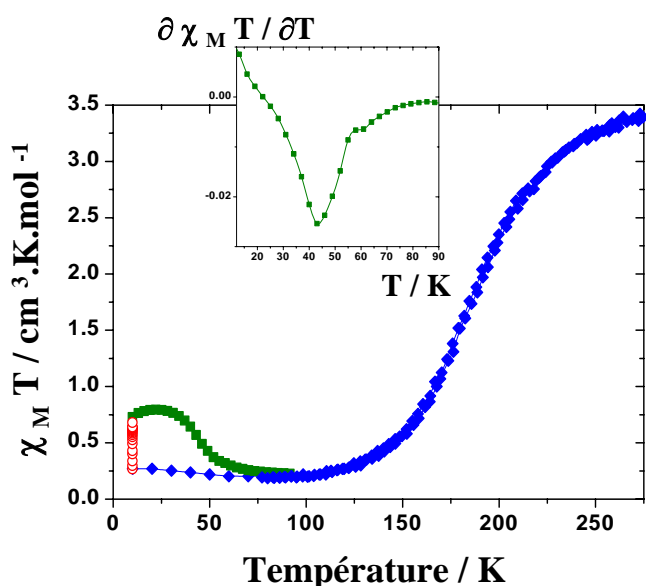
L'étude photomagnétique de la phase **II** est, quant à elle, très sommaire. Nous savons juste que l'effet photomagnétique se produit à 10 K conduisant à 20 % d'état HS photo-induit [14].

II.2.3- Points importants à retenir

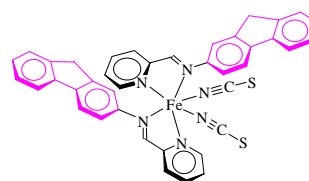
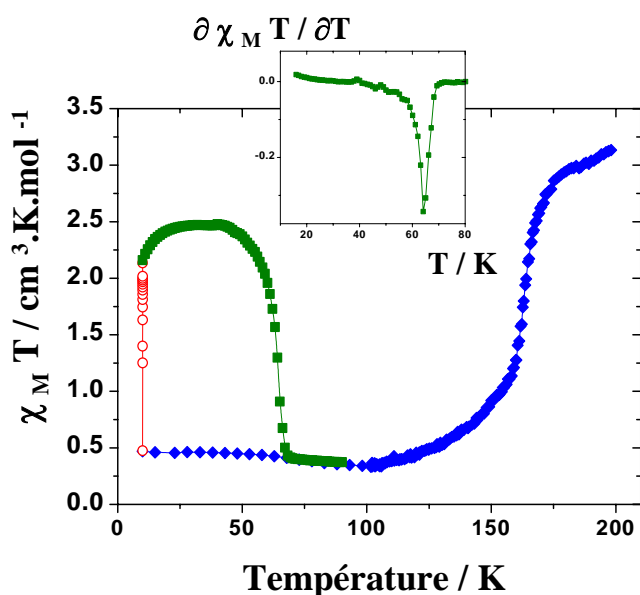
Dans ce chapitre, nous avons décrit la famille de composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ pour lesquels les variations de ligands permettent d'influer sur la coopérativité, offrant ainsi une grande variété de comportements magnétiques. Des études cristallographiques ont décrit deux types structuraux pour cette famille, l'un orthorhombique, Pccn, et l'autre monoclinique, P2₁/c. Malgré une différence dans l'agencement moléculaire, les structures peuvent globalement se décrire comme un empilement de pseudo-feuillets parallèles entre eux. La connexion entre ces feuillets par le biais de liaison S-C est responsable de l'intensité des interactions coopératives au sein du matériau. Plus cette connexion est forte, plus la coopérativité l'est également [15,17].

Dans le cas du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, deux phases cristallographiques ont été déterminées; l'une orthorhombique très coopérative (phase **I**), l'autre monoclinique peu coopérative (phase **II**). D'un point de vue structural, les deux phases se différencient, d'une part par leur empilement différent, d'autre part par une contraction volumique de la maille et une variation des contacts inter-feuillets au cours de la TS, plus grandes pour la phase **II** que pour la phase **I** [13,19,21]. Ces deux observations associées peuvent faire penser à une rigidité du réseau orthorhombique supérieure à celle du réseau monoclinique. Or, les interactions élastiques au sein du matériau sont responsables de la coopérativité (cf partie I.1.4). Ainsi, une plus grande rigidité peut être associée à une transition de spin plus abrupte. Ceci est cohérent avec les observations réalisées sur les phases **I** et **II**. Le suivi des paramètres de maille en fonction de la température est en cours d'étude afin de déterminer précisément la compressibilité de chacun des réseaux.

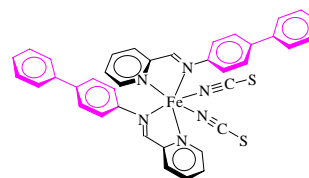
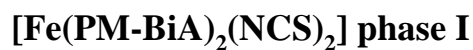
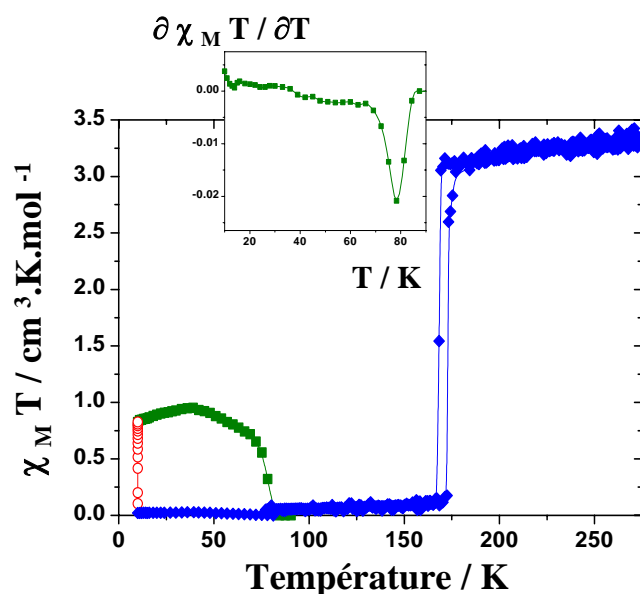
Encadré II.2 : Propriétés photomagnétiques de quelques composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$



$T(\text{LIESST}) = 44 \text{ K}$



$T(\text{LIESST}) = 64 \text{ K}$



$T(\text{LIESST}) = 78 \text{ K}$

La transition de spin thermique se caractérise également par une variation importante de la distance Fe-ligand, Δr_{HL} . Celle-ci est de 0,218 Å pour la phase **I** et de 0,200 Å pour la phase **II**. Ce paramètre est extrêmement important pour les études photomagnétiques puisqu'il détermine le positionnement relatif des puits de potentiel HS et BS.

Une étude de spectroscopie d'absorption UV-Visible sur la phase **I** du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, a révélé la présence d'une large bande de transfert de charge du métal vers le ligand. Les transitions électroniques d-d associées à l'ion Fe(II) sont masquées. Il est alors envisagé que des photo-excitations réalisées sur l'ensemble du spectre visible conduisent à la population de l'état HS selon le mécanisme de l'effet LIESST. Une irradiation à 647 nm a déjà été rapportée pour la phase **I** donnant lieu à une population partielle de l'état HS [13].

Nous allons décrire dans le chapitre suivant, l'influence d'une irradiation à 830 nm sur la mesure du T(LIESST) et les cinétiques de relaxation des deux phases du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$. A l'aide des paramètres cinétiques, nous proposerons un modèle de simulation du T(LIESST) qui nous servira de base pour discuter, d'une part du caractère critique du T(LIESST), et d'autre part de l'influence des paramètres cinétiques sur les propriétés photomagnétiques.

II.3 – PROPRIETES PHOTOMAGNETIQUES DES PHASES I ET II DU $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$

II.3.1- L'effet LIESST

Dans ce travail, nous avons irradié les phases **I** et **II** du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, à 830 nm. Ces expériences sont présentées sur la figure II.7. Il apparaît clairement que l'irradiation à 830 nm induit une augmentation de la réponse magnétique à 10 K. Dans le cas de la phase **I**, le produit $\chi_M T$ croît de 0,15 à 2,74 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$. Pour la phase **II**, le produit $\chi_M T$ croît de 0,2 à 2,12 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$. Une fois l'irradiation stoppée, le système est chauffé à vitesse constante (0,3 K/min), jusqu'au retour à l'état initial. Les comportements magnétiques après irradiation diffèrent complètement. Dans le cas de la phase **I**, le produit $\chi_M T$ reste pratiquement constant jusqu'à 70 K et diminue fortement entre 70 et 80 K. La position du minimum dans la dérivé de $\chi_M T$ par rapport à la température donne un T(LIESST) de 78 K. Dans le cas de la phase **II**, le produit $\chi_M T$ diminue dès le début de la mesure. La valeur du T(LIESST) est estimée à 34 K.

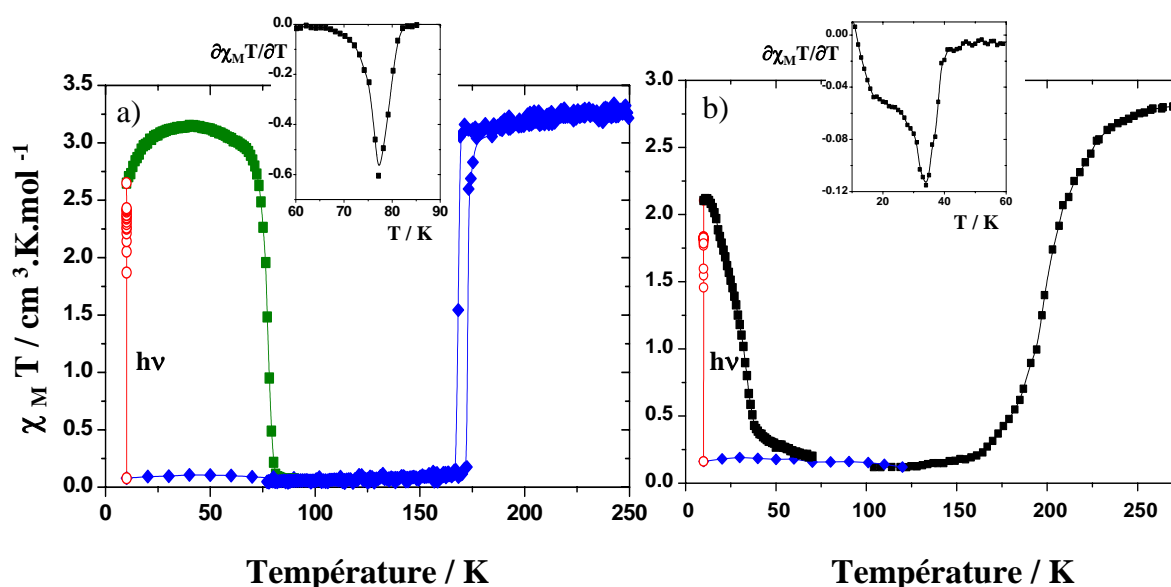


Figure II.7 : Propriétés photomagnétiques pour les phases **I** (a) et **II** (b); (\blacklozenge) avant irradiation, (\circ) pendant irradiation à 830 nm, à 10 K et (\blacksquare) après irradiation jusqu'à saturation. Les encarts présentent la dérivé de $\chi_M T$ par rapport à la température.

Suite à ces expériences, différentes remarques peuvent être formulées. La première concerne l'augmentation de la réponse magnétique sous irradiation à 830 nm. Ce résultat suggère une population de l'état HS selon le mécanisme de l'effet LIESST. L'effet LIESST-inverse observé dans les mêmes conditions d'irradiation sur les complexes contenant le ligand tétrazole [20a] n'aurait entraîné aucune modification du signal magnétique. Une telle observation de l'effet LIESST direct pour $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ peut être attribuée à la présence de la transition électronique $^1MLCT-BS$ très large et intense qui masque totalement les bandes d'absorption d-d de l'état HS attendue entre 800 et 850 nm.

La deuxième remarque concerne l'efficacité de l'irradiation. La valeur maximale du χ_{MT} de la courbe de mesure du T(LIESST) de la phase **I** est de $3,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 44 K. Cette valeur, proche de celle observée à haute température ($3,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), suggère la population quasi-quantitative de l'état HS sous l'effet de l'irradiation à 830 nm. A l'inverse, rappelons que l'irradiation à 647 nm ne conduisait qu'à 20 % de population. Cette apparente contradiction peut être interprétée en analysant attentivement le spectre d'absorption. Lorsque l'irradiation se situe dans la queue de la bande d'absorption, c'est-à-dire à 830 nm, l'atténuation de l'intensité due à la pénétration au sein de l'échantillon est beaucoup plus limitée qu'à 647 nm où le matériau est fortement absorbant. En conséquence, le rendement de conversion à 830 nm est fortement amélioré.

La troisième remarque concerne l'allure des courbes de mesure du T(LIESST). Clairement, la courbe T(LIESST) de la phase **II** est beaucoup plus graduelle que celle de la phase **I**. Il semble même qu'elle soit l'image de la transition de spin thermique. Ceci suggère que la coopérativité de la TS thermique influe directement sur la forme de la courbe T(LIESST). Nous reviendrons sur cette idée par la suite (cf. II.3.5).

Enfin, la dernière remarque porte sur la valeur du T(LIESST). La limite de l'information photo-inscrite est beaucoup plus faible pour la phase **II** (34 K) que pour la phase **I** (78 K). En première approche, une diminution du T(LIESST) est attendue lorsque $T_{1/2}$ augmente en accord avec la loi en énergie inverse [22] et la récente observation de l'évolution du T(LIESST) en fonction de $T_{1/2}$ ($T(\text{LIESST}) = T^\circ - 0,3 \cdot T_{1/2}$) [2,6]. Cependant, il est surprenant de noter que les deux phases ne sont pas situées sur la même droite. La phase **I** est placée sur la droite définie par $T^\circ = 120$ et la phase **II** sur la droite $T^\circ = 100$. Jusqu'à présent, les composés possédant la même sphère de coordination appartenaient toujours à la même droite T° (cf figure II.2). Il semble donc qu'il existe une différence majeure entre les deux phases, capable de modifier totalement la valeur de T° . Le paragraphe suivant est consacré à une étude comparative des cinétiques de relaxation de chacune de deux phases.

II.3.2- Les cinétiques de relaxation

II.3.2.1- La phase II

a) Expériences

Les cinétiques de relaxation de l'état HS après irradiation à 830 nm ont été enregistrées à différentes températures. Expérimentalement, le système est irradié à 10 K jusqu'à saturation puis amené sous irradiation à la température d'étude de la cinétique de relaxation. Une fois la température stabilisée, l'irradiation est coupée et l'évolution temporelle est enregistrée. La figure II.8 rapporte les cinétiques de relaxation en fonction du temps dans la zone de température 6 – 44 K. La valeur de la fraction HS est déterminée par rapport à la valeur du produit $\chi_M T$ à haute température selon l'expression II.1, où $(\chi_M T)_{HT}$ représente la valeur du produit $\chi_M T$ à haute température relatif à 100 % de molécules dans l'état HS. $\chi_M T(t)$ est l'évolution temporelle de $\chi_M T$ mesurée.

$$\gamma_{HS}(t) = \frac{\chi_M T(t)}{(\chi_M T)_{HT}} \quad \text{éq. II.1}$$

Il est intéressant de constater que sur tout l'intervalle de température étudié, le profil des cinétiques de relaxation de la phase II (figure II.8) suit un comportement du premier ordre. Ceci est cohérent avec la faible coopérativité de cette phase suggérée par la transition de spin graduelle.

Notons enfin, que les cinétiques à 6, 10 et 20 K sont sensiblement identiques démontrant l'existence d'une zone où les processus de relaxation sont indépendants de la température.

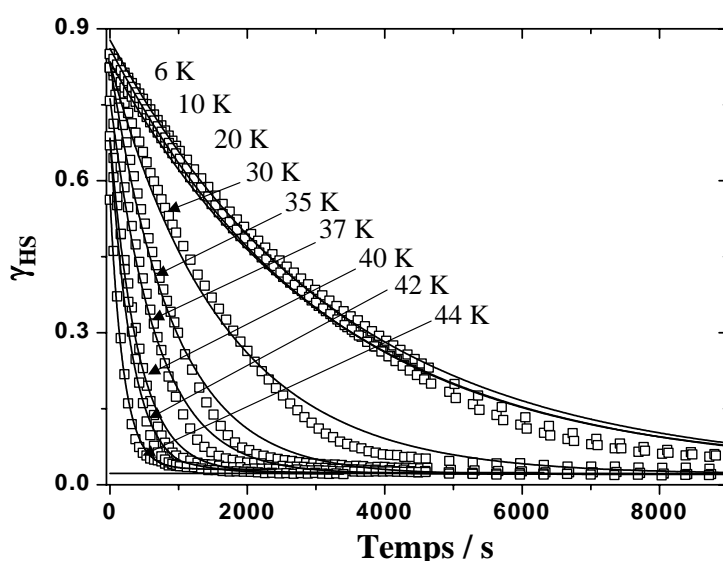


Figure II.8 : Evolution de la fraction HS après irradiation à 830 nm de la phase II en fonction du temps, à différentes températures. Les courbes en trait plein représentent les simulations effectuées à l'aide des équations II.2 et II.3.

b) Paramétrisation

L'allure des courbes de relaxation est de type exponentiel. Le calcul des paramètres cinétiques est obtenu à l'aide des équations II.2 et II.3. $\gamma_{HS}(t \rightarrow \infty)$ et $\gamma_{HS}(t \rightarrow 0)$ représentent respectivement la fraction HS résiduelle à la fin et au début de la relaxation.

$$\gamma_{HS}(t) = \gamma_{HS}(t \rightarrow \infty) + \gamma_{HS}(t \rightarrow 0).e^{-k_{HL}(T).t} \quad \text{éq. II.2}$$

avec $k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty).e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$ éq. II.3

La figure II.8 montre la comparaison des courbes expérimentales et paramétrées. L'estimation de la constante de relaxation aux différentes températures permet de tracer le graphe d'Arrhénius (figure II.9) et d'extraire les paramètres cinétiques. En-dessous de 20 K, la relaxation est quasi-indépendante de la température ce qui est en accord avec un processus régi par effet tunnel. La constante de relaxation $k_{HL}(T \rightarrow 0)[6-20]$ est estimée à $3,3.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Au-dessus de 20 K, la courbe suit une loi d'Arrhénius qui peut être vue comme la somme des effets tunnel provenant des niveaux vibrationnels thermiquement peuplés. La régression linéaire dans cette zone activée

thermiquement donne les paramètres suivants : $E_a[30-44] = 145 \text{ cm}^{-1}$, $k_{HL}(T \rightarrow \infty)[30-44] = 0,62 \text{ s}^{-1}$.

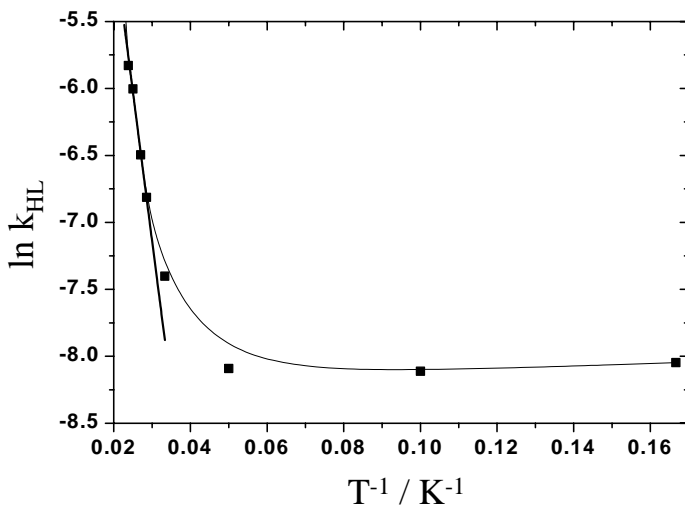


Figure II.9 : Représentation d'Arrhénius pour les cinétiques de la phase II. La droite représente la régression linéaire obtenue dans la zone activée thermiquement.

II.3.2.2- La phase I

a) Expériences

Les cinétiques de relaxation de l'état HS après irradiation à 830 nm ont été enregistrées à différentes températures. La figure II.10 rapporte ces cinétiques de relaxation en fonction du temps dans la zone de température 55 – 80 K. A la vue de ces résultats, différentes remarques doivent être formulées : (i) en-dessous de 60 K, la relaxation gérée par l'effet tunnel est très lente. Ainsi à 10 K, seulement 6 % des molécules HS relaxent vers l'état BS en l'espace de 10 heures.

Les durées de vie sont alors de l'ordre de 10^6 secondes, inaccessibles avec notre appareil de mesure; (ii) la cinétique à 60 K est également incomplète sur 10 heures d'étude. Toutefois, il a été décidé pour des raisons de temps d'occupation du SQUID de limiter nos mesures à 10 heures. Nous sommes conscients que dans ce cas l'estimation des paramètres cinétiques sera également limitée; (iii) enfin, au-dessus de 80 K, la relaxation devient trop rapide pour une détection avec notre magnétomètre à SQUID. La dernière cinétique exploitable est celle réalisée à 78 K.

Pour toutes les cinétiques, la fraction HS a été déterminée selon l'équation II.1. L'allure des courbes de relaxation montre une déviation au comportement cinétique du premier ordre. Nous avons vu dans la partie I.2 qu'une telle déviation pouvait être interprétée comme la signature d'un processus autoaccélééré dû à la présence de fortes interactions coopératives dans le matériau.

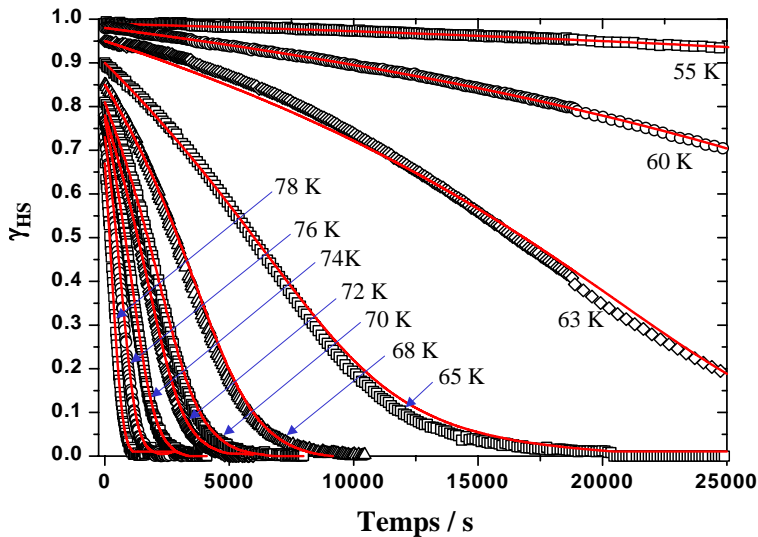


Figure II.10 : Evolution de la fraction HS après irradiation à 830 nm de la phase I en fonction du temps et pour différentes températures. Cette évolution a été calculée selon l'équation II.1. Les traits pleins représentent les simulations effectuées à partir des équations I.13-15.

b) Paramétrisation

Le traitement utilisé pour paramétrer le comportement sigmoïdal des cinétiques de relaxation a été décrit dans la partie I (éqs I.13-15). La figure II.10 présente le meilleur accord entre l'expérience et les courbes simulées. A chaque température, la constante de relaxation $k_{HL}(T)$, définie par l'équation I.14, et le terme d'auto-accélération $\alpha(T)$ sont déterminés. On peut alors tracer la représentation d'Arrhénius (figure II.11) qui permet de déduire l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. La régression linéaire dans la zone 70-78 K donne les valeurs suivantes : $E_a[70-78] = 1100 \text{ cm}^{-1}$, $k_{HL}(T \rightarrow \infty)[70-78] = 1.10^6 \text{ s}^{-1}$.

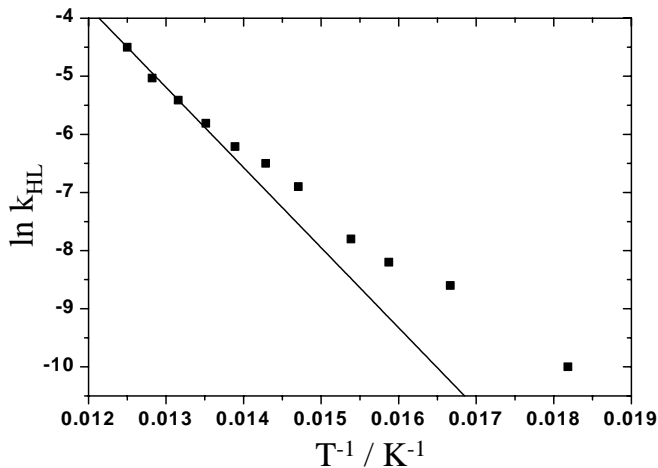


Figure II.11 : Représentation du graphe d'Arrhénius pour les cinétiques de relaxation de la phase I. La droite en trait plein représente la régression linéaire effectuée sur les valeurs à haute température. La prise en compte des points expérimentaux en-dessous de 70 K conduit à une simulation erronée du T(LIESST).

c) Remarques

A ce stade, nous devons souligner plusieurs points importants concernant l'estimation des paramètres cinétiques.

- La première remarque concerne la détermination de ces paramètres dans le régime activé thermiquement. Les valeurs que nous avons déterminées se trouvent dans la zone intermédiaire entre le régime activé thermiquement et celui régi par l'effet tunnel. Dès lors, ces valeurs sont certainement sous-estimées. Toutefois, il est intéressant de noter la grande différence avec les paramètres de la phase II : les paramètres de la phase I sont nettement plus importants que ceux de la phase II.

- Une deuxième remarque porte sur l'estimation de $k_{HL}(T \rightarrow 0)$. Elle est extrêmement délicate puisque les cinétiques de relaxation dans le régime tunnel sont trop lentes pour être correctement paramétrées. Cependant, si l'on considère que 63 K est la dernière cinétique complète que l'on ait pu enregistrer, la valeur de la constante de relaxation à cette température extrapolée à celle de $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ suggère une valeur de $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ inférieure à $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Une telle valeur, bien que surestimée, est déjà nettement inférieure à celle trouvée pour la phase II.

- Un autre point concerne la détermination du terme d'auto-accélération. Hauser a mis en évidence sa dépendance en température [23]. Dans le régime activé thermiquement $\alpha(T)$ évolue comme $E_a^*/k_B T$ alors qu'à basse température il tend vers une valeur constante $\alpha(T \rightarrow 0)$. Les cinétiques de relaxation entre 70 et 78 K suggèrent que $E_a^*[70-78]$ soit de 120 cm^{-1} . Aussi, si l'on considère que le régime purement tunnel commence en-dessous de 40 K, la valeur de $\alpha(T \rightarrow 0)$ doit être de l'ordre de 4,3. Cette valeur est inférieure à celle rapportée pour les composés $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, $\alpha(T \rightarrow 0) \approx 5$ [23] et $[Fe_{0,50}Zn_{0,50}(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$, $\alpha(T \rightarrow 0) \approx 6$ [24].

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la valeur de E_a^* (120 cm^{-1}) est inférieure à la valeur de la coopérativité issue d'une paramétrisation en champ moyen de la transition de spin thermique ($\Gamma = 280 \text{ cm}^{-1}$ [3]). Ceci rend difficile une éventuelle corrélation entre la coopérativité de la transition de spin thermique et les propriétés photomagnétiques.

- Enfin, la dernière remarque concerne la comparaison des paramètres cinétiques des deux phases coopérative et peu coopérative à ceux issus de la littérature. Capes et coll. [8] ont rassemblé un certain nombre de données expérimentales auxquelles peuvent s'ajouter celles relatives à la famille du $[Fe(bpp)_2]X_2 \cdot nH_2O$ [25]. Globalement, les composés coopératifs présentent des énergies d'activation comprises entre 800 et 1200 cm^{-1} et un facteur pré-exponentiel compris entre 10^3 et 10^7 s^{-1} . Les composés faiblement coopératifs présentent des valeurs d'énergie d'activation comprise entre 100 et 200 cm^{-1} et un facteur pré-exponentiel compris entre 10^{-2} et 10 s^{-1} . Les données obtenues pour les phases **I** et **II** du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ sont, à cet égard, totalement cohérentes. La différence entre les paramètres des phases **I** et **II** sera discutée dans le paragraphe suivant en reportant diverses simulations de T(LIESST).

II.3.3- Simulation du T(LIESST)

II.3.3.1- Le modèle

La mesure du T(LIESST) allie à la fois l'effet du temps et l'effet de la température sur l'évolution de la fraction HS. Si l'on veut modéliser cette évolution, il faut tenir compte de ces deux contributions. Rappelons le déroulement d'une expérience de T(LIESST) : le système est irradié à 10 K et à saturation le matériau est lentement chauffé dans l'obscurité. L'augmentation de la température s'effectue par pas de un degré avec une pause de 60 secondes à chaque température. Les expériences habituelles mettent 120 secondes pour atteindre la température suivante et 60 secondes pour enregistrer le signal à chaque température.

Afin de faciliter la simulation d'une expérience, nous avons fait l'hypothèse que le système restait un temps Δt de 180 s ($= 120 + 60 \text{ s}$) à la température T_i . Durant ce temps Δt , le système évolue suivant l'équation I.13 (évolution temporelle à température constante). Notons qu'alors la fraction HS évolue à chaque température T_i . Ce point est particulièrement important dans le cas de déclin sigmoïdal. A titre d'exemple, la fraction HS initiale à la température T_{i+1} est la fraction HS atteinte au temps Δt à la température T_i (équation I.13) :

$$(\gamma_{HS})_{T_{i+1}}^{t=0} = (\gamma_{HS})_{T_i}^{t=\Delta t}$$

Une expérience de T(LIESST) recouvre aussi bien la zone régie par l'effet tunnel que celle activée thermiquement. Il est donc indispensable de décrire parfaitement ces deux domaines

plus ou moins intimement liés. A cette fin, nous avons décomposé le terme $k_{HL}(T)$ en une somme de constantes de relaxation attribuées, respectivement, aux domaines indépendants et dépendants de la température. L'expression II.4 se réfère à un système sans interactions et l'expression II.5 à un composé coopératif.

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -\gamma_{HS} \left\{ k_{HL}(T \rightarrow 0) + k_{HL}(T \rightarrow \infty) \cdot e^{-E_a/k_B T_i} \right\} \quad \text{éq. II.4}$$

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -\gamma_{HS} \left\{ k_{HL}(T \rightarrow 0) + k_{HL}(T \rightarrow \infty) \cdot e^{-E_a/k_B T_i} \right\} \cdot e^{\alpha(T_i) \cdot (1-\gamma_{HS})} \quad \text{éq. II.5}$$

Dans le cas des systèmes coopératifs, il doit être signalé que l'influence du terme d'autoaccélération $\alpha(T_i)$ sur les domaines activés thermiquement et régi par effet tunnel est prise en compte. Rappelons que Hauser et coll. ont montré que ce terme de coopérativité ne dépendait pas de la température de manière identique dans la région tunnel et dans la région activée thermiquement [23]. Dans la première région, $\alpha(T_i)$ est constant, tandis que dans la seconde, il varie comme l'inverse de la température (cf équation I.15). Dans la simulation des systèmes coopératifs, nous prenons à $T_i < T_\alpha$, $\alpha(T_i) = E_a^*/k_B T_\alpha$, et à $T_i > T_\alpha$, $\alpha(T_i) = E_a^*/k_B T_i$. Pour la phase I du $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, E_a^* est égale à 120 cm^{-1} et la valeur de T_α est fixée à 40 K. Ce choix a été guidé par le fait que les cinétiques de relaxation à 10 K et à 40 K sont très proches révélant ainsi la zone de relaxation indépendante de la température.

Enfin, il doit être noté que les expériences T(LIESST) indiquent une diminution du produit $\chi_M T$ à basse température alors que les processus de relaxation dans cette région sont indépendants de la température. Une telle variation peut être attribuée à l'anisotropie du Fe(II) dans son environnement pseudo-octaédrique. Une manière simple de prendre en compte ce comportement purement magnétique dans la simulation du T(LIESST) est de se référer à l'éclatement en champ nul des niveaux électroniques de l'ion Fe(II). Les équations régissant ce comportement sont bien connues et sont rapportées par les expressions II.6 pour un moment de spin total $S = 2$ [26]. D représente le paramètre d'éclatement en champ nul et g , le facteur de Landé. Dans cette équation, l'orientation aléatoire de notre échantillon par rapport au champ magnétique (mesure sur poudre) a été prise en compte. Elle correspond à la moyenne des contributions parallèles et perpendiculaires au champ magnétique.

$$\chi_M T_{\parallel} = \frac{3}{4} \cdot g^2 \cdot \frac{e^{-D/kT} + 4e^{-4D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT} + 2e^{-4D/kT}} \quad \chi_M T_{\perp} = \frac{1}{4} \cdot g^2 \cdot \frac{kT}{D} \cdot \frac{9 - 7e^{-D/kT} - 2e^{-4D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT} + 2e^{-4D/kT}}$$

$$(\chi_M T)_{ZFS} = \frac{\chi_M T_{\parallel} + 2 \cdot \chi_M T_{\perp}}{3} \quad \text{éq. II.6}$$

En résumé, nous tenons compte dans le modèle (i) du temps Δt passé à chaque température lors de la mesure, (ii) de la variation du terme $\alpha(T)$ avec la température (T_α), (iii) de la relaxation dans l'effet tunnel et dans le régime activé thermiquement (éq. II.4-5) et (iv) de l'anisotropie de l'ion Fe(II) (éq. II.6). Les paramètres cinétiques utilisés sont ceux déterminés par les cinétiques de relaxation. L'équation finale permettant de simuler la mesure T(LIESST) est $\chi_M T = (\chi_M T)_{ZFS} \cdot \gamma_{HS}(t)$.

II.3.3.2- Les simulations

La figure II.12 compare la simulation et la mesure expérimentale du T(LIESST) de la phase I coopérative. Il apparaît clairement que la mesure du T(LIESST) est très bien décrite par la simulation. Ceci est indirectement une preuve que les paramètres cinétiques issus des études de relaxation sont significatifs.

Les paramètres d'éclatement en champ nul ont été déterminés en enregistrant la courbe de T(LIESST) à partir de 2 K. En-dessous de 20 K, le produit $\chi_M T$ diminue fortement et tend vers zéro lorsque la température s'approche de 2 K. Les paramètres $g = 2,18$ et $D = 18 \text{ cm}^{-1}$ permettent de très bien décrire ce comportement aux basses températures. Notons qu'une valeur de 18 cm^{-1} pour le facteur D est très grande pour l'ion Fe(II) en comparaison de celle généralement connue [26]. Il est alors possible que la diminution du produit $\chi_M T$ à basse température ne soit pas uniquement due à l'éclatement en champ nul, mais également à des interactions intermoléculaires. Les valeurs apparentes de g et D seraient donc surestimées.

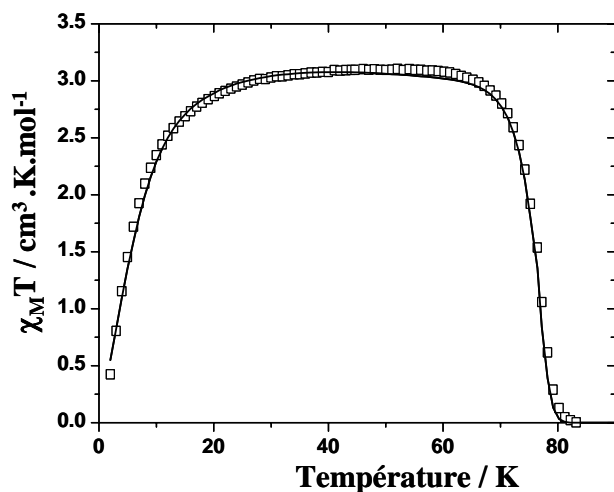


Figure II.12 : Courbes expérimentale (\square) et simulée (—) de la mesure du T(LIESST) de la phase I avec $g = 2,18$; $D = 18 \text{ cm}^{-1}$; $k_{HL}(T \rightarrow 0) = 2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{HL}(T \rightarrow \infty) = 1.10^6 \text{ s}^{-1}$; $E_a = 1100 \text{ cm}^{-1}$; $E_a^* = 120 \text{ cm}^{-1}$.

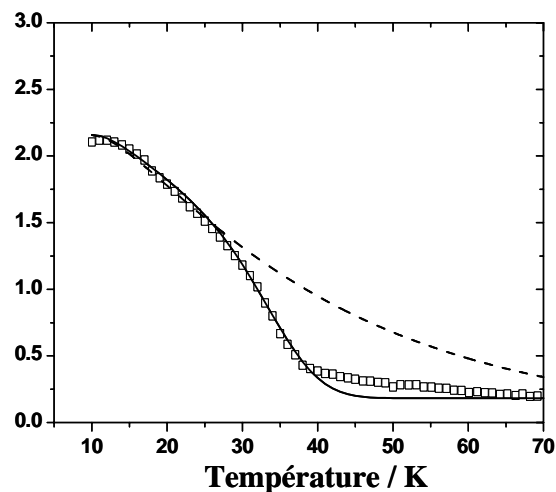


Figure II.13 : Courbes expérimentale (\square) et simulée (—) de la mesure T(LIESST) de la phase II avec $g = 2,12$; $D = 12,5 \text{ cm}^{-1}$; $k_{HL}(T \rightarrow 0) = 3,8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_{HL}(T \rightarrow \infty) = 0,62 \text{ s}^{-1}$; $E_a = 145 \text{ cm}^{-1}$; (--) Simulation sans régime activé thermiquement.

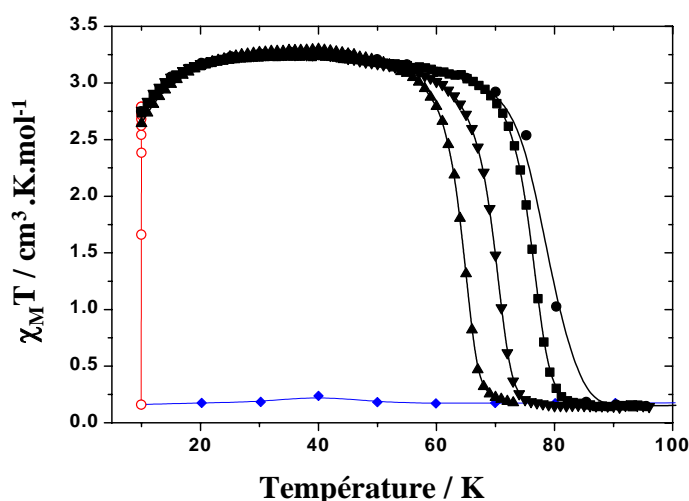
La figure II.13 représente les données expérimentales et simulées de la phase II. Notons que la simulation tient compte de la population incomplète de l'état HS. La courbe est donc calculée avec 83 % de molécules HS. Signalons également que les simulations diffèrent suivant les valeurs de g et D . Si en première approximation les paramètres g et D sont identiques à ceux de la phase I, le signal magnétique est trop faible par rapport à l'expérience. Par contre, un paramètre $g = 2,12$ et un facteur $D = 12,5 \text{ cm}^{-1}$ permettent un accord satisfaisant avec l'expérience. Une telle modification des paramètres g et D peut être reliée aux différences d'agencement moléculaire entre les phases I et II.

II.3.4- Notation T(LIESST) ou T_c (LIESST) ?

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que l'utilisation des paramètres cinétiques, estimés à partir des relaxations, permet de reproduire le comportement d'une expérience T(LIESST) pour des systèmes coopératif ou peu coopératif. Toutefois, une question reste en suspens : quelle est la signification du T(LIESST) ? Dans les premiers articles, il avait été proposé la notation T_c (LIESST) comme température critique de disparition de l'information photo-inscrite. Mais, est-ce une température critique dans le sens d'une transition de phase, ou bien un paramètre évoluant en fonction des contraintes ? Nous avons décidé, afin de discuter cette question, d'effectuer différentes expériences autour de la phase I. L'influence de la vitesse de chauffage sera tout particulièrement discutée.

II.3.4.1- Effet de vitesse

La figure II.14 rapporte les expériences effectuées sur la phase I à différentes vitesses de montée en température. Comme attendu, la valeur T(LIESST) diminue lorsque le temps de pause augmente. Un ralentissement de la vitesse de chauffage laisse plus de temps au processus de relaxation pour s'effectuer et, par conséquent, la valeur du T(LIESST) diminue. Le caractère



abrupte semble également être affecté, mais dans une moindre mesure, par la vitesse de montée en température. Plus la vitesse de chauffage est lente et plus le caractère abrupt est marqué.

Figure II.14 : Effet du temps de pause lors de la mesure du T(LIESST). (●) 240 s/5K; (■) 180 s/K; (▼) 600 s/K; (▲) 2400 s/K.

Nous avons repris les simulations du T(LIESST) en modifiant le temps de pause. Notons que plus le temps de pause est long, plus le temps passé à chaque température est grand devant le temps mis pour changer de température. En conséquence, notre première approximation consistant à négliger l'effet de la stabilisation en température devient de plus en plus valide.

La figure II.15 rapporte les différentes simulations. Globalement, la diminution du T(LIESST) avec l'augmentation du temps de pause est bien simulée. L'expérience réalisée avec un temps de pause de 2400 secondes (figure II.14) montre que jusqu'à 60 K, l'état HS reste peuplé de manière quantitative. Ce maintien de la population HS jusqu'à 60 K ne peut pas être reproduit avec une constante de relaxation dans l'effet tunnel, $k_{HL}(T \rightarrow 0)$, de $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Il est nécessaire de diminuer cette valeur d'un ordre de grandeur à $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Une telle diminution n'est, en fait, pas surprenante compte tenu de la surestimation réalisée au cours de l'étude des relaxations.

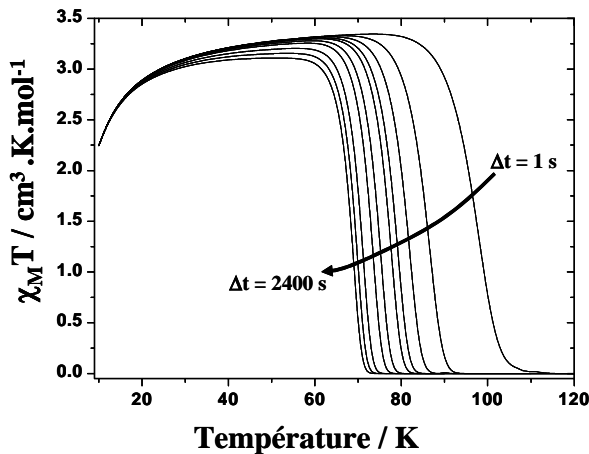


Figure II.15 : Courbes simulées de mesure du T(LIESST) en fonction du temps de pause; 1 s, 10 s, 30 s, 60 s, 90 s, 180 s, 300 s, 600 s, 900 s, 1200 s et 2400 s. Les paramètres utilisés sont : $g = 2,18$ et $D = 18 \text{ cm}^{-1}$; $k_{HL}(T \rightarrow 0) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $k_{HL}(T \rightarrow \infty) = 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$; $E_a = 1100 \text{ cm}^{-1}$; $E_a^* = 120 \text{ cm}^{-1}$.

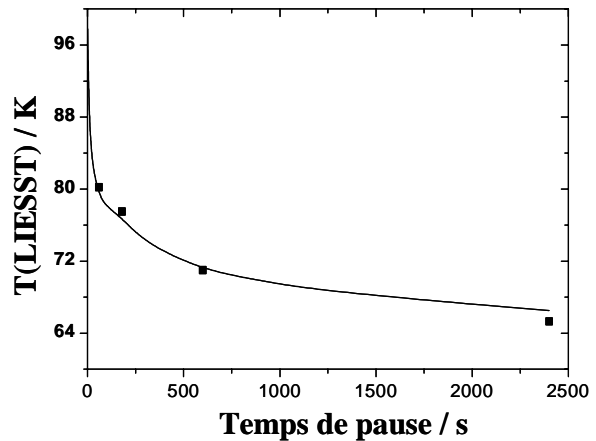


Figure II.16 : Comparaison de l'évolution du T(LIESST) expérimental (■) et simulé (—) en fonction du temps de pause de mesure.

II.3.4.2- Le T(LIESST), une température critique ?

La figure II.16 présente une comparaison entre les T(LIESST) expérimentaux et simulés. Plus le temps de pause est court et plus le T(LIESST) augmente rapidement. A l'inverse, plus le temps de pause est long, moins la valeur du T(LIESST) évolue. Toutefois, il est important de noter qu'un changement du temps de pause de 180 secondes (soit 4 h de mesure) à 2400

secondes (soit 48 h de mesure) fait varier le T(LIESST) de seulement 15 K, alors que le passage de 180 secondes (soit 4 h de mesure) à 0,1 seconde (soit théoriquement 8 s de mesure) induit une modification de 40 K sur le T(LIESST).

Revenons sur la notion de température critique. Est-ce que le T(LIESST) est une température critique ? Pour répondre à cette question, il faut d'abord définir les conditions d'existence du T(LIESST). Reprenons le mode opératoire d'une mesure classique. Après irradiation à saturation on chauffe l'échantillon par pas de un degré dans le noir jusqu'à effacement de l'état magnétique photo-induit. La détermination du T(LIESST) s'effectue s'il existe un minimum dans la courbe de la dérivé du signal magnétique en fonction de la température. On ne peut donc parler de T(LIESST) que s'il y a un minimum dans cette dérivé.

Il est clair, qu'à vitesse infiniment lente, on n'observe pas de T(LIESST). De même, lorsque la vitesse de chauffage est de l'ordre de grandeur de la constante de relaxation de l'effet tunnel, la mesure du T(LIESST) est également impossible. La figure II.17 rapporte la dépendance thermique de la fraction HS à différentes valeurs de $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ pour un temps de pause classique de 180 secondes. Lorsque $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ est de l'ordre de grandeur du temps de mesure, l'évolution de la fraction HS en fonction de la température est graduelle et ne présente pas de point d'inflexion. Dès lors, la dérivé (figure II.18) ne présente aucun minimum et la valeur T(LIESST) n'est pas estimable. En fait, le processus de relaxation est essentiellement gouverné par la région à effet tunnel où l'évolution des paramètres est indépendante de la température. La décroissance du signal photo-inscrit en fonction de la température est directement liée au temps de mesure et suit une loi exponentielle. La figure II.13 rapporte l'expérience de la phase II et présente la comparaison entre un déclin purement gouverné par l'effet tunnel et celui tenant compte du régime activé thermiquement. La zone permettant l'estimation du T(LIESST) est ainsi clairement illustrée.

Lorsque $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ devient petit par rapport à la vitesse de mesure, le régime activé thermiquement gouverne la forme de la courbe de mesure du T(LIESST). Un point d'inflexion apparaît sur la courbe $\chi_M T(t, T)$, ou $\gamma_{HS}(t, T)$, et le minimum de la dérivé définit le T(LIESST). A vitesse constante de balayage en température, la valeur T(LIESST) ne dépend que du régime activé thermiquement. Cette température dépend alors des paramètres intrinsèques du système dans le régime activé thermiquement, $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$, E_a et $\alpha(T)$. La modification du paramètre $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ associé à l'effet tunnel change la forme de la courbe T(LIESST) sans réellement affecter la valeur finale du T(LIESST).

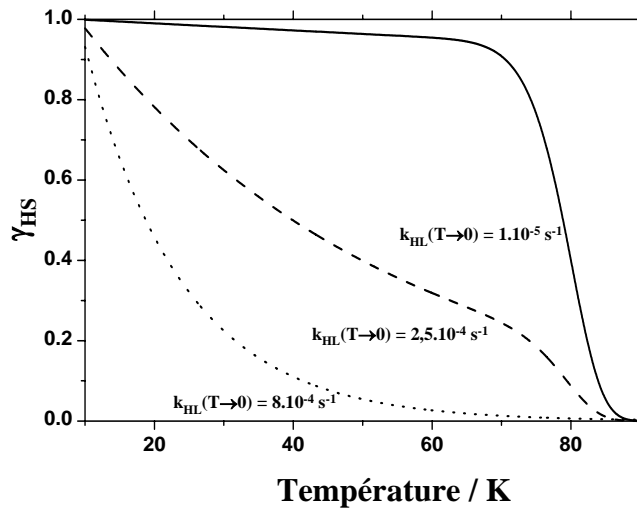


Figure II.17 : Etude de l'influence de $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ sur l'allure de la courbe $T(LIESST)$. Les courbes ont été calculées pour $k_{HL}(T \rightarrow 0) = 1.10^{-5} s^{-1}$ (-), $2,5.10^{-4} s^{-1}$ (--) et $8.10^{-4} s^{-1}$ (...).

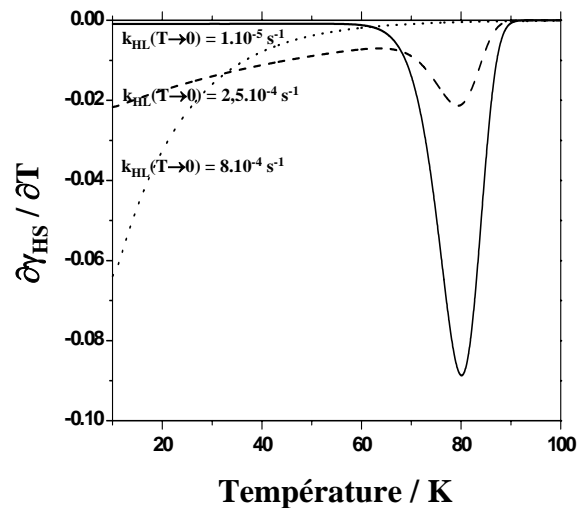


Figure II.18 : Dérivés des courbes de $T(LIESST)$ en fonction de la température et de $k_{HL}(T \rightarrow 0)$.

La notion de température "critique" est cependant relative puisque la zone frontière entre les régimes tunnel et activé thermiquement n'est pas nettement définie. En effet, il a déjà été souligné que le régime activé thermiquement était, en réalité, une somme de processus tunnel. Il apparaît alors délicat de définir le $T(LIESST)$ comme la température critique de passage entre le régime tunnel et celui activé thermiquement. Le $T(LIESST)$ reste une valeur liée aux propriétés intrinsèques du matériau et l'effet de la vitesse de mesure est, dans une certaine proportion, négligeable.

II.3.5- Comparaison des phases I et II : simulations et discussions

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que le modèle de simulation du $T(LIESST)$ permettait de simuler de manière satisfaisante les données expérimentales issues des phases I et II. Dans ce paragraphe, nous allons tenter d'identifier, en effectuant diverses simulations, le paramètre clef capable d'expliquer la forte variation de $T(LIESST)$ entre les deux phases.

II.3.5.1- Influence de la coopérativité

La figure II.19a rapporte l'influence calculée de la coopérativité sur le $T(LIESST)$. La première observation concerne l'allure de la courbe. Plus la coopérativité est faible, plus la transition est graduelle. Ceci est parfaitement en accord avec les expériences réalisées sur les

phases **I** et **II** : la figure II.7 montre que la phase **I**, très coopérative, présente une courbe de mesure T(LIESST) très abrupte, tandis que la phase **II**, peu coopérative, présente une courbe très graduelle.

La deuxième remarque porte sur la valeur du T(LIESST). La figure II.19a montre que plus la coopérativité diminue, plus la valeur du T(LIESST) augmente (environ 6 K de variation pour E_a^* variant de 3003 à 0 cm^{-1}). Ceci s'oppose avec les résultats expérimentaux des phases **I** et **II**. La phase **I**, coopérative, a une valeur T(LIESST) de 78 K, supérieur à celle de la phase **II**, peu coopérative, égal à 34 K. De façon générale, une augmentation du T(LIESST) avec la diminution de E_a^* s'interprète très bien avec le phénomène d'auto-accélération observé dans les systèmes coopératifs. Pour une fraction HS donnée, lorsque E_a^* diminue, la barrière d'énergie globale du système augmente et les processus de relaxation ralentissent. Toutefois, l'influence de la coopérativité sur le T(LIESST) est faible. La simulation rapporte une variation de 6 K entre un système fortement coopératif ($E_a^* = 300 cm^{-1}$) et un système non coopératif ($E_a^* = 0 cm^{-1}$). Le faible effet de la coopérativité est en accord avec l'évolution expérimentale observée pour la famille $[Fe(bpp)_2]X_2 \cdot nH_2O$ où indépendamment du caractère abrupte ou graduel de la transition de spin thermique, tous les composés appartiennent à la même droite $T^\circ = 150 K$.

Cet ensemble de remarques suggère que dans le cas du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, la différence de T(LIESST) observée expérimentalement entre les phases **I** et **II** ne peut être associée à la coopérativité. L'influence d'un autre facteur doit être beaucoup plus importante et surtout devrait permettre de rendre compte de la variation du T(LIESST) entre les deux phases. Dans la suite de cette discussion, nous négligerons l'effet de la coopérativité.

II.3.5.2- Les paramètres des régimes tunnel et activé thermiquement

La figure II.19b illustre l'influence de la constante de relaxation du régime tunnel sur le T(LIESST). Globalement, le caractère graduel de la courbe de mesure augmente avec $k_{HL}(T \rightarrow 0)$. Ce comportement, déjà rapporté dans le paragraphe précédent, est lié à une augmentation des processus de relaxation dans le régime tunnel. Seule l'arrivée dans le régime activé thermiquement permet de définir le T(LIESST). L'influence de $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ sur le T(LIESST) est, en fait, très faible. Ainsi, selon la simulation (figure III.19b), l'augmentation de $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ de $2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ (paramètre de la phase **I**) à $3,2 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ (paramètre de la phase **II**) n'affecte en rien la valeur du T(LIESST).

Examinons maintenant l'influence des paramètres de la région activée thermiquement sur la valeur du T(LIESST). La figure II.19c rapporte la modification du T(LIESST) avec $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$. Clairement, la diminution de $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ augmente le T(LIESST). Pour une énergie d'activation donnée, la probabilité de passage de l'état HS vers l'état BS diminue lorsque $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ décroît. Toutefois, cette tendance est, là encore, opposée à l'évolution expérimentale du $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ entre la phase **I** et la phase **II**. Le terme pré-exponentiel de la phase **I** ($10^6 s^{-1}$) est supérieur à celui de la phase **II** ($0,62 s^{-1}$), tout comme le T(LIESST).

La figure II.19d rapporte la variation du T(LIESST) en fonction de l'énergie d'activation. L'influence de E_a sur le T(LIESST) est très importante. Ainsi, de 1100 cm^{-1} (paramètre de la phase I) à 200 cm^{-1} (paramètre proche de celui de la phase II) le T(LIESST) diminue de 50 K. Cette tendance est très intéressante car le calcul avec une valeur E_a de 200 cm^{-1} prédit une valeur de T(LIESST) dans la même région que celle enregistrée expérimentalement pour la phase II.

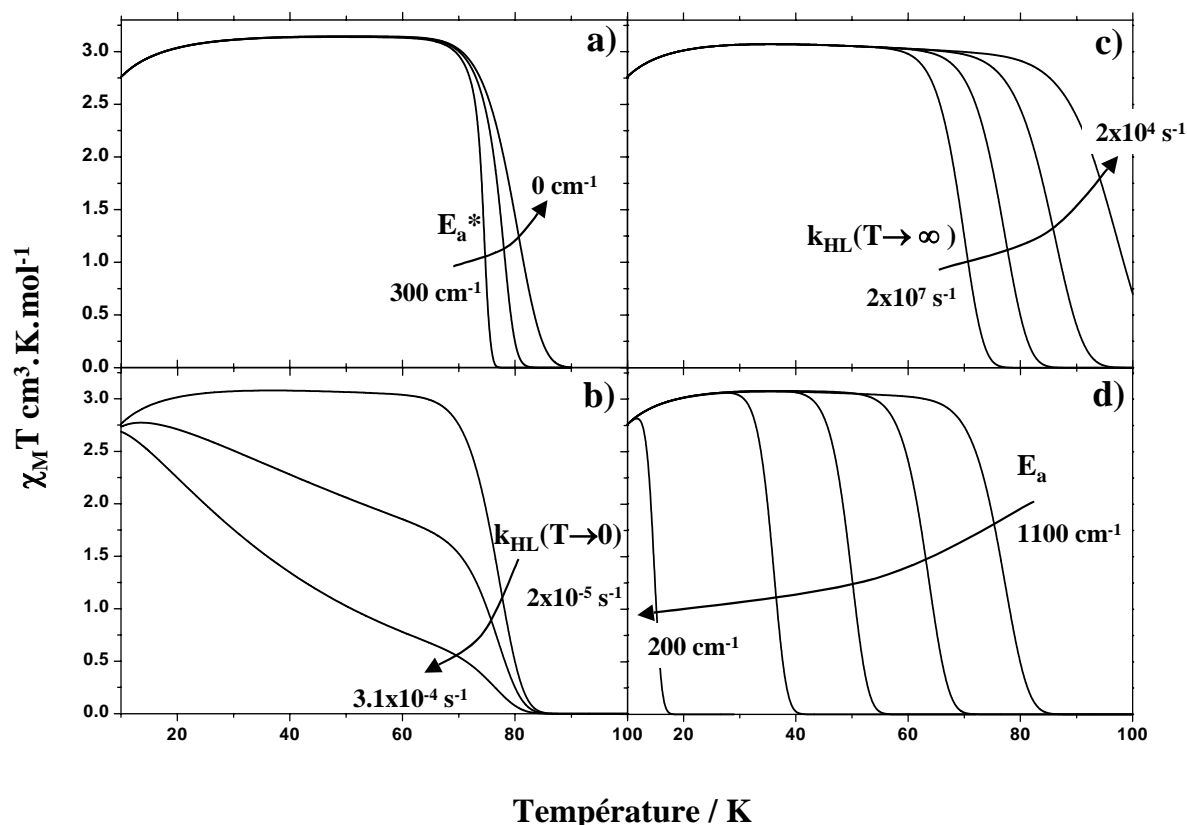


Figure II.19 : (a) Influence de la coopérativité sur le T(LIESST). Courbes simulées avec $E_a^* = 0, 120$ et 300 cm^{-1} . (b) Influence de $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ sur le T(LIESST). Courbes simulées avec $k_{HL}(T \rightarrow 0) = 1,8 \cdot 10^{-5}, 1,8 \cdot 10^{-4}$ et $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. (c) Influence de $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ sur le T(LIESST). Courbes simulées avec $k_{HL}(T \rightarrow \infty) = 2 \cdot 10^7, 2 \cdot 10^6, 2 \cdot 10^5$ et $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. (d) Influence de E_a sur le T(LIESST). Courbes simulées avec $E_a = 1100, 900, 700, 500$ et 200 cm^{-1} .

II.3.6- Conclusions

Ce chapitre était consacré aux propriétés photomagnétiques des phases I et II du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$. L'utilisation d'une irradiation a permis la population quasi-quantitative de l'état HS et la mesure du T(LIESST) met en évidence une forte différence de comportement entre les deux phases : la phase I présente une transition HS \rightarrow BS très abrupte à T(LIESST) = 78 K et la phase II, une transition très graduelle à T(LIESST) = 34 K.

Nous nous sommes attachés à comprendre l'origine de cette différence. Pour cela, les relaxations HS \rightarrow BS ont été enregistrées pour chacune des phases. L'allure des courbes de relaxation sont cohérentes avec un système coopératif dans le cas de la phase **I** et peu coopératif pour la phase **II**. Les paramètres cinétiques ont été extraits et discutés. Nous avons souligné la différence qui apparaissait entre le paramètre de coopérativité de la TS photo-induite et celui de la TS thermique. Cette différence pourrait être attribuée au changement dans le contact inter-feuillets au sein de la structure cristalline. En effet, la distance S-C passe de 3,41 Å à 293 K, à 3,44 Å à 140 K (tableau II.2) lors de la transition HS \rightarrow BS. Or, le rôle de ce contact semble primordial sur la coopérativité du matériau [15,17]. L'augmentation de cette distance défavorise la coopérativité. Ceci est cohérent avec les observations réalisées sur les phases **I** et **II**. Notons toutefois, qu'il est très difficile de quantifier l'influence d'une telle variation sur la coopérativité.

Par ailleurs, la phase **II** présente, quant à elle, un renforcement des contacts inter-feuillets qui deviennent identiques à ceux de la phase **I** à 140 K (tableau II.2). Or la phase **II** est peu coopérative. Cette apparente contradiction au vu des propriétés photomagnétiques différentes, peut se comprendre par une moindre rigidité du réseau de la phase **II** par rapport à celui de la phase **I**. Une étude cristallographique plus attentive pourrait permettre d'apporter une réponse [19], de même qu'une étude de la structure sous irradiation [27].

Afin d'identifier le paramètre influant sur les propriétés photomagnétiques, un modèle a été proposé pour simuler les mesures de T(LIESST).

Dans un premier temps, le caractère critique du T(LIESST) a été discuté sur la base d'expériences et de simulations d'effet de vitesse sur la mesure du T(LIESST). Il en a été conclu que le T(LIESST) était une valeur "limite" de photoinscription dans certaines conditions (vitesse de mesure), mais non critique. A vitesse de mesure donnée, le T(LIESST) ne dépend que des paramètres cinétiques du régime activé thermiquement.

Dans un deuxième temps, l'effet de chacun des facteurs cinétiques a été analysé à l'aide de simulations. Il a été déduit que la principale différence entre les propriétés photomagnétiques des phases **I** et **II** provient de la variation de l'énergie d'activation. La coopérativité semble donc jouer un rôle minime dans le maintien de l'information photo-inscrite. Cette variation d'énergie d'activation peut être reliée d'un point de vue cristallographique, à la variation de la longueur de liaison Fe-N lors de la transition de spin (tableau II.2). Dans la phase **I**, la variation de la longueur de liaison Δr_{HL} ($= 0,218$ Å) est plus grande que la variation Δr_{HL} ($= 0,200$ Å) de la phase **II**. Or, une augmentation de Δr_{HL} se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation, ralentissant ainsi les processus de relaxation. Là encore, de plus amples informations pourraient être obtenues à l'aide des structures cristallographiques résolues dans l'état HS photo-induit [27].

II.4 – LE LITH

II.4.1- Bistabilité photo-induite

La notion de bistabilité photo-induite est intéressante en terme de stockage d'information par la lumière. La bistabilité, c'est la possibilité pour un système d'exister dans deux états stables différents pour un même domaine de perturbation. Dans le cas d'une perturbation lumineuse (bistabilité photo-induite) l'état avant irradiation et celui après irradiation doivent être stables et différents d'un point de vue lecture de l'information inscrite (magnétisme, couleur, volume ...). En réalité, un des états est stable et l'autre est métastable, avec une très grande durée de vie, dans lequel le système est piégé.

Dans le cas des composés à transition de spin, l'effet LIESST permet de convertir un état BS (diamagnétique) stable en un état HS (paramagnétique) métastable dont la durée de vie peut atteindre plusieurs mois. Dans certaines conditions, où l'état métastable HS (paramagnétique) est originellement peuplé, le LIESST inverse permet de piéger l'état BS (diamagnétique) stable [20a,28]. Nous avons, dans ces deux cas, des situations de bistabilité photo-induite.

En 1998, Létard et coll. [13] ont mis en évidence une hystérésis thermique sous irradiation permanente à 647 nm. Lors de l'étude de la phase I du composé mononucléaire $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, il a été démontré que l'effet LIESST permettait de piéger l'état HS jusqu'à 78 K. Les auteurs ont étudié l'influence de la lumière lors du chauffage et du refroidissement du composé. Ils ont ainsi observé cette hystérésis thermique qu'ils ont nommée LITH pour "Light-Induced Thermal Hysteresis". La figure I.20 présente ce phénomène avec une irradiation à 647 nm. Cette hystérésis thermique photoinduite a été observée par la suite par Varret et coll. [24] sur le système $[Fe_xCo_{1-x}(btr)_2(NCS)_2].H_2O$.

Le LITH résulte de la compétition entre l'irradiation (population) et la relaxation (dépopulation) de l'état HS. Il apparaît dès lors intéressant de connaître les conditions permettant l'observation de cette hystérésis. Une équation maîtresse a été proposée, tenant compte de la population et de la relaxation du système [24,29-30]. Les simulations issues de ce modèle reproduisent avec plus ou moins de fidélité les expériences. Des expériences complémentaires sont actuellement réalisées [31] et la contribution du terme de population est particulièrement étudiée [32].

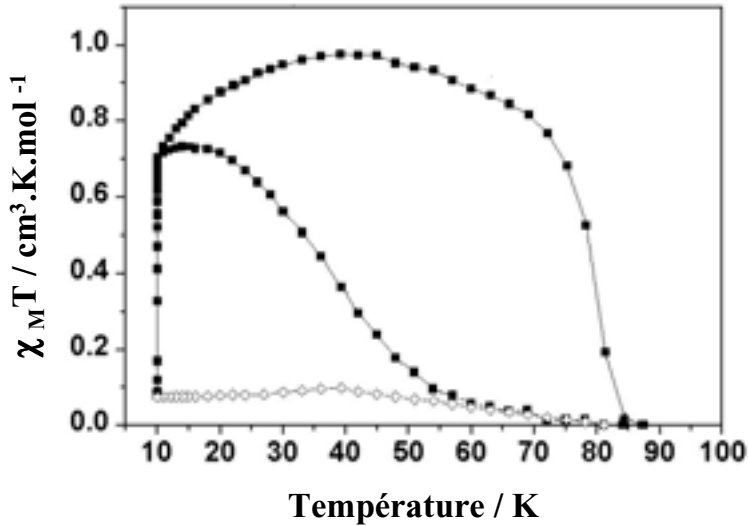


Figure II.20 : Expérience d'irradiation permanente à 647 nm lors du traitement thermique de la phase I du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ [13]. Evolution en température (◇) avant irradiation et (■) pendant irradiation.

Dans ce chapitre, nous rapporterons diverses expériences réalisées sur la phase I du $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$. Dans un premier temps, nous déterminerons le LITH quasi-statique de manière à caractériser la zone de bistabilité thermique. Ensuite, nous décrivons des expériences de cycles majeurs et mineurs que nous confronterons à des simulations afin de mieux comprendre le phénomène.

II.4.2- Détermination du LITH quasi-statique

La figure II.21 présente l'expérience obtenue avec une irradiation permanente à 830 nm. A 10 K, après irradiation à saturation, la température est augmentée à une vitesse constante de 0,3 K/min puis diminuée à 0,2 K/min.

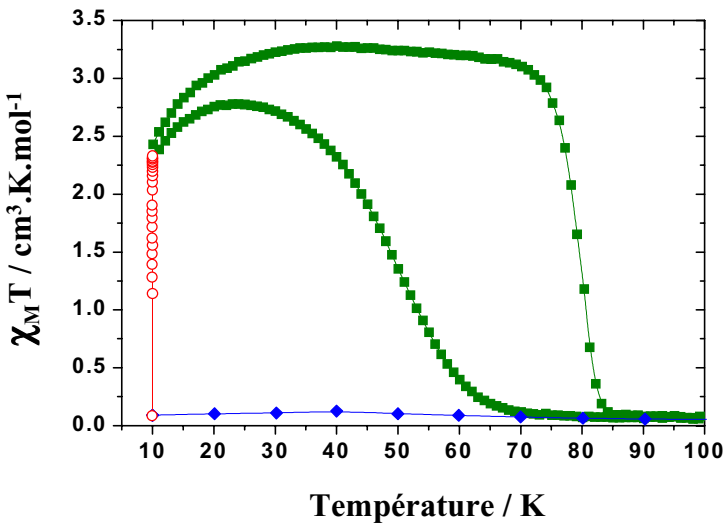


Figure II.21 : Boucle LITH sous irradiation permanente à 830 nm.

Trois remarques peuvent être formulées :

(i) La première concerne le pourcentage d'état HS photo-induit. Comme décrit préalablement (cf. partie II.3), l'irradiation à 830 nm conduit à une boucle LITH relative à une population complète.

(ii) La deuxième remarque est relative à l'intensité utilisée. Elle correspond aux conditions nécessaires pour éviter d'une part, tout effet de chauffage et d'autre part, permettre à la boucle d'hystérésis de se fermer à 10 K. Dans le cas d'une intensité trop faible, l'efficacité de la population est amoindrie et la saturation ne peut être atteinte au cours du refroidissement. La boucle d'hystérésis restera ouverte.

(iii) Enfin, la dernière remarque concerne le caractère dissymétrique de la boucle d'hystérésis. La branche de montée en température est beaucoup plus abrupte que celle de descente en température.

Nous devons avant tout savoir si cette hystérésis est purement cinétique ou si réellement le système présente un caractère bistable. Pour cela, nous avons enregistré à plusieurs températures les points photostationnaires en partant d'une fraction HS initiale nulle ou complète. Dans le cas d'une bistabilité, les points photostationnaires à une température donnée doivent être différents selon l'état initial (HS ou BS). La figure II.22 rapporte une telle expérience à 65 K. Nous constatons qu'après 12 heures d'irradiation en partant d'une fraction HS nulle ou d'une fraction HS quantitative, les deux courbes ne se rejoignent pas. Cela signifie qu'à cette température, les deux états atteints sous irradiation sont différents, révélant ainsi la bistabilité thermique.

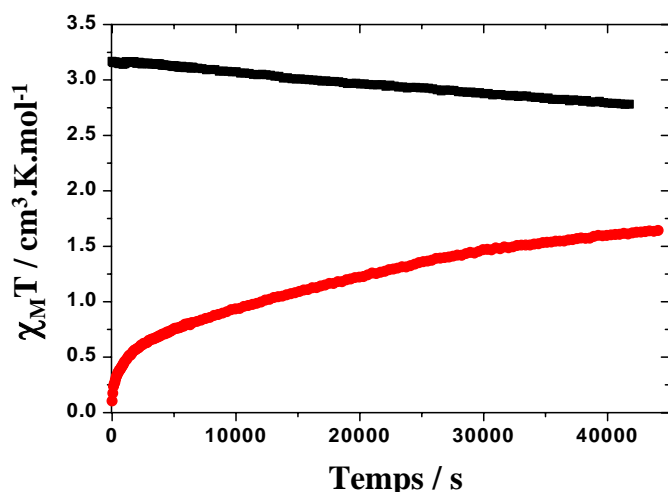


Figure II.22 : Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction du temps à 65 K sous irradiation à 830 nm. La courbe du bas représente l'obtention du point photostationnaire à partir de l'état BS et celle du haut à partir de l'état HS.

Si l'on reproduit ce type d'expérience à différentes températures, T_{hv} , l'enregistrement des points photostationnaires doit permettre de dessiner l'enveloppe d'une hystérésis quasi-statique. Sur la branche de refroidissement, l'échantillon est refroidi dans son état BS à la température T_{hv} . L'irradiation est alors appliquée et l'on enregistre l'évolution temporelle de $\chi_M T$. L'irradiation est stoppée lorsque l'état photostationnaire est atteint. L'information est ensuite effacée par

chauffage à 100 K pendant 5 minutes. T_{hv} a été fixée successivement à 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 30 et 20 K. Sur la branche de chauffage, le système est préalablement irradié à saturation à 10 K puis chauffé à la température T_{hv} où l'état photostationnaire est enregistré. T_{hv} a été successivement fixée à 10, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 65 et 70 K après effacement de l'information par chauffage à 100 K pendant 5 minutes.

La figure II.23 compare l'hystérésis cinétique et l'hystérésis quasi-statique issue des points photostationnaires. Cette expérience met en évidence une hystérésis quasi-statique (10 K de largeur) plus petite que l'hystérésis apparente (35 K de largeur). Remarquons que le caractère dissymétrique de la boucle est conservé dans l'hystérésis quasi-statique.

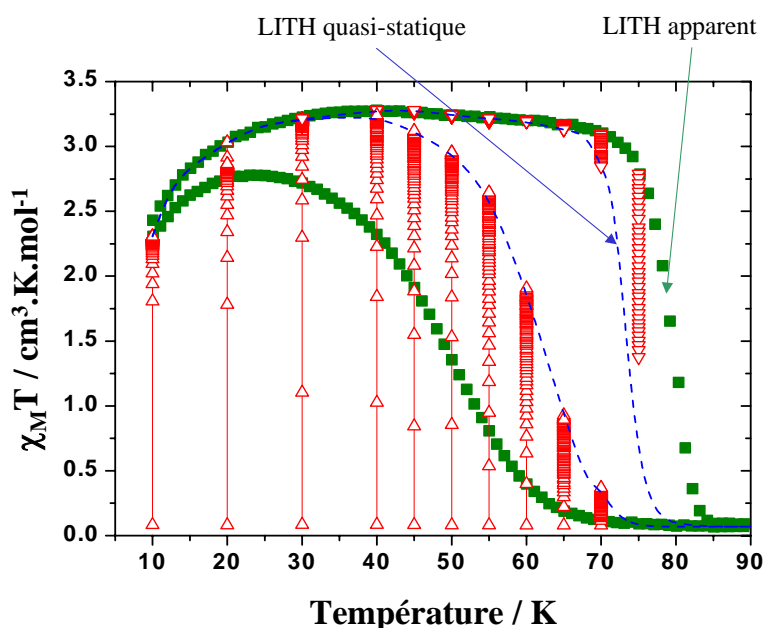


Figure II.23 : Enregistrement des points photostationnaires qui dessinent l'enveloppe de l'hystérésis quasi-statique (---) comparée à l'hystérésis cinétique (■). Irradiations à partir de l'état BS (Δ) et HS (∇).

Ces expériences sont à rapprocher de celles récemment réalisées sur le composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ [30]. Ce composé, fortement coopératif, présente une boucle LITH d'environ 6 K de largeur. Les points photostationnaires ont été enregistrés à plusieurs température révélant une hystérésis quasi-statique. Un effet de vitesse de balayage en température a également été effectué montrant que la largeur de l'hystérésis est affectée par la vitesse de mesure. Pour ce composé également la boucle LITH était fortement dissymétrique.

II.4.3- Cycles majeurs et mineurs

Une des théories de l'observation d'une hystérésis provient de la présence de domaine de molécules dans le même état. Des études ont été réalisées sur les hystérésis thermo- et piezo-induites avec l'analyse des interactions entre domaines par le modèle de Preisach [33-34]. Toutefois, aucuns travaux ne présentent de cycles mineurs au sein d'une boucle LITH. Nous

avons tenté d'enregistrer les cycles mineurs en partant – d'une part d'un état initial BS – d'autre part d'un état initial HS.

La figure II.24 rapporte divers cycles mineurs à partir d'un état initial BS. Le système dans l'état BS est refroidit lentement (0,2 K/min) à T_{lim} sous irradiation à 830 nm, puis lentement chauffé (0,3 K/min) jusqu'à 90 K. L'information est ainsi inscrite puis effacée. L'expérience est reproduite en fixant T_{lim} à 10, 30, 40, 45, 50 et 55 K. La figure II.24 rapporte les divers cycles mineurs. On constate que plus T_{lim} est élevée plus la branche de montée en température est graduelle.

La figure II.25 rapporte les expériences réalisées à partir d'un état initial HS. A 10 K, le système est irradié puis chauffé jusqu'à T_{lim} . Il est ensuite refroidi jusqu'à 10 K. La température T_{lim} est progressivement élevée de 60, 65, 70, 72, 74, 76, 78 à 90 K. Les courbes obtenues illustrent la compétition entre relaxation et population. Plus la température T_{lim} est proche de la zone activée thermiquement, plus le produit $\chi_M T$ diminue rapidement. La présence d'une courbure est de plus en plus marquée. Par contre, pour des températures $T_{lim} < 65$ K, les branches de chauffage et de refroidissement sont identiques. Aucune relaxation ne semble se produire.

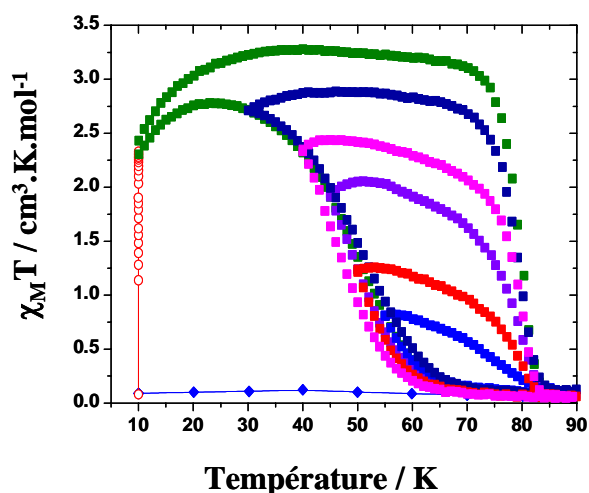


Figure II.24 : Cycles LITH mineurs à partir d'un état initial BS.

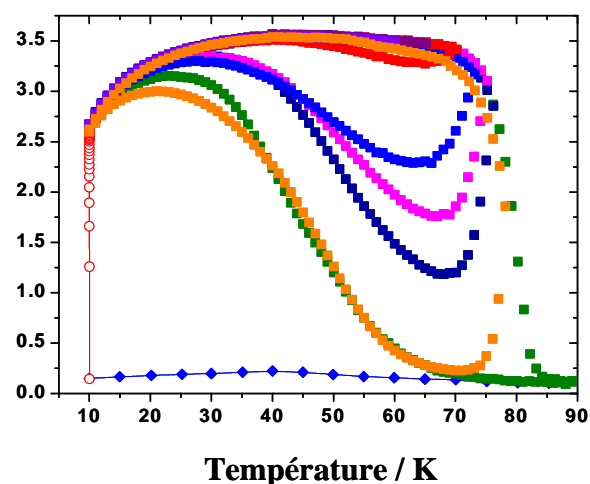


Figure II.25 : cycles LITH mineurs à partir d'un état initial HS.

II.4.4- Simulation d'une boucle LITH

II.4.4.1- Les premiers essais

La simulation des cycles LITH est loin d'être triviale et se confronte à de nombreuses difficultés. C'est pourquoi nous avons mené ce travail simultanément avec Cristian Enachescu et François Varret de l'Université de Versailles ainsi qu'avec Jean-Pierre Ader de l'Université de Bordeaux. Les résultats que nous présentons ici, sont une synthèse de ces collaborations.

Le premier modèle permettant de décrire une hystérésis photo-induite a été proposé par Varret et coll. [24]. L'équation maîtresse (éq. II.7) proposée résulte de la compétition entre population et relaxation à température constante, avec $k_{HL}(T, \gamma_{HS})$ défini par les équation I.14-15. $I_0\omega$ représente la probabilité de passage de l'état BS vers l'état HS. Varret et coll ont montré à l'aide de cette équation maîtresse que seuls les systèmes développant de fortes interactions coopératives ($\alpha(T) > 4$) pouvaient présenter une boucle d'hystérésis thermique photo-induite [24]. Ceci explique l'absence de boucle LITH dans la phase II.

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = I_0\omega(1 - \gamma_{HS}) - k_{HL}(T, \gamma_{HS}) \cdot \gamma_{HS} \quad \text{éq. II.7}$$

En introduisant ce terme de population dans le modèle que nous avons précédemment utilisé pour simuler le T(LIESST), nous pouvons espérer simuler la boucle LITH en tenant compte de la différence de vitesse entre le chauffage et le refroidissement. La figure II.26 rapporte la meilleure simulation effectuée avec les paramètres cinétiques déterminés dans le chapitre II.3 et $I_0\omega = 450 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

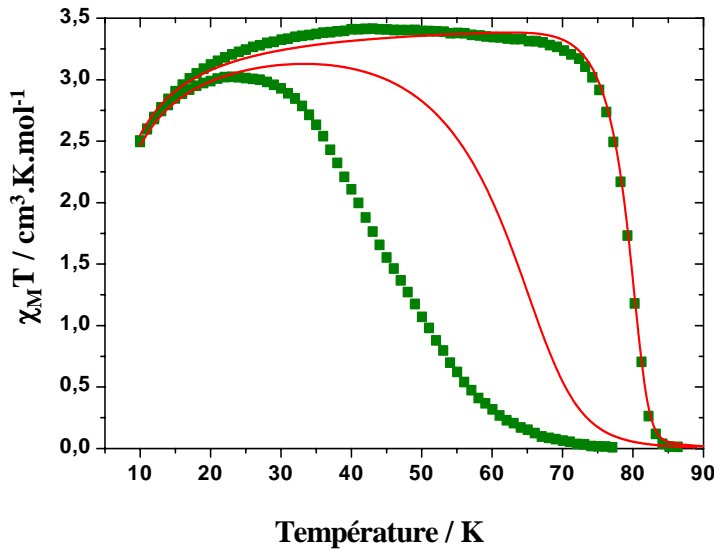


Figure II.26 : Courbes expérimentale (■) et simulée du LITH (—) avec $I_0\omega = 450 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Clairement, la simulation ne rend pas correctement compte de l'expérience. Les paramètres cinétiques étant fixés, le seul paramètre ajustable est l'intensité de l'irradiation. Si la branche simulée de descente en température est supérieure à celle expérimentale, ceci semble indiquer que l'irradiation est trop importante. En réalité, il n'en est rien. La diminution de l'intensité entraîne la formation de boucle LITH ouverte. La figure II.27 rapporte la simulation obtenue avec un facteur $I_0\omega = 150 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

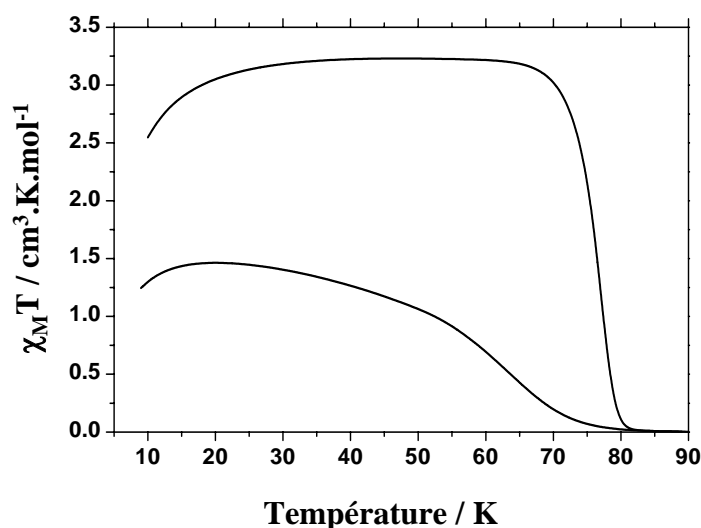


Figure II.27 : Courbe simulée du LITH avec une faible intensité d'irradiation $I_0\omega = 150.10^{-6} s^{-1}$.

Le point faible de cette simulation concerne la mauvaise description de la branche de refroidissement. La branche expérimentale est beaucoup plus graduelle que celle simulée. Par analogie aux cinétiques de relaxation décrites par des exponentielles étirées, du fait de la présence d'inhomogénéités de constitution, il est alors intéressant de connaître l'influence des inhomogénéités de photo-excitation sur les propriétés photomagnétiques.

Pour cela, nous avons mené une série d'expériences de T(LIESST) à différents taux de population HS. L'objectif est d'obtenir des informations sur le rôle de la "configuration" du matériau sur le T(LIESST). Par "configuration", nous entendons, la saturation ou non du matériau. Il est important de connaître les propriétés photomagnétiques du systèmes à partir d'états non saturés.

II.4.4.2- Etude des inhomogénéités de photo-excitation

a) Effet de la longueur d'onde

Dans le cas de la phase I du $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, nous avons montré qu'une irradiation à 647 nm conduisait à seulement 20 % de molécules HS tandis qu'une irradiation à 830 nm induisait une conversion quasi-complète. La présence d'une bande de transfert de charge très intense dans le domaine visible explique ce phénomène. L'influence sur la valeur du T(LIESST) est négligeable. Le T(LIESST) déduit de ces deux expériences est identique (encadré II.2 et figure II.7a), tout comme celui issu d'une irradiation à 532 nm. Le choix de la longueur d'onde d'irradiation par rapport au T(LIESST) semble donc peu important.

b) Effet de la durée d'irradiation

L'évolution du T(LIESST) en fonction du temps de photoexcitation a été étudié en irradiant le matériau pendant des durées variables à 10 K. La fraction HS initiale est ainsi modifiée. Les T(LIESST) sont ensuite enregistrés de manière classique, temps de pause = 180

secondes (figure II.28). La valeur du T(LIESST) est globalement peu affectée par le taux de population initial. La figure II.29 rapporte les courbes simulées et la figure II.30 compare les T(LIESST) déduits des courbes expérimentales et calculées.

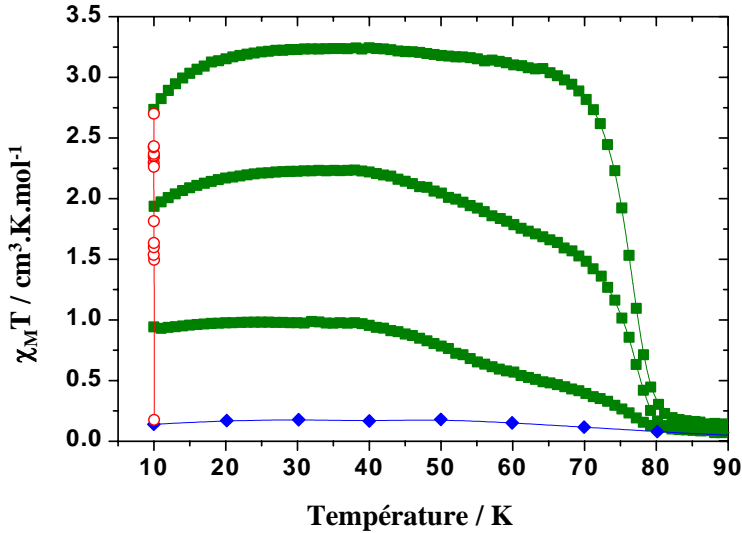


Figure II.28 : Mesures du T(LIESST) après différents temps d'irradiation à 10 K.

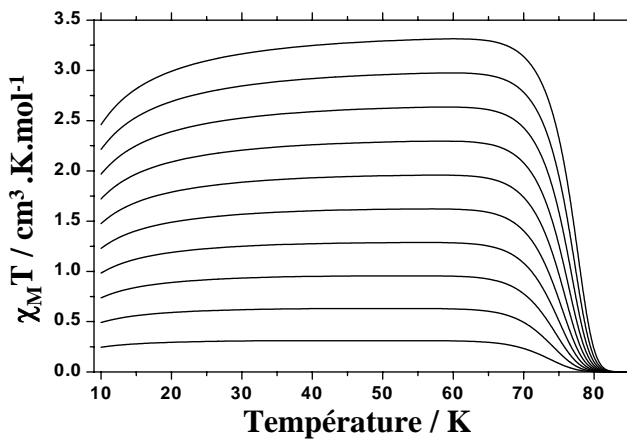


Figure II.29 : Simulations des mesures T(LIESST) en fonction du taux de population initial à 10 K.

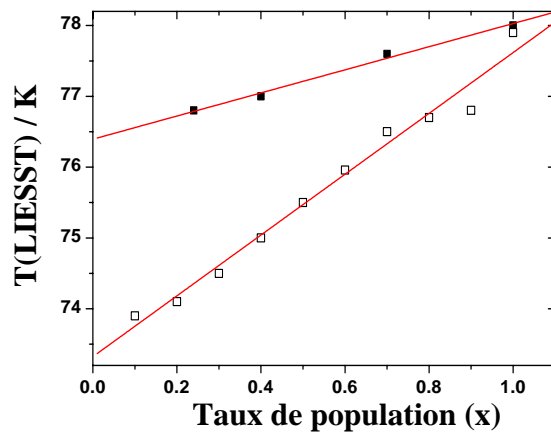


Figure II.30 : Comparaison des évolutions expérimentale (■) et simulée (□) du T(LIESST) en fonction du taux de population à 10 K. Les droites en trait plein représentent les régressions linéaires.

Les variations expérimentales du T(LIESST) en fonction du taux de population sont très faibles. Le T(LIESST) varie de 78 K à 76,6 K. Les simulations présentent le même comportement avec, toutefois, un écart de 4 K sur le T(LIESST). Les régressions linéaires des deux ensembles de points, avec x, le taux de population variant entre 0 et 1, sont pour la droite expérimentale $T(\text{LIESST}) = 1,6x + 76,4$ et pour la droite simulée $T(\text{LIESST}) = 4,4x + 73,3$.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que le caractère abrupte de la transition HS \rightarrow BS diminue avec le taux de population. La figure II.31 compare les largeurs à mi-hauteur de la dérivé issues de l'expérience et de la simulation. Plus la largeur à mi-hauteur est grande, plus la transition est graduelle.

La variation expérimentale de la largeur à mi-hauteur de la dérivé n'excède pas un degré et la régression linéaire est définie par $L = -1,3x + 5,7$. La simulation est, quant à elle, légèrement supérieure (3,5 K) et la régression linéaire est $L = -3,2x + 8,8$.

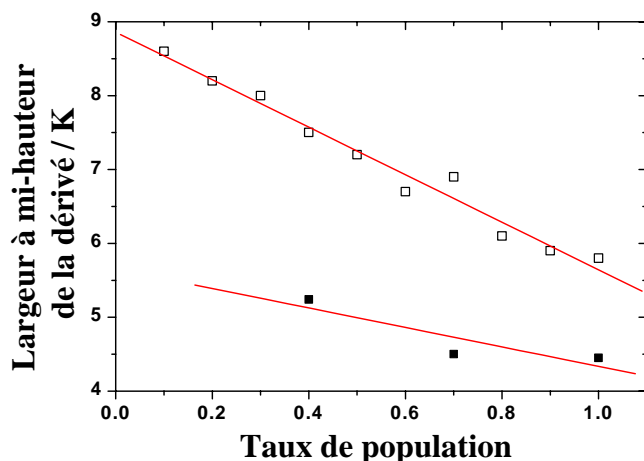


Figure II.31 : Comparaison de la largeur à mi-hauteur de la dérivé expérimentale (■) et simulée (□) en fonction du taux de population à 10 K. Les droites en trait plein représentent les régressions linéaires.

c) Choix de la température d'irradiation

L'enregistrement des points photostationnaires a montré que suivant la température d'irradiation du composé, la compétition population - relaxation conduisait à une saturation différente. Les points photostationnaires peuvent servir de point de départ d'une mesure de T(LIESST). La différence avec l'expérience précédente réside dans le fait que dans ce cas le système atteint la saturation avant l'enregistrement du T(LIESST), alors que l'expérience précédente interrompait l'irradiation avant saturation. *A priori* la "configuration" du système ne doit pas être la même entre un système saturé et un système non saturé.

Les expériences réalisées sont reportées sur la figure II.32. Sur cette figure, les expériences ne sont représentées qu'à partir de 50 K. En effet, en dessous de cette température, le point photostationnaire atteint est le même que celui issu d'une irradiation à 10 K. Les courbes qui en résultent sont alors identiques.

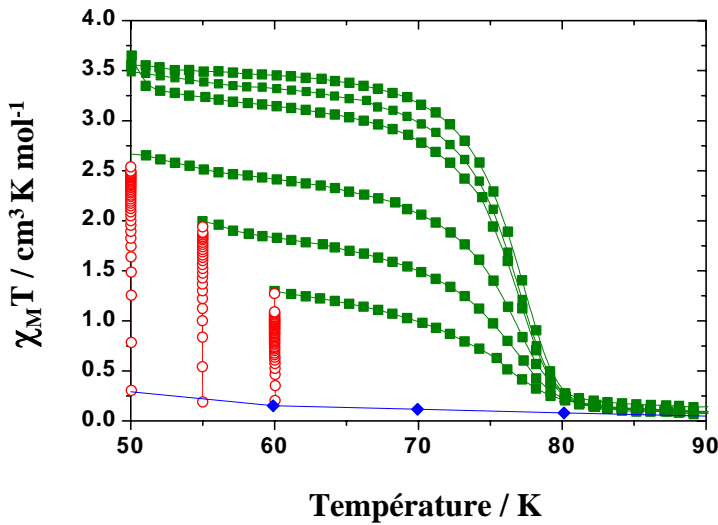


Figure II.32 : Expériences de mesure $T(LIESST)$ après irradiation à 830 nm et à différentes températures; (◆) avant irradiation; (o) pendant irradiation et (■) après irradiation.

Les simulations sont reportées sur la figure II.33 et la figure II.34 compare les données expérimentales et simulées. La régression linéaire des données expérimentales est définie par la droite $T(LIESST) = 1,7x + 76,5$ et celle des données simulées par $T(LIESST) = 4,52x + 73,47$. La droite expérimentale est très proche de celle issue d'une irradiation incomplète (cf. II.4.4.2b). La mesure du $T(LIESST)$ après saturation sous irradiation à 830 nm à différentes températures est donc pratiquement identique à une mesure après irradiation incomplète non saturée à 10 K. Les comportements simulés sont également identiques dans les deux cas.

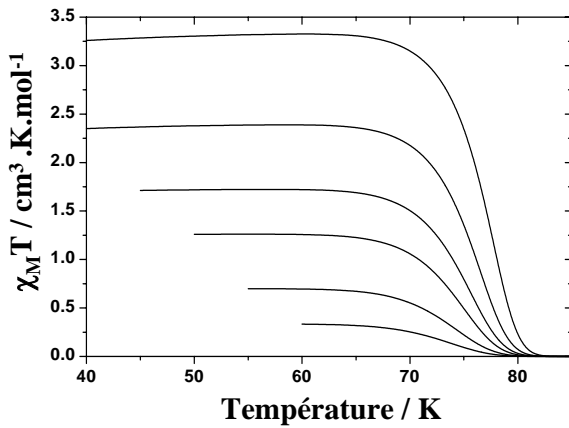


Figure II.33 : Simulations des mesures du $T(LIESST)$ en fonction du taux de population initial à 10 K.

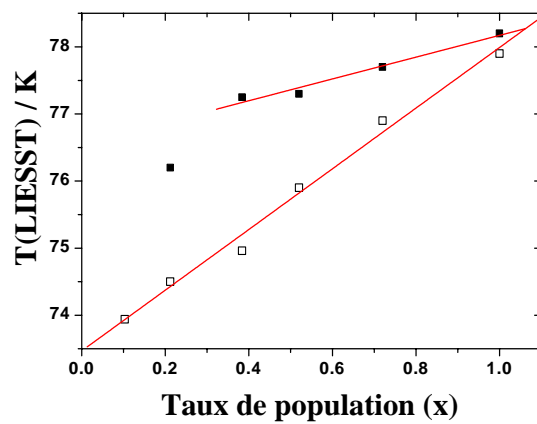


Figure II.34 : Comparaison des évolutions du $T(LIESST)$ expérimentale (■) et simulée (□) en fonction du taux de population à 10 K. Les droites en trait plein représentent les régressions linéaires.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur de la dérivé en fonction du taux de population est rapportée sur la figure II.35. La tendance indique une augmentation du caractère abrupte avec l'augmentation du taux de population. Les régressions linéaires effectuées donnent une variation expérimentale $L = -1,2x + 5,7$ et simulée $L = -3,0x + 8,7$. Ces variations sont également similaires aux largeurs à mi-hauteur décrites pour une irradiation incomplète à 10 K (cf. II.4.4.2b).

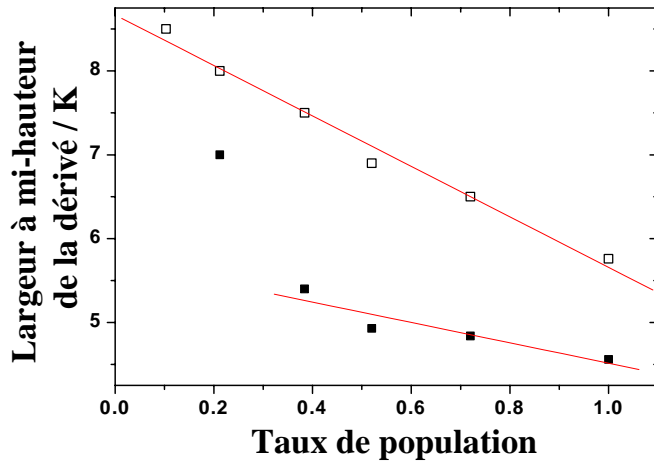


Figure II.35 : Comparaison de l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la dérivé expérimentale (■) et simulée (□) en fonction du taux de population à différentes températures. Les droites en trait plein représentent les régressions linéaires.

d) Discussion

Il apparaît au travers de ces expériences et simulations que l'état initial du système (saturation ou non) influe peu sur la valeur du T(LIESST). Le caractère abrupt de la courbe de mesure du T(LIESST) est également faiblement affecté par la configuration du système. Ceci laisse penser que les inhomogénéités de photo-excitation influent peu sur le comportement de ce matériau.

A cet égard, nous avons tenté d'introduire arbitrairement dans le modèle un terme de distribution gaussienne d'énergie d'activation tenant compte de possibles inhomogénéités. Aucune amélioration notable n'a pu être constatée. Certes, les branches de montée et descente en température deviennent plus graduelles que la simulation sans inhomogénéités mais les transitions HS \rightarrow BS et BS \rightarrow HS se font quasiment aux mêmes températures. L'écart à basse température ne peut être quantifié à l'aide des inhomogénéités de photoexcitation.

II.4.4.3- Influence de l'intensité d'irradiation en fonction de γ_{HS}

Varret et coll. ont récemment rapporté pour le composé $[Fe_{0,5}Ni_{0,5}(btr)_2(NCS)_2]$ une dépendance non linéaire du terme de population avec la fraction HS [32]. Les auteurs ont suggéré que la différence d'absorption entre l'état HS et l'état BS soit responsable de cette situation. Pour tenir compte de cet effet de blanchiment (aussi appelé "bleaching"), nous avons introduit un terme d dans l'équation II.8.

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = I_0\omega(1 - \gamma_{HS})(1 + b\gamma_{HS}) - k_{HL}(T, \gamma_{HS})\gamma_{HS} \quad \text{éq. II.8}$$

La figure II.36 rapporte le meilleur accord entre l'expérience et la simulation. Clairement, la variation non linéaire de l'intensité en fonction de la fraction HS permet d'accorder de manière satisfaisante la courbe simulée à la courbe expérimentale. Les valeurs obtenues dans le cas de la phase I sont : $b = 16$ et $I_0\omega = 40.10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

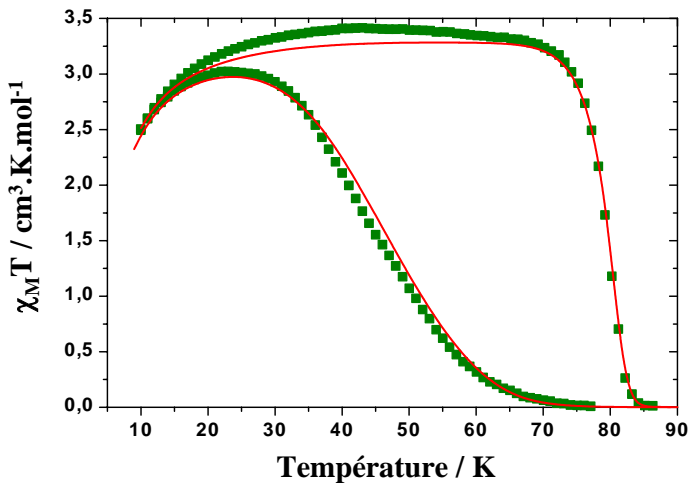


Figure II.36 : Courbes expérimentale (■) et simulée à partir de l'équation II.8 (—) du LITH.

II.4.4.4- Test sur les cycles mineurs

La figure II.37 présente une comparaison d'un cycle mineur expérimental et simulé. L'accord est relativement satisfaisant lorsque la température est diminuée. Par contre, un écart important est observé sur la branche de montée en température. La simulation prédit une forte augmentation du signal magnétique sous irradiation. Un tel comportement pourrait être, a priori, attribué à une intensité d'irradiation trop élevée. Cependant, si l'on diminue l'intensité de

l'irradiation, la boucle d'hystérésis ne se referme pas. Il semble que seul la diminution de b atténue la présence de ce maximum. Le système semble complexe. Le paramètre b changerait entre la montée et la descente en température.

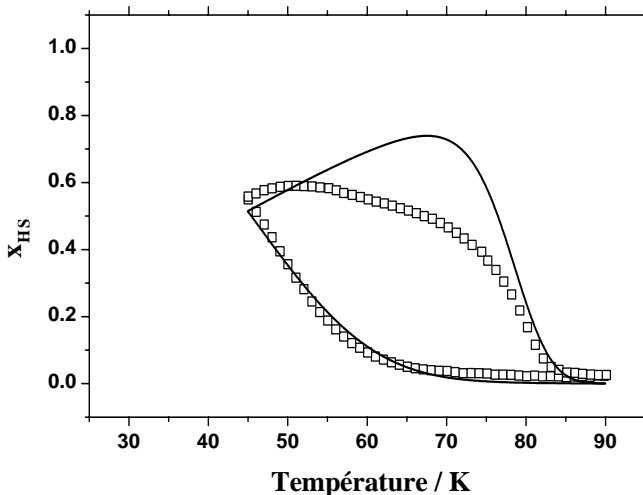


Figure II.37 : Comparaison d'un cycle mineur expérimental et simulé.

Les figures II.38-39 présentent l'ensemble des courbes simulées avec un $b \uparrow$ (chauffage) = 1 et un $b \downarrow$ (refroidissement) = 16. L'accord est extrêmement bon. Le réel problème concerne l'explication physique. Comment expliquer une variation aussi importante de b ?

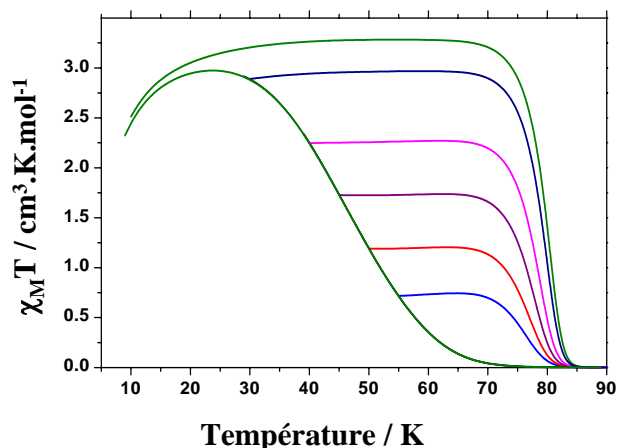


Figure II.38 : Simulations des cycles LITH mineurs à partir d'un état initial BS avec b différent entre le chauffage et le refroidissement.

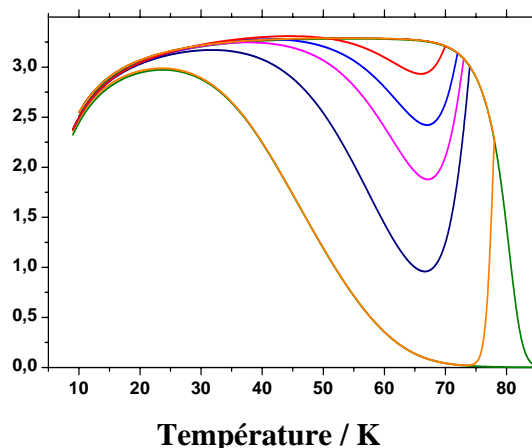


Figure II.39 : Simulations des cycles LITH mineurs à partir d'un état initial HS avec b différent entre le chauffage et le refroidissement.

L'introduction dans l'équation d'un terme de "bleaching" ou de "blanchiment", b , est sensée rendre compte de la différence d'absorption entre l'état HS et l'état BS. Ainsi, à mesure que l'état HS est peuplé, la matériau devient de plus en plus transparent, améliorant la pénétration du faisceau lumineux, tout comme l'efficacité de l'irradiation. La figure II.40 présente l'évolution du terme de population avec $I_0\omega = 40 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour différentes valeurs de b (16; 0,8 et 0). Lorsque b est nul, le terme de population se comporte comme une droite de pente égale à $I_0\omega$. Lorsque b vaut 0,8 on constate une évolution monotone mais non linéaire du terme de population. De plus, la courbe est supérieure à celle calculée pour $b = 0$. L'irradiation est donc plus efficace lorsque le facteur b est non nul et positif. Notons que ceci est bien en accord avec l'effet de blanchiment. b étant inférieur à 1, le terme d'irradiation décroît continûment lorsque la fraction HS augmente. Dans le cas où b est supérieur à 1, comme c'est le cas dans notre simulation ($b \downarrow = 16$), le comportement du terme d'irradiation n'est plus monotone mais parabolique. Pour des fractions HS inférieures à 0,5, la population augmente avec γ_{HS} . Au-delà de 0,5, terme d'irradiation diminue lorsque la fraction HS augmente.

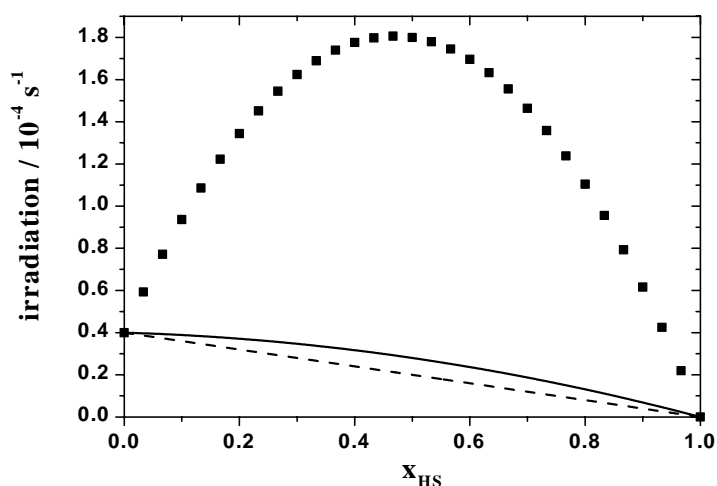


Figure II.40 : Evolution du terme d'irradiation en fonction de la fraction HS pour différentes valeurs de b. (--) 0; (—) 0,8; (■) 16.

L'introduction de la variation de b entre le chauffage et le refroidissement n'est donc pas évidente. Des expériences complémentaires sont indispensables, d'autant que très récemment, Hauser a rapporté que le rendement quantique d'irradiation du composé $[Fe(pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$, dépendait linéairement du taux de population et était indépendant de la longueur d'onde, de l'intensité d'irradiation et de la température [35].

II.5 – CONCLUSION

Cette partie a été consacrée à l'étude du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ qui présente deux phases cristallographiques différentes, une coopérative, l'autre non. Les propriétés photomagnétiques de chacune des deux phases ont été enregistrées. Pour cela, nous avons utilisé la procédure de mesure du T(LIESST), température limite au-delà de laquelle l'information photo-inscrite est effacée. Nous avons ainsi observé que la phase **I**, très coopérative, possède de meilleures propriétés photomagnétiques ($T(LIESST) = 78$ K) que la phase **II**, non coopérative, ($T(LIESST) = 34$ K). L'étude des cinétiques de relaxation a permis de déterminer les paramètres cinétiques de chacune des phases. L'introduction de ces paramètres dans l'équation d'évolution en temps et en température du système conduit à une bonne reproduction des courbes de mesure du T(LIESST).

Partant de là, le caractère critique de la valeur $T(LIESST)$ a été discuté à partir des effets de vitesse de chauffage sur le T(LIESST). La confrontation entre expérience et modélisation a montré que plus la mesure était longue, plus le T(LIESST) tendait vers une valeur limite (64 K dans le cas de la phase **I**). Au-delà de cette température limite, la durée de vie de l'état photo-induit est gérée par l'activation thermique de la relaxation et dépend donc de la température. En deçà de cette température, la stabilité de l'état métastable est régie par l'effet tunnel et donc indépendante de la température. Le T(LIESST) est donc, dans une certaine limite de vitesse de mesure, le reflet du passage entre le régime tunnel et celui activé thermiquement.

La mesure du T(LIESST) et la modélisation déduite des conditions expérimentales sont des atouts précieux pour comprendre l'influence des différents paramètres. Il a ainsi été montré que la coopérativité jouait un rôle mineur dans le maintien de l'information magnétique photo-inscrite. Ceci corrobore les résultats obtenus sur la famille du $[Fe(bpp)_2]X_2 \cdot nH_2O$. A l'inverse, l'influence de l'énergie d'activation semble capitale pour la valeur du T(LIESST). Dans le cas du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, la différence d'énergie d'activation peut être reliée à la variation de la distance Fe-Ligand (Δr_{HL}) lors de la TS. La phase **I** présente un $\Delta r_{HL} = 0,218$ Å et un $E_a = 1100$ cm⁻¹ contre un $\Delta r_{HL} = 0,200$ Å et un $E_a = 150$ cm⁻¹ pour la phase **II**.

Enfin, même si la coopérativité influe peu le T(LIESST), la présence d'interaction intermoléculaire est indispensable pour observer le phénomène d'hystérésis thermique sous irradiation permanente (LITH). Dans le chapitre II.4, nous avons étudié le phénomène LITH sur la phase **I** du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$. L'enregistrement des points photostationnaires a permis de dessiner l'enveloppe de l'hystérésis quasi-statique démontrant ainsi une réelle zone de

bistabilité. Les expériences réalisées à l'intérieur de l'hystérésis (cycles mineurs et majeurs) ont été modélisées à l'aide d'une équation maîtresse tenant compte simultanément de la population et de la relaxation. Cependant, il a été nécessaire d'introduire un terme de "blanchiment" qui rend compte du changement d'absorption entre les deux états de spin. Une discussion autour de ce terme de population montre la nécessité d'approfondir l'étude des phénomènes non-linéaires.

II.6 – REFERENCES

- [1] a) A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 17 ; f) J. Jeftic, H. Romstedt, A. Hauser, *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, 57(11), 1743; b) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 275.
- [2] J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 115.
- [3] L. Capes, *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux I, **2000**.
- [4] S. Decurtins, P. Gütllich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.
- [5] a) R. Herber, L.M. Casson, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 847; b) R. Herber, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 173.
- [6] S. Marcen, L. Lecren, L. Capes, H.A. Goodwin, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 358, 87.
- [7] N. Shimamoto, S.-I. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 678.
- [8] L. Capes, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2246.
- [9] C.J. O'Connor, *Molecular Magnetism: from molecular assemblies to the devices*, **1996** Kluwer academic publishers, E. Coronado et coll. (eds), Netherlands, 521.
- [10] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Coddjovi, O. Lavastre, G. Bravis, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10861.
- [11] J.-F. Létard, S. Montant, P. Guionneau, P. Martin, A. Le Calvez, E. Freysz, D. Chasseau, R. Lapouyade, O. Kahn, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1997**, 745.
- [12] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütllich, J.-F. Létard, Y.A. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 545.
- [13] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4432.
- [14] J.-F. Létard, H. Daubric, C. Cantin, J. Kliava, Y.A. Bouhedja, O. Nguyen, O. Kahn, *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.* **1999**, 335, 495.
- [15] P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 985.
- [16] H. Daubric, C. Cantin, C. Thomas, J. Kliava, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Phys.* **1999**, 244, 75.
- [17] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A.E. Goeta, J.-F. Létard, J.A.K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie* **2001**, 4, 161.
- [18] Y. Bouhedja, *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux I, **1999**.
- [19] M. Marchivie, *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux I, en préparation.
- [20] a) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543; b) A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2741.
- [21] J.-F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcen, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau, P. Gütllich, *Montashefte für Chemie (Chemical monthly)* (Ed. M. Verdagner, W. Linert) **2002**, Springer. Sous presse.
- [22] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 11, 275.

- [23] a) A. Hauser, P. Gütllich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4245; b) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 65; c) A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 471.
- [24] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J.G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **1998**, *6*, 183.
- [25] a) H.A. Goodwin, K.H. Sugiyarto, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *139*, 470 ; b) Th. Buchen, P. Gütllich, H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4573 ; c) Th. Buchen, P. Gütllich, K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1134 ; d) S. Marcèn-Murillo, *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux I, en préparation.
- [26] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH : New York, **1993**.
- [27] a) J. Kusz, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 201; b) J. Kusz, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 229; c) M. Marchivie, P. Guionneau, J.A.K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A.E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 194.
- [28] a) P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gütllich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3270; b) R. Hinek, H. Spiering, D. Schollmeyer, P. Gütllich, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1427; c) R. Hinek, H. Spiering, P. Gütllich, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1435.
- [29] a) F. Varret, K. Boukheddaden, J. Jeftic, O. Roubeau, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **1999**, *335*, 561; b) O. Roubeau, J.G. Haasnoot, J.Linares, F. Varret, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **1999**, *335*, 541.
- [30] a) K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, F. Varret, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 14806; b) C. Enachescu, J. Linares, F. Varret, *J. Phys. : Condens. Matter* **2001**, *13*, 2481.
- [31] J. Jeftic, M. Matsarski, A. Hauser, A. Goujon, E. Codjovi, J. Linares, F. Varret, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1599.
- [32] C. Enachescu, H. Constant-Machado, E. Codjovi, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, *62*, 1409.
- [33] H. Constant-Machado, A. Stancu, J. Linares, F. Varret, *IEEE Transactions on Magnetics* **1998**, *34*, 2213.
- [34] C. Enachescu, H. Constant-Machado, N. Nenendez, E. Codjovi, J. Linares, F. Varret, A. Stancu, *Physica B* **2001**, *306*, 155.
- [35] C. Enachescu, A. Hauser, *TMR – Thermal and Optical Switching of Spin-State*, Seeheim (Allemagne) **2002**.

PARTIE III :
TRANSITION DE SPIN PHOTO-INDUITE
ET INTERACTION MAGNETIQUE :
DES DINUCLEAIRES AUX TRINUCLEAIRES

III.1- INTRODUCTION	95
III.2- SYSTEMES DINUCLEAIRES : TS THERMIQUE ET INTERACTION MAGNETIQUE	99
III.3 – SYSTEMES DINUCLEAIRES : TS PHOTO-INDUITE ET INTERACTION MAGNETIQUE	107
III.4– VERS L'OBTENTION D'EDIFICES TRINUCLEAIRES DU FE(II)	129
III.5- CONCLUSION	147
III.6- REFERENCES	149

III.1 – INTRODUCTION

L'objectif de cette partie est d'étudier les propriétés photomagnétiques de composés polynucléaires du Fe(II) à transition de spin. Cette étude est un premier pas vers la compréhension de la commutation optique moléculaire en phase solide de systèmes de taille variable. A terme, la ligne d'horizon d'un tel projet est la bistabilité optique à l'échelle nanométrique.

Comme nous l'avons énoncé, la transition de spin est un phénomène particulièrement intéressant pour le stockage d'information. La bistabilité de composés à TS permet l'existence de deux états de spin pour une même perturbation appliquée (température, lumière, pression...). Un des enjeux actuels concerne le stockage d'information par voie optique. A cet égard, l'effet LIESST présente de nombreux intérêts. Tout d'abord, c'est un processus moléculaire actif en phase solide. Conceptuellement, le stockage d'une information par molécule est envisageable. Par ailleurs, ce processus est réversible : on peut écrire une information (LIESST) puis l'effacer (LIESST inverse). Les phases d'écriture et d'effacement se font avec deux longueurs d'onde différentes situées dans le domaine du visible. Les temps d'adressage à l'échelle de la molécule peuvent être estimés à la nanoseconde et le processus est quasi-infatigable.

Dans la partie précédente, nous avons étudié le rôle des interactions intermoléculaires pour le maintien de l'information magnétique photo-inscrite et l'observation de bistabilité thermique sous irradiation permanente (cf LITH partie II.4). Clairement, l'existence d'une hystérésis thermique photo-induite nécessite l'existence d'un grand nombre de centre Fe(II) en forte interaction. Toutefois, la plupart des études photomagnétiques sont réalisées sur des systèmes mononucléaires (tableau III.1). Ceci s'explique, en tout premier lieu, par la grande difficulté d'obtenir des composés à transition de spin. A cet égard, le tableau III.1 rapporte la disproportion flagrante entre les composés mononucléaires, dinucléaires et polynucléaires.

Une deuxième explication concerne la difficulté d'induire un effet photomagnétique dans un système polynucléaire à base de Fe(II). Ainsi, aucun effet LIESST n'a été observé jusqu'à présent dans les composés monodimensionnels à base de ligand triazole (trz) [59]. Dans le cas du composé bidimensionnel $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$, les premières expériences réalisées en 1997 ont montré la faible efficacité de l'effet LIESST en volume [49c,d]. Cette dernière a été améliorée soit par une détection en surface [49d], soit par un effet de dopage (figure III.1) [49c], soit par une augmentation de l'intensité [49e].

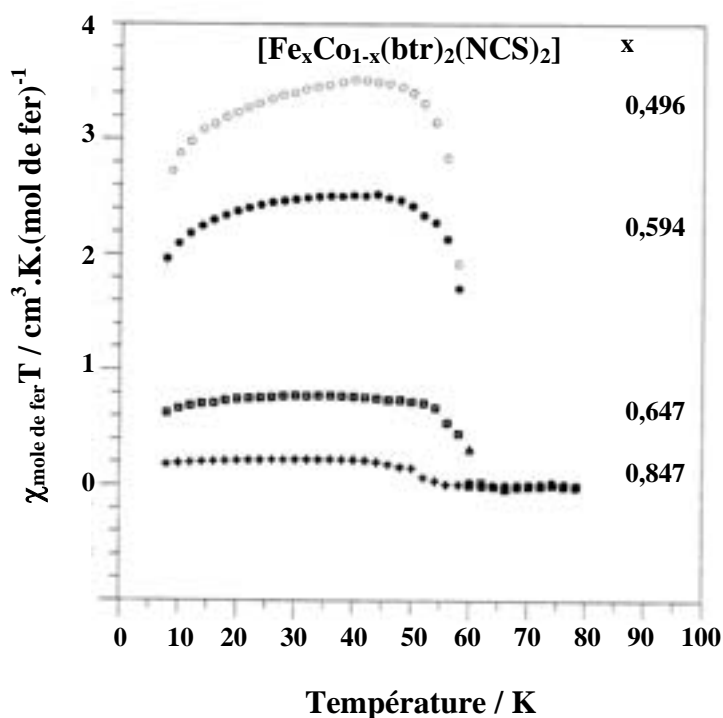


Figure III.1 : Propriétés photomagnétiques du système $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$ en fonction du taux de d'ion $\text{Fe}(\text{II})$. Figure adaptée de [49c].

Cet effet peut être attribué à la coopérativité du réseau. Dans la partie I nous avons montré l'influence de la coopérativité sur la stabilisation de l'état HS lors de la relaxation. Le même raisonnement peut être avancé pour la photoexcitation. Dans les composés purs coopératifs, les premiers centres HS photo-induits subissent une pression interne très importante car le réseau est essentiellement constitué de molécules BS. Les premiers centres HS photo-excités sont alors déstabilisés et leur durée de vie est extrêmement faible. L'insertion d'un élément de dilution permet de réduire l'effet de la coopérativité. Le taux de photoexcitation peut être amélioré. Toutefois, ce lien entre dopage et coopérativité n'est pas exclusif. Des alliages de métaux, de ligands ou d'anions ont été réalisés sur les polynucléaires linéaires à base de ligand triazole mais aucun effet LIESST n'a pu être reporté [59]. D'autres facteurs, tels que la faible modification de la distance $\text{Fe}(\text{II})$ -ligand au cours de la TS ou une température de TS trop élevée, peuvent expliquer l'absence d'effet photomagnétique.

Dans cette partie, nous voudrions examiner la synergie qui peut exister dans un système entre interaction magnétique et transition de spin photo-induite. Ce travail se subdivise en quatre chapitres. Les premiers chapitres seront consacrés à l'étude d'une série de dinucléaires. Le chapitre 2 présentera cette famille de dinucléaires et le chapitre 3 leurs propriétés photomagnétiques. Le dernier chapitre présentera les différentes démarches actuellement développées afin d'obtenir des systèmes trinucléaires.

Tableau III.1 : Historique non exhaustif des composés du Fe(II) à transition de spin en phase solide. Les composés en caractère gras ont fait l'objet d'une étude photomagnétique. Cet historique s'arrête volontairement au milieu de l'année 1999. Généralement, les sphères de coordination de l'ion Fe(II) conduisant à une TS sont de type FeN_6 avec des ligands tels que les diimines (1,10-phénantroline (phen) [1], 2,2'-bipyridine (bpy) [1], 2-picolylamine (pic) [1b,2], etc....), la pyridine (py) [38] ou divers hétérocycles (pyrazole [53], thiazole [1b], imidazole [54], benzimidazole [55], isoxazole [15], tétrazole (tz) [18a,b], triazole (trz) [18c], etc...). Citons également les environnements moins fréquents de type FeN_4O_2 [56], FeN_3O_2 [23], FeP_2N_2X [9], FeP_4X [57] et FeP_4X_2 avec $X = Cl, Br$ [13,58]. R_1 et R_2 représentent des substituants sur les ligands; X et Y représentent les contre-anions; L^1 : macrocyclohexane [14]diène N_4 ; L^2 : macrocyclohexane [14]diane N_4 ; L^3 : macrocyclohexane N_3O_2 à base de Schiff; L^4 : ligands hexadentates; L^5 : phen ou bpy; Ac : Acétonitrile.

	mononucléaire	Di-	Tri-	Poly-1D	Poly-2D	Poly-3D
1964	[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂] ¹ [Fe(bpy) ₂ (NCS) ₂] ¹ [Fe(2-pic) ₃] _{X₂} .Sol ² [Fe(paptH) ₂] _{X₂} .nH ₂ O ³ [Fe(HB(R ₁ ,R ₂ -pz) ₃) ₂] ⁴ [Fe(pythiaz) ₂] _{X₂} ⁵ [Fe(pyim) ₃] _{X₂} ⁶ [Fe(ppp) ₃](ClO ₄) ₂ ⁷ [Fe(ppa) ₃] _{X₂} .nH ₂ O ⁸					
1971	[Fe(pnp)XY] ⁹ [Fe(py) ₂ phen(NCS) ₂] ¹⁰ [Fe(L ¹)(phen) ₂](ClO ₄) ₂ ¹¹ [Fe(L ²)(NCS) ₂] ¹² [Fe(dppen) ₂ Cl ₂] ¹³ [Fe(pppp)X]BPh ₄ ¹⁴					
1977	[Fe(isoxazole) ₆] _{X₂} ¹⁵ [Fe(R ₂ -bt) ₂] _{X₂} ¹⁷ [Fe(bt) ₂ (NCS) ₂] ¹⁷ [Fe(Rtz) ₆](BF ₄) ₂ ¹⁸			[Fe(Htrz) ₂ trz] (BF ₄) ¹⁶ Changement d'anion et de substituant		
1983			[Fe ₃ (Ettrz) ₆ (H ₂ O) ₆] (CF ₃ SO ₃) ₆ ¹⁹			
1984	[Fe(ptz) ₆](BF ₄) ₂ ²⁰ [Fe(phen) ₂ (NCS) ₂] ²⁰					
1985	[Fe(2-pic) ₃] _{Cl₂} .H ₂ O ²¹				[Fe(btr) ₂ (NCS) ₂] ²²	
1986	[Fe(tpdcn)](ClO ₄) ₂ ²³ [Fe(L ³)(CN) ₂] _{H₂O} ²⁴			[Fe(NH ₂ trz) ₃] (NO ₃) ₂ ²⁵		
1988	[Fe(6-Me-py) ₂ py(tren)] (ClO ₄) ₂ ²⁶ [Fe(2-mephen) ₃] ²⁺ en film Polymère ²⁷ [Fe(tpa)(NCS) ₂] ²⁸ [Fe(bt) ₂ (NCX) ₂] X=S, Se ²⁹					

Suite tableau III.1

	mononucléaire	Di-	Tri-	Poly-1D	Poly-2D	Poly-3D
1992		[Fe(bt)(NCS) ₂] ₂ bpym ³⁰				[Fe(TRIM) ₂] ₂ X ³¹
1993	[Fe(tap) ₂ (NCS) ₂].Ac ³² [Fe(Rtz) ₆](BF ₄) ₂ R=chaines alkyl ³³			Dispositifs d'affichages : Philips		
1995				Changements d'anion et de substituant. (dopage et alliage).	[Fe(tvp) ₂ (NCS) ₂] catenane 2*2D ³⁴	
1996	[Fe(etz) ₆](BF ₄) ₂ ³⁵ [FeL ⁴](ClO ₄) ₂ .nH ₂ O ³⁶	[Fe ₅ (p-toltrz) ₁₂ (NCS) ₁₀ (H ₂ O) ₂] ^{18c}				[Fe(N(entz) ₃) ₂] (BF ₄) ₂ ³⁷
1997	[Fe(tpa)(NCS) ₂] ³⁹ [Fe(dppen) ₂ X ₂] ⁴³ [Fe(dppa)(NCS) ₂] ⁴⁴ [FeL ⁵ (H ₂ B(pz) ₂) ₂] ⁴⁵ [Fe(PM-PEA) ₂ (NCS) ₂] ⁴⁶	[Fe(L)(NCX) ₂] ₂ bpym; L=bt, bpym; X=S, Se ⁴⁰⁻⁴²				
1998	Film Langmuir Blodgett (LB) ⁴⁷ [Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂] ⁴⁸ [Fe(dpp) ₂ (NCS) ₂].py ⁵⁰ [Fe(abpt) ₂ (NCX) ₂] X=S,Se ⁵¹ LIESST film LB ⁵²			↓ Cartes téléphoniques : France Télécom	[Fe _{1-x} M _x (btr) ₂ (NCS) ₂] M=Ni, Co, Zn ⁴⁹	

III.2 – SYSTEMES DINUCLEAIRES : TRANSITION DE SPIN THERMIQUE ET INTERACTION MAGNETIQUE

III.2.1- Description de la famille

Les composés dinucléaires **1-4** (figure III.2) sélectionnés dans ce travail ont été synthétisés par Real [40-42]. Ce sont des systèmes homodinucléaires de Fe(II) dans lesquels chaque ion est relié à son homologue par le même ligand pontant, la 2,2'-bipyrimidine (bpym). Dans le cas des composés **1** et **2**, le ligand externe est également la bpym et le contre-anion varie de NCS⁻ à NCSe⁻. Pour les systèmes **3** et **4**, le ligand terminal est la 2,2'-bithiazoline (bt) et le contre-anion varie de NCS⁻ à NCSe⁻.

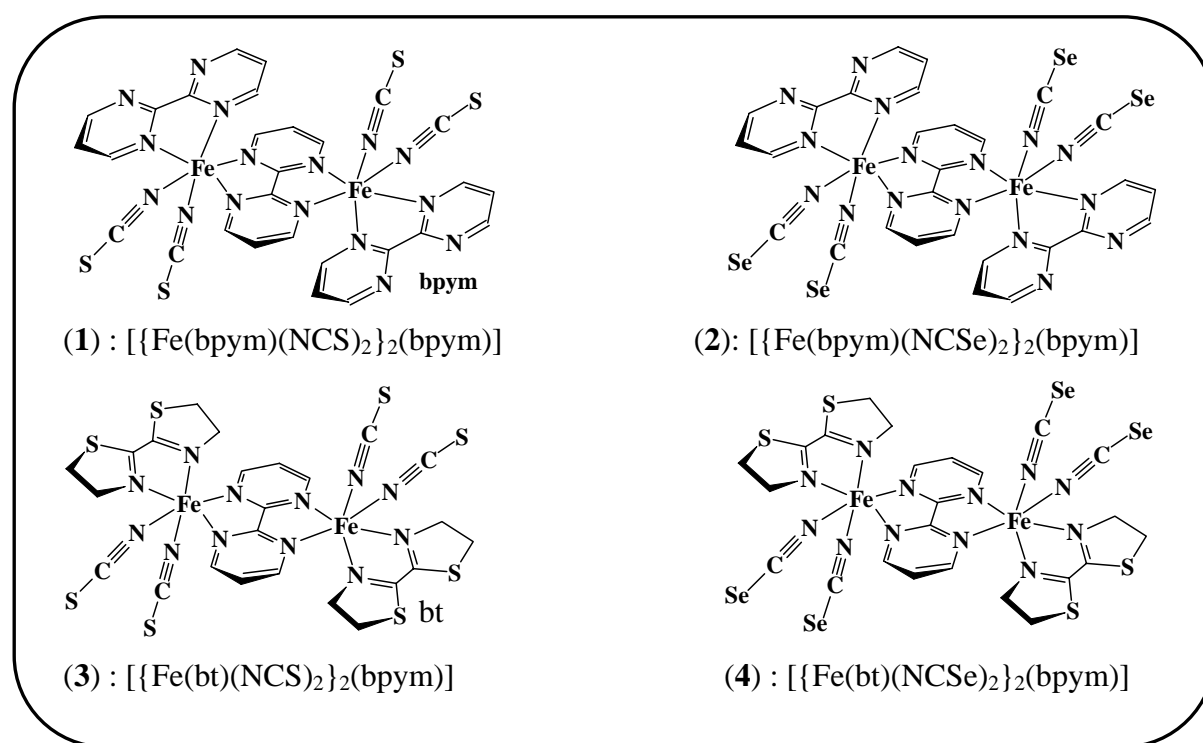


Figure III.2 : Représentation schématique des complexes dinucléaires du Fe(II).

A ce jour, deux structures ont été décrites pour cette famille de dinucléaires. Il s'agit de l'état HS des composés **1** [40] et **2** [60]. Les deux structures étant similaires, nous ne décrivons que celle du composé **1**.

Le composé **1** possède un centre de symétrie situé au centre de la liaison C—C du ligand pontant bpym. La distance Fe – Fe intramoléculaire est de 5,522 Å. Chaque ion métallique Fe(II) est placé au centre d'un octaèdre FeN₆ distordu avec des longueurs de liaison Fe – N différentes; c'est-à-dire 2,051 et 2,078 Å avec les N des anions NCS et 2,200 et 2,316 Å avec les N du ligand

bpym. La figure III.3 représente l'unité dinucléaire du composé **1** construite à l'aide des paramètres de maille rapportés dans le tableau III.2. L'assemblage moléculaire se fait suivant une symétrie triclinique.

Formule brute	C ₂₈ H ₁₈ N ₁₆ S ₄ Fe ₂
Masse molaire	818,5
Symétrie cristalline	Triclinique
a / Å	11,622 (3)
b / Å	9,138 (2)
c / Å	9,241 (2)
α / deg	118,74 (2)
β / deg	74,39 (2)
γ / deg	99,85 (2)
V / Å ³	827,8 (6)
Groupe d'espace	P $\bar{1}$
Densité calculée / g.cm ⁻³	1,641
Z	1

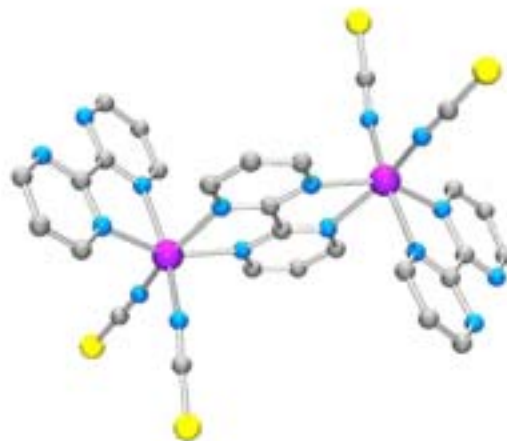
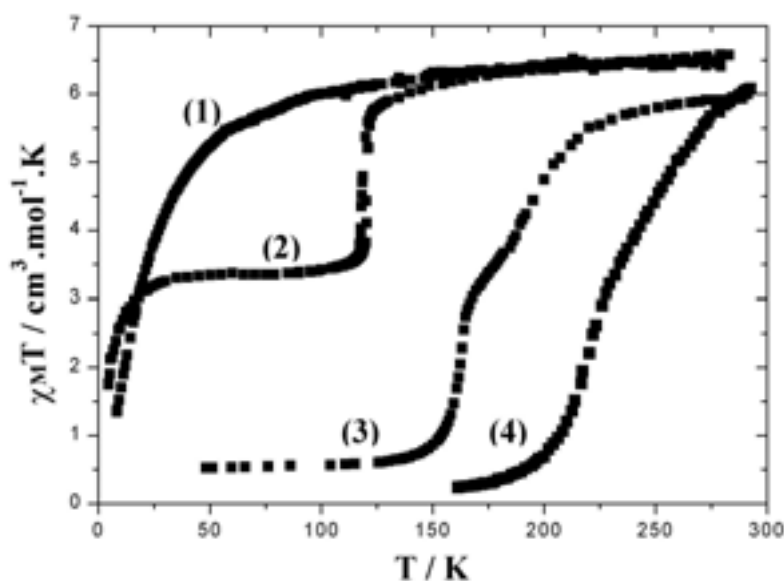


Figure III.3 : Représentation d'une unité dinucléaire à partir des données structurales.

Tableau III.2 : Paramètres de maille de la structure du composé **1** [40].

III.2.2- Les propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des composés **1-4** ont été rapportées dans la littérature dès les années 1987 [40-42]. La figure III.4 présente l'évolution du produit $\chi_M T$ (χ_M étant la susceptibilité magnétique molaire et T la température) en fonction de la température pour chacun de ces composés.



et T la température) en fonction de la température pour chacun de ces composés.

Figure III.4 : Comportements magnétiques en température des composés dinucléaires **1-4**.

Composé 1 : Le produit $\chi_M T$ décroît lentement lorsque la température diminue. Ceci a été interprété comme la signature d'un couplage antiferromagnétique entre les deux ions Fe(II) HS (alignement antiparallèle des deux moments de spin $S = 2$) [40]. La modélisation a été réalisée à l'aide de l'Hamiltonien de Heisenberg-Dirac-van Vleck :

$$H_{\text{HDvV}} = -J \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B$$

On obtient alors les niveaux d'énergie $E_S = -JS(S+1)/2$ où S peut prendre les valeurs de $|S_A - S_B|$ à $S_A + S_B$, soit de $S = 0$ à $S = 4$ en variant par pas d'une unité. Suivant la formule de van Vleck, le comportement expérimental du composé **1** peut être reproduit théoriquement en utilisant l'équation III.1 où l'interaction d'échange J et le facteur g sont des variables :

$$(\chi_M T) = \frac{Ng^2 \beta^2}{3k_B} \cdot \frac{6.e^{J/k_B T} + 30.e^{3J/k_B T} + 84.e^{6J/k_B T} + 180.e^{10J/k_B T}}{1 + 3.e^{J/k_B T} + 5.e^{3J/k_B T} + 7.e^{6J/k_B T} + 9.e^{10J/k_B T}} \quad \text{éq. III.1}$$

La figure III.5 représente le meilleur accord trouvé pour $g = 2,13$ et $J = -4,1 \text{ cm}^{-1}$ [40]. Cette même figure présente également l'éclatement des niveaux d'énergie dû au couplage antiferromagnétique entre les deux ions Fe(II) HS.

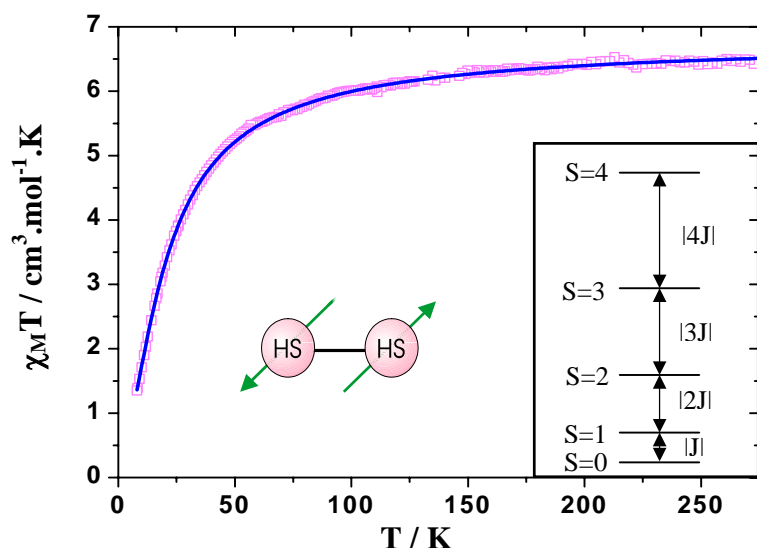


Figure III.5 : Représentation des propriétés magnétiques du composé **1** en fonction de la température (\square) et simulation (—) obtenue suivant l'équation III.1. En encadré est représenté le diagramme d'énergie du système.

Composé 2 : La courbe $\chi_M T$ en fonction de T a été interprétée comme une transition de spin incomplète entre l'état HS-HS et l'état HS-BS, avec une hystérésis de 2,5 K définie par $T_{1/2\downarrow} = 120 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 122,5 \text{ K}$. Les études Mössbauer ont confirmé la présence, au sein même d'une entité dinucléaire, d'une paire HS-BS en-dessous de 120 K et jusqu'à très basse température [42,61]. La décroissance du produit $\chi_M T$ en-dessous de 25 K a été attribuée à l'anisotropie locale de l'ion Fe(II) dans l'état HS de la paire mixte HS-BS.

Composé 3 : L'allure de la courbe montre une transition de spin pratiquement complète en deux étapes HS-HS \leftrightarrow HS-BS \leftrightarrow BS-BS avec un plateau vers 180 K. Les étapes ont lieu, respectivement, à 190 et 160 K, avec la 2^{ème} transition plus abrupte que la première. Les études par spectroscopie Mössbauer ont révélé la présence de 9 % de résidu BS à haute température et d'environ 6 % de résidu HS à basse température [41].

Composé 4 : La courbe $\chi_M T$ en fonction de T montre également une transition de spin quasi complète en deux étapes. La valeur $T_{1/2}$ des deux étapes est, respectivement, de 255 et 220 K. L'étude par spectroscopie Mössbauer de ce composé a montré l'absence de résidu HS à basse température et la présence de 8 % de résidu BS à haute température [42].

Quelques remarques : Les études récentes par spectroscopie Mössbauer sous champ magnétique externe ont confirmé la présence d'une transition de spin en deux étapes et non d'un mélange de deux conformères transitant en une seule étape. Cette méthode permet de différencier les espèces magnétiques présentes dans le système. Il a ainsi été montré que chacune des configurations HS-HS, HS-BS et BS-BS possédait une empreinte bien particulière permettant d'exclure l'hypothèse du mélange de conformères [61].

Real et coll. [40,42] ont montré que la TS en deux étapes des composés **3** et **4** était liée à la coexistence de la coopérativité intermoléculaire et de l'anticoopérativité intramoléculaire (coopérativité négative). L'origine de la coopérativité a été discutée dans la première partie de ce travail et peut être considérée comme essentiellement élastique. L'origine de l'anticoopérativité peut être représentée, dans un premier temps, comme une force de répulsion de type élastique entre les deux ions Fe(II) d'une même molécule. La transition de spin étant accompagnée d'une diminution du volume de l'ion, le changement de spin d'un centre Fe(II) engendre une diminution de pression interne sur l'autre centre Fe(II). Le deuxième centre Fe(II) est ainsi stabilisé et transite à plus basse température. Cette vision simple peut être complétée en considérant les interactions électrostatiques, qui défavorisent la présence de deux moments de spin identiques au sein d'une même entité dinucléaire et donc stabilisent l'état de spin mixte.

III.2.3- Le diagramme d'énergie

L'approche théorique des systèmes dinucléaires a été développée par Varret et coll. [41] ainsi que par Bolvin [62] pour tenir compte des transitions de spin en deux étapes. Chaque site Fe(II) est considéré comme un système à deux niveaux, un singulet 1A_1 et un quintuplet 5T_2 séparés par l'énergie Δ . L'association de deux sites au sein de l'entité dinucléaire donne lieu à une "redistribution" des niveaux d'énergie. Les deux singulets s'associent pour former un état singulet BS-BS noté $^1\Gamma_g(BB)$. Les combinaisons d'un singulet et d'un quintuplet donnent deux niveaux

quintuplets BS-HS et HS-BS notés ${}^5\Gamma_u(\text{BH})$ et ${}^5\Gamma_g(\text{HB})$ et les deux états quintuplets forment un état HS-HS éclaté en cinq niveaux ${}^{2S+1}\Gamma_{u(g)}(\text{HH})$ (figure III.6). La différence d'énergie entre les cinq états ${}^{2S+1}\Gamma_{u(g)}(\text{HH})$ est fonction de l'intensité de l'interaction d'échange entre les deux ions Fe(II) HS. En première approximation, cette interaction peut être considérée comme identique à celle du composé **1** (couplage antiferromagnétique, $J = -4,1 \text{ cm}^{-1}$). Cette idée repose sur le fait que le ligand pontant est le même pour tous les systèmes dinucléaires de la famille.

Les états mixtes ${}^5\Gamma_u(\text{BH})$ et ${}^5\Gamma_g(\text{HB})$ peuvent être considérés comme dégénérés en première approche. Toutefois, leur énergie n'est pas exactement située à mi-chemin entre l'état ${}^1\Gamma_g(\text{BB})$ et le centre de gravité de l'état ${}^{2S+1}\Gamma_{u(g)}(\text{HH})$. Varret et coll. [41] ont proposé de nommer W cette déviation à l'énergie Δ des sites sans interaction. Elle a pour origine les interactions coulombiennes. Lorsque W est positif, la formation de la paire mixte est favorisée et l'interaction est dite homophile (coopérative). A l'inverse, lorsque W est négatif, la formation de l'état mixte est favorisée et l'interaction est dite hétérophile (anticoopérative). Dans ce dernier cas, l'énergie nécessaire pour passer de l'état HS-HS vers l'état BS-HS (HS-BS) est plus petite que celle pour

passer de l'état BS-HS (HS-BS) à l'état BS-BS. La transition se déroule donc en deux étapes. Un très bon accord entre le comportement expérimental du composé **3** et le modèle tenant compte de W a été obtenu pour des valeurs de $2\Delta = \Delta H = 1100 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta S = 6,16 \text{ cm}^{-1}$, terme de coopérativité $\gamma = 215 \text{ cm}^{-1}$ et $W = -40 \text{ cm}^{-1}$ [41].

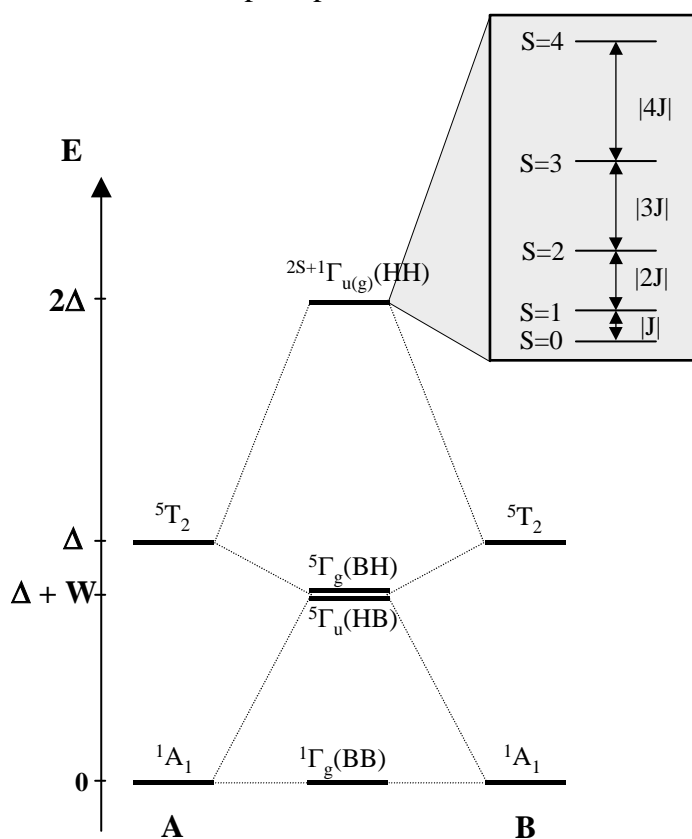


Figure III.6 : Représentation schématisée du diagramme d'énergie d'une entité dinucléaire du Fe(II) à TS et couplage antiferromagnétique. Par souci de clarté, nous avons translaté l'origine de l'état ${}^1\Gamma_g(\text{BB})$ à 0.

La situation d'un dinucléaire présentant une interaction d'échange intramoléculaire antiferromagnétique est clairement plus complexe que celle d'un mononucléaire pour lequel il existe deux puits de potentiel HS et BS. Dans le cas d'un système mononucléaire, le diagramme d'énergie est représenté dans un espace bidimensionnel en fonction de la coordonnée de vibration (Q) ou de la longueur de liaison Fe-ligand (r). Dans le cas d'un système dinucléaire, chacun des sites doit être représenté en fonction de la coordonnée de réaction. L'espace de représentation est donc tridimensionnel (coordonnée de vibration du site A (Q_A), coordonnée de vibration du site B

(Q_B) et énergie). Si l'on considère une description harmonique des puits de potentiel, l'énergie de chacun des sites A et B, en l'absence d'interaction s'exprime suivant :

$$\begin{cases} E_{A(B)}^B = E_B^0 + \frac{1}{2}k_B (Q_{A(B)} - Q_B^0)^2 \\ E_{A(B)}^H = E_H^0 + \frac{1}{2}k_H (Q_{A(B)} - Q_H^0)^2 \end{cases} \quad \text{éq. III.2}$$

k_B et k_H représentent, respectivement, les constantes de force (ou de vibration) des états BS et HS déterminées par spectroscopie Infrarouge. Elles sont reliées au nombre d'onde de vibration $\tilde{\nu}_i$ par la relation: $k_i = 4\pi^2 c^2 \mu \tilde{\nu}_i^2$ avec μ la masse réduite du vibreur Fe-ligand (= 15 uma). Les valeurs moyennes de k_i et $\tilde{\nu}_i$ sont reportées dans le tableau III.3. E_B^0 et E_H^0 sont les énergies électroniques de chaque site sans interaction dans les états BS et HS, respectivement. Q_B^0 et Q_H^0 correspondent aux coordonnées de vibration à l'équilibre pour les états BS et HS, respectivement. La coordonnée de vibration dépend de la longueur de liaison fer-Ligand selon la relation suivante : $Q_i = r_i \cdot \sqrt{6}$.

	$\tilde{\nu}_i$ (cm ⁻¹)	k_i (kg.s ⁻²)	r_i^0 (Å)
HS	230	40	2,20
BS	420	157	2,00

Tableau III.3 : valeurs moyennes des différents paramètres nécessaires aux calculs des puits de potentiel [63].

En première approximation, si l'on considère le couplage intramoléculaire comme négligeable, l'énergie de chacun des états E_{BB} , E_{BH} , E_{HB} et E_{HH} s'exprime suivant le système d'équation III.3 :

$$\begin{cases} E_{BB}(Q_A, Q_B) = 2E_B^0 + \frac{1}{2}k_B (Q_A - Q_B^0)^2 + \frac{1}{2}k_B (Q_B - Q_B^0)^2 \\ E_{BH}(Q_A, Q_B) = E_B^0 + E_H^0 + \frac{1}{2}k_B (Q_A - Q_B^0)^2 + \frac{1}{2}k_H (Q_B - Q_H^0)^2 + W \\ E_{HB}(Q_A, Q_B) = E_H^0 + E_B^0 + \frac{1}{2}k_H (Q_A - Q_H^0)^2 + \frac{1}{2}k_B (Q_B - Q_B^0)^2 + W \\ E_{HH}(Q_A, Q_B) = 2E_H^0 + \frac{1}{2}k_H (Q_A - Q_H^0)^2 + \frac{1}{2}k_H (Q_B - Q_H^0)^2 \end{cases} \quad \text{éq. III.3}$$

La figure III.7 représente les quatre surfaces d'énergie potentiel (SEP) en projection sur le plan (Q_A , Q_B). La SEP de l'état BB (BS-BS) est une parabololoïde circulaire centrée à ($Q_A = Q_B^\circ$, $Q_B = Q_B^\circ$). Pour les états mixtes HB (HS-BS) et BH (BS-HS), les SEP sont des parabololoïdes elliptiques centrées à ($Q_A = Q_H^\circ$, $Q_B = Q_B^\circ$) et ($Q_A = Q_B^\circ$, $Q_B = Q_H^\circ$) respectivement. La SEP de l'état HH (HS-HS) est une parabololoïde circulaire centrée à ($Q_A = Q_H^\circ$, $Q_B = Q_H^\circ$). Notons que cet état HH est éclaté en cinq niveaux électroniques sous l'effet de l'interaction d'échange au sein du dinucléaire. La figure III.6 ne représente que le niveau de plus basse énergie. Les quatre autres niveaux se répartissent en énergie aux mêmes coordonnées ($Q_A = Q_H^\circ$, $Q_B = Q_H^\circ$). Il apparaît clairement dans cette représentation que les états HB et BH sont localisés, c'est-à-dire que l'état mixte d'une molécule correspond bien à un site HS et l'autre BS.

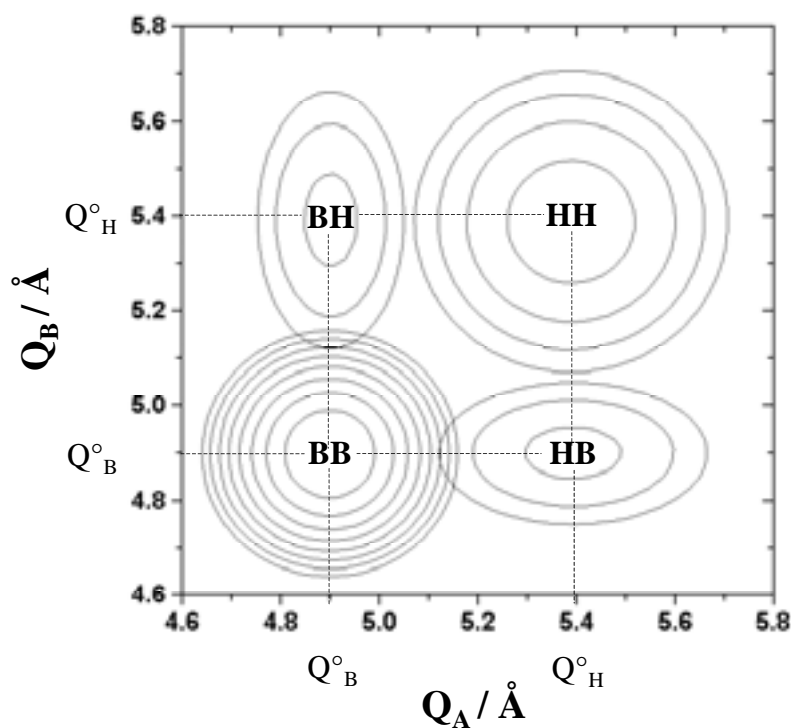


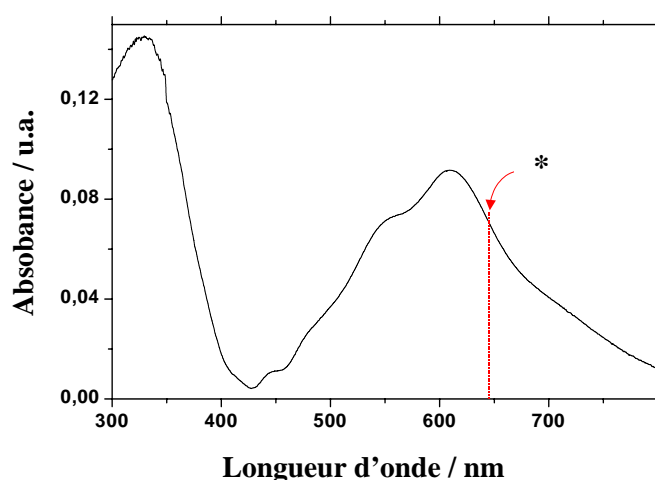
Figure III.7 : Projection dans le plan (Q_A , Q_B) des puits de potentiels relatifs à un système dinucléaire à transition de spin.

III.2.4- Spectroscopie UV-Visible

Si l'on considère l'ensemble de la littérature rapporté à notre connaissance sur les dinucléaires 1-4, aucune caractérisation spectroscopique UV-Visible n'a été mentionnée. La figure III.8 présente le spectre UV-Visible du composé $[\{\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpym})]$ obtenu en transmission sur une fine pastille transparente. Le spectre des autres dinucléaires est similaire.

Le spectre d'absorption présente principalement deux transitions électroniques autour de 610 nm et 330 nm. Cette situation est typique des composés à transition de spin contenant des ligands aromatiques [64]. La bande d'absorption à 330 nm peut être attribuée aux transitions

électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ des ligands aromatiques et celle autour de 610 nm est typique d'un transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT : Metal-Ligand Charge Transfer) associé à l'état BS. Cette interprétation est confirmée par l'absence de changement de couleur au cours de la transition de spin. Quel que soit le domaine de température, les composés sont verts foncés. Un tel comportement contraste avec celui décrit pour les composés à base de ligand tétrazole qui présentent un fort thermochromisme (rose – blanc) associé à la transition entre d_{BS} - d_{BS} et d_{HS} - d_{HS} . Dans les systèmes dinucléaires, le résidu BS à haute température est tel que la bande 1MLCT -BS masque la transition d-d de l'état HS située autour de 830 nm. Il n'est donc pas exclu d'observer l'effet LIESST jusqu'à des longueurs d'onde de 800-900 nm, comme décrit pour le



composé mononucléaire $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ dans la partie précédente. Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser aux propriétés photomagnétiques des composés **2-4**.

*Figure III.8 : Spectre UV-Visible du composé $[{Fe(bt)(NCS)_2}_2(bpym)]$. * domaine de longueur d'onde de photoexcitation.*

III.3 – SYSTEMES DINUCLEAIRES : TRANSITION DE SPIN PHOTO-INDUITE ET INTERACTION MAGNETIQUE

III.3.1- Le composé 2 : $[{\text{Fe}}(\text{bpym})(\text{NCSe})_2]_2(\text{bpym})$

III.3.1.1- Propriétés photomagnétiques

Les expériences de photomagnétisme du composé **2** ont été réalisées sur poudre avec une irradiation bichromatique à 647,1 et 676,4 nm issue d'un LASER Krypton. La figure III.9 rapporte le comportement magnétique de ce composé, avant et pendant irradiation à différentes températures. Le composé est initialement refroidi dans le noir. En-dessous de 120 K, il se trouve dans l'état HS-BS. A 10 K, l'irradiation est appliquée et on observe une diminution du produit $\chi_M T$ en fonction du temps, de 2,60 à 1,55 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Un comportement similaire est observé à 2 K tandis qu'à 30 et 40 K, le produit $\chi_M T$ augmente au cours de l'irradiation. A 18 K, aucune modification du signal magnétique en fonction du temps n'est enregistrée au cours de l'irradiation.

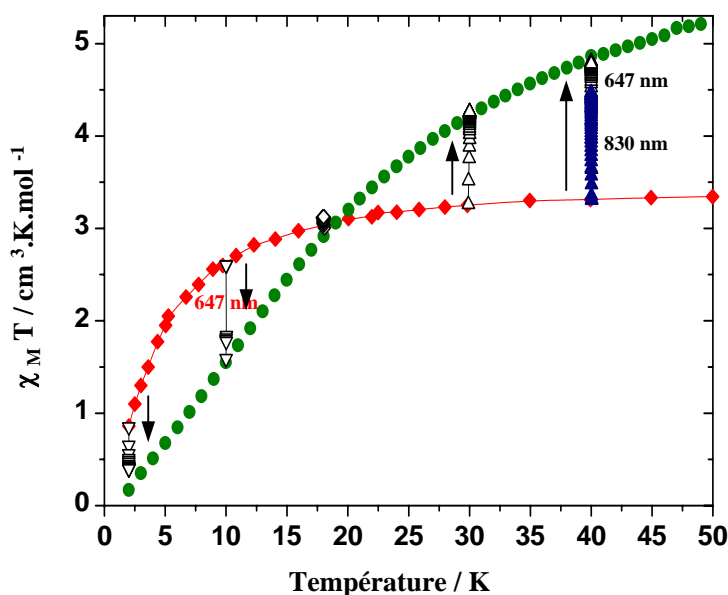


Figure III.9 : Propriétés magnétiques du composé **2** (\blacklozenge) avant irradiation; (∇ , \diamond et Δ) pendant une heure d'irradiation à 647,1-676,4 nm; (\blacktriangle) pendant une heure d'irradiation à 830 nm. (\bullet) Comportement magnétique du composé **1**.

Rappelons que pour des systèmes mononucléaires (cf parties I et II), l'effet LIESST se traduit par une augmentation de la fraction HS (augmentation du signal magnétique) en fonction du temps alors que l'effet LIESST inverse ramène le système de l'état HS vers l'état BS (diminution du signal magnétique). Dans le cas des systèmes dinucléaires, la situation est plus complexe du fait de la présence de l'interaction d'échange au sein de la molécule. La figure III.9

compare les points photostationnaires atteints à saturation de l'irradiation du composé **2** au comportement antiferromagnétique du composé **1**. On peut constater que les points photostationnaires rejoignent la courbe du comportement magnétique du composé **1**. La figure III.10 présente la mesure du T(LIESST) (cf. partie I.2.2.2). Dans le noir, le composé est chauffé jusqu'à l'observation du retour à l'état fondamental. De 2 K à 60 K on observe une forte augmentation du produit $\chi_M T$ de 0,2 à 5,45 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Au-delà de 60 K le signal magnétique chute rapidement pour revenir à l'état HS-BS. Le T(LIESST) est de 75 K.

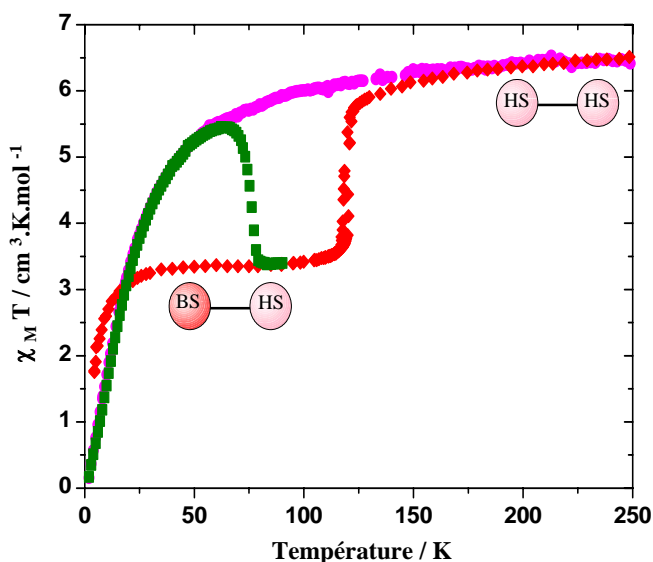


Figure III.10 : Comportements magnétiques des composés **1** (●) et **2** (◆). Mesure T(LIESST) après irradiation à 10 K pour le composé **2** (■);

Au regard de la figure III.10, on constate qu'en-dessous de 50 K, domaine où les processus de relaxation sont généralement lents car gouvernés par l'effet tunnel, l'accord entre la courbe du T(LIESST) du composé **2** et le comportement antiferromagnétique du composé **1** est quasi-parfait. Ceci est en faveur d'une photoconversion quantitative de l'état HS-BS de **2** en état HS-HS. Rappelons en effet que le ligand pontant par lequel se transmet l'interaction d'échange est le même pour les deux composés. Le couplage magnétique de l'état HS-HS photo-induit du composé **2** doit donc être très proche de celui du composé **1**. La population de l'état BS-BS avec un comportement diamagnétique, aurait conduit à une situation totalement différente. Quelle que soit la température, le produit $\chi_M T$ aurait diminué en fonction du temps d'irradiation.

Un autre élément en faveur de la photoconversion quantitative HS-BS \rightarrow HS-HS est l'apparente "non influence" de l'irradiation à 18 K (figure III.9). Cela ne signifie pas que la photoconversion n'a pas lieu, mais qu'à cette température, les valeurs du produit $\chi_M T$ sont les mêmes pour l'état HS-HS couplé de façon antiferromagnétique et l'état HS-BS. En effet, avant irradiation le système est dans l'état HS-BS ($S = 2$) avec un produit $\chi_M T = 3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Après irradiation, le système est passé dans l'état HS-HS dont la réponse magnétique dépend de la population des niveaux $S = 1-4$. A 18 K, avec un paramètre d'interaction $J = -4,1 \text{ cm}^{-1}$ et un facteur de Landé $g = 2,13$ les populations sont de 16% ($S = 0$), 35% ($S = 1$), 29% ($S = 2$), 15%

($S = 3$) et 5% ($S = 4$). La valeur de $\chi_M T$ résultante de $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ est identique à celle du HS-BS.

Nous avons également pratiqué une irradiation à 830 nm sur le composé **2**. La figure III.9 rapporte cette expérience. A 40 K, l'irradiation de l'état HS-BS induit une augmentation du produit $\chi_M T$ en fonction du temps. Comme nous l'avons déjà décrit dans le cas de l'irradiation à 647 nm, cette augmentation est significative de la population de l'état HS-HS. Le LIESST-inverse, correspondant à la population de l'état BS-BS, aurait dû induire une diminution du produit $\chi_M T$. En réalité, cette population directe de l'état HS-HS à 830 nm n'est pas surprenante. Comme rapporté dans la partie II, La présence d'une bande $^1\text{MLCT-BS}$ très large dans le domaine du visible, masquant la bande d-d de l'état HS, rend impossible une photoexcitation selon le LIESST inverse.

III.3.1.2- Cinétiques de relaxation

Dans le paragraphe précédent, nous venons de mettre en évidence une population HS-BS \rightarrow HS-HS sous irradiation. L'objectif est maintenant d'étudier les processus de relaxation. Les cinétiques de relaxation ont été enregistrées de 2 K à 76 K. En-dessous de 55 K la relaxation est très lente. A titre d'exemple, la réponse magnétique à 10 K varie d'environ 0,01 % en 13 heures (figure III.11a) ce qui implique une constante de relaxation inférieure à 10^{-6} s^{-1} . Au-dessus de 55 K, les processus de relaxation s'accélèrent et les cinétiques de relaxation sont complètes. Cette tendance suggère qu'aux environs de 55 K, le régime activé thermiquement, décrit préalablement (cf. section I.2.2.1), gouverne les processus de relaxation.

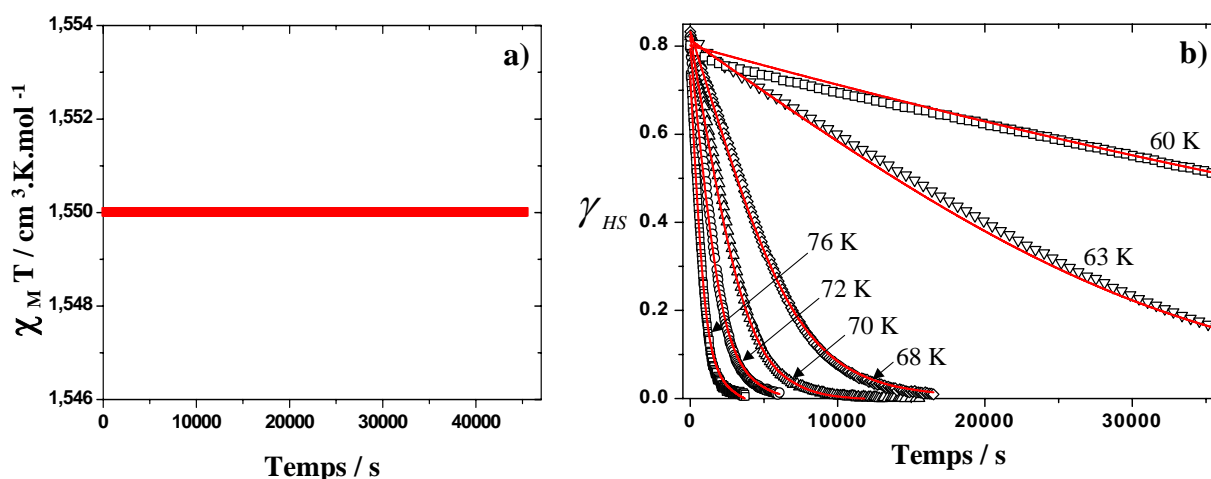


Figure III.11 : Cinétiques de relaxation du composé **2** après irradiation; a) à 10 K pendant 13 h; b) dans le régime activé thermiquement. Les courbes en trait plein représentent les simulations issues des équations I.13-15 et III.4.

La figure III.11b rapporte l'évolution de la fraction HS en fonction du temps à différentes températures. Cette fraction HS est calculée selon l'équation suivante :

$$\gamma_{HS}(t) = \frac{(\chi_{MT}(t))_{hv} - (\chi_{MT})_{HB}}{(\chi_{MT})_{AF} - (\chi_{MT})_{HB}} \quad \text{éq. III.4}$$

$(\chi_{MT}(t))_{hv}$ représente la valeur magnétique atteinte en fonction du temps après irradiation. $(\chi_{MT})_{AF}$ est la valeur magnétique à la température considérée de l'état HS-HS sous l'effet du couplage antiferromagnétique (AF) et $(\chi_{MT})_{HB}$ est la valeur magnétique de l'état HS-BS à la température considérée.

Une analyse des cinétiques de relaxation selon un traitement monoexponentiel ou même exponentiel étirée ne permet pas de rationaliser le comportement expérimental. A l'inverse, l'utilisation d'un traitement sigmoïdal (éq. I.13-15, cf section I.2.2.1) conduit à un très bon accord (figure III.11b). Les constantes de relaxation aux différentes températures (entre 55 et 76 K) ont ainsi pu être calculées. La figure III.12 présente la variation du logarithme népérien de la constante de relaxation, k_{HL} , en fonction de l'inverse de la température. La régression linéaire permet d'extraire les valeurs de l'énergie d'activation ($E_a[60-76] = 930 \text{ cm}^{-1}$) et du facteur pré-exponentiel ($k_{HL}(T \rightarrow \infty)[60-76] = 4.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$). L'énergie d'activation associée au terme de

coopérativité $E_a^*[60-76]$ est de 60 cm^{-1} soit un terme d'autoaccélération $\alpha(T \rightarrow 0) = 1,6$. La valeur de $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ peut être extrapolée à la valeur de la constante de relaxation de la cinétique à 60 K, soit $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

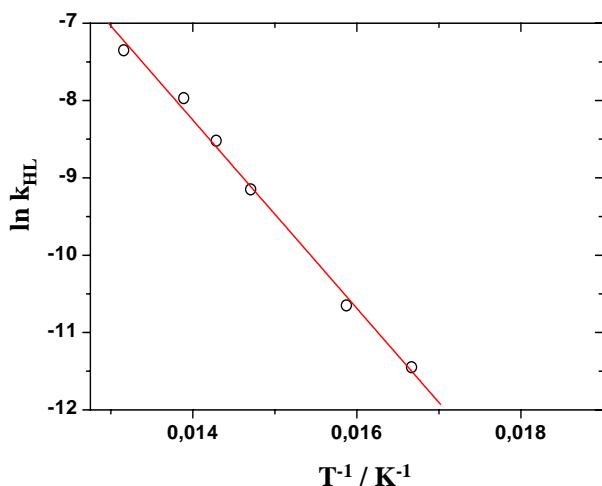


Figure III.12 : Représentation d'Arrhénius du logarithme népérien de la constante de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour le composé 2.

III.3.1.3- Simulation du T(LIESST)

Comme nous l'avons vu dans la partie II, l'obtention des différents paramètres cinétiques permet la simulation du T(LIESST). La méthode de résolution de l'équation différentielle utilisée est la même que celle décrite dans la section II.2. L'évolution de la fraction HS doit être relative à un seul site de relaxation pour le composé 2. De plus la différence de réponse magnétique entre l'état HS-HS (antiferromagnétique, $(\chi_{MT})_{AF}$) et l'état HS-BS (éclatement en champ nul, $(\chi_{MT})_{HB}$)

doit être prise en compte. L'équation finale utilisée est donnée par l'expression III.5, avec $\gamma_{HS}(t)$ l'évolution en temps à température constante de la fraction HS décrite par l'équation I.13.

$$\chi_M T = \gamma_{HS}(t) \cdot [(\chi_M T)_{AF} - (\chi_M T)_{HB}] + (\chi_M T)_{HB} \quad \text{éq. III.5}$$

La figure III.13 rapporte une comparaison entre la courbe T(LIESST) expérimentale et simulée. Les paramètres utilisés sont ceux déterminés par les cinétiques de relaxation. T_α a été fixé à 50 K. L'accord est très satisfaisant.

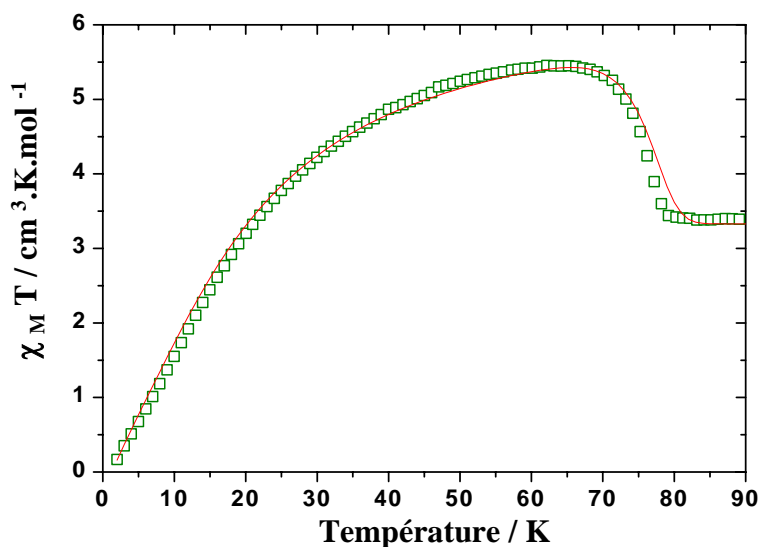


Figure III.13 : Courbes expérimentale et simulée du T(LIESST) pour le composé 2.

III.3.2- Les composés 3 et 4 : $[\{Fe(bt)(NCX)_2\}_2(bpym)]$, X = S, Se

III.3.2.1- Propriétés photomagnétiques

La Figure III.14 rapporte les propriétés magnétiques des composés **3** et **4** sur poudre avant, pendant et après irradiation à 647,1–676,4 nm. Avant irradiation les composés sont dans leur état diamagnétique BS-BS, avec plus ou moins de résidu paramagnétique. L'irradiation à 10 K entraîne une augmentation immédiate de la réponse magnétique en fonction du temps. Les valeurs du produit $\chi_M T$ atteintes au point photostationnaire sont respectivement 1,55 et 1,45 $cm^3.K.mol^{-1}$ pour les composés **3** et **4**. Une fois la saturation observée (généralement au bout d'une heure), l'irradiation est coupée et le T(LIESST) enregistré. On observe alors une nette augmentation du signal magnétique en fonction de la température. Le composé **3** présente un maximum à 44 K avec une valeur $\chi_M T = 4,4 cm^3.K.mol^{-1}$. Le composé **4** présente un maximum à 27 K avec une valeur $\chi_M T = 2,8 cm^3.K.mol^{-1}$. Au-delà de ces maxima, le signal magnétique chute rapidement avec l'augmentation de la température. Les valeurs de T(LIESST) estimées au minimum de la dérivé $\partial\chi_M T/\partial T$ sont, respectivement, 62 et 44 K pour les composés **3** et **4**.

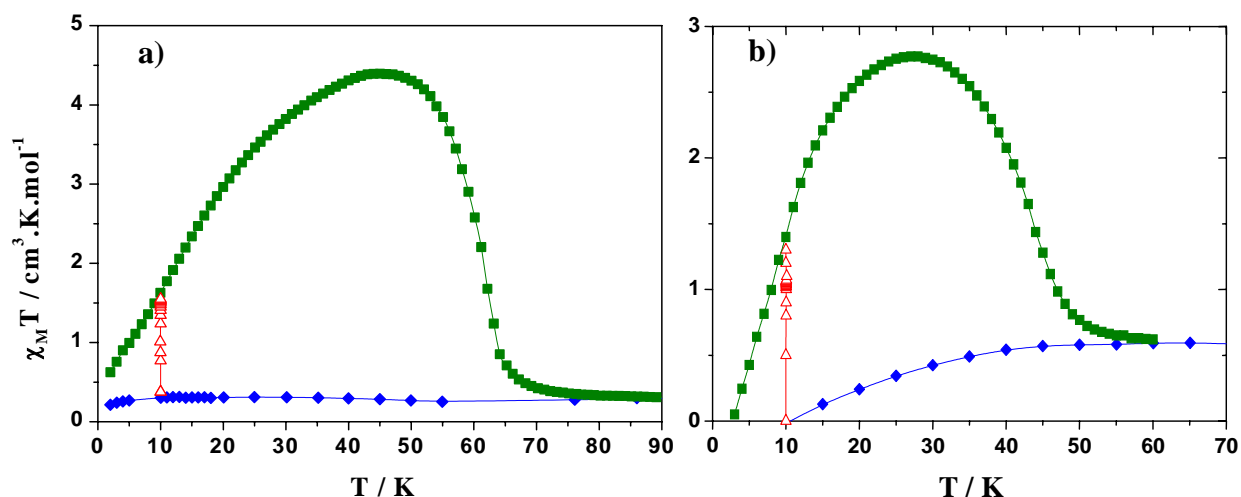


Figure III.14 : Comportements magnétiques avant (\blacklozenge), pendant (Δ) et après irradiation (\blacksquare) pour les composés **3** (a) et **4** (b).

Comme pour le composé **2**, le comportement après irradiation de ces composés est très différent de celui habituellement observé dans les systèmes mononucléaires. Si l'on compare sur un même graphe (figure III.15) les courbes T(LIESST) des composés **2-4** avec le comportement antiferromagnétique du composé **1**, on s'aperçoit qu'à basse température, tous les comportements sont similaires. L'écart à la courbe du composé **1** se produit à différentes températures en fonction de l'efficacité de la relaxation dans chacun des composés. Il semble donc que l'irradiation des composés **3** et **4**, comme observé pour le composé **2**, entraîne une photoexcitation quantitative de l'état HS-HS.

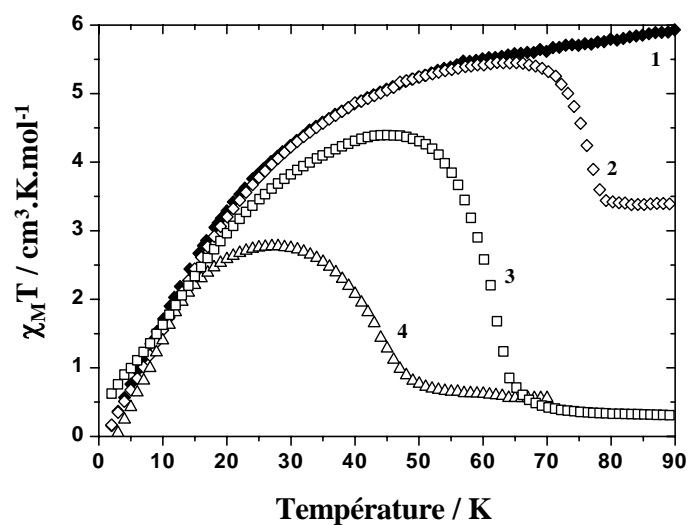
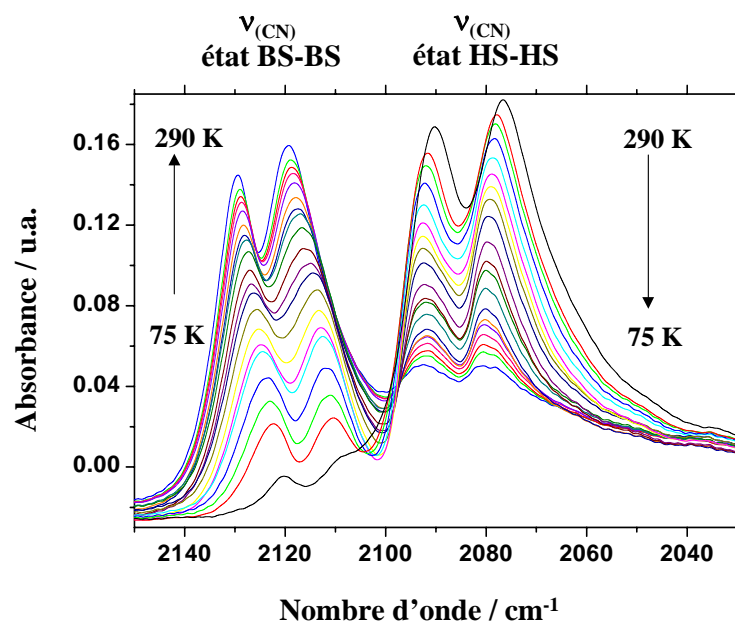


Figure III.15 : Comportements magnétiques après irradiation des composés **2-4** comparés à celui du composé **1**.

III.3.2.2- Etude infrarouge

De manière à valider cette interprétation de photo-conversion quantitative BS-BS \rightarrow HS-HS, nous avons réalisé une étude infra-rouge en température et sous irradiation. Cette technique a été choisie en raison de la présence du contre anion NCX (X = S ou Se) dans les systèmes dinucléaires, dont la vibration CN est très sensible à l'état de spin du Fe(II). Diverses études sur le suivi des transitions de spin thermo- et photo-induites ont été décrites dans la littérature pour les composés $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [65], $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{phen}(\text{NCS})_2]$ [66] et $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ [66]. La figure III.16 rapporte l'évolution en température du spectre infrarouge du composé **3** dans la région 2030-2150 cm^{-1} . Cette région correspond à l'énergie de vibration de la liaison CN. Les spectres ont été enregistrés sur des pastilles KBr méticuleusement mélangées et faiblement compressées.

A température ambiante (290 K), le spectre présente un doublet à 2075-2088 cm^{-1} en accord avec une configuration *cis* des ligands thiocyanates liés à un centre Fe(II) dans l'état HS. Lorsque la température décroît, l'intensité du doublet HS-HS diminue en faveur d'un nouveau doublet, situé à 2130-2120 cm^{-1} , caractéristique d'un état BS-BS. Le décalage de 40 cm^{-1} entre les deux doublets de vibration est lié au renforcement de la liaison Fe-NC au cours de la TS en raison d'une réduction de la liaison en retour du Fe(II) vers l'orbitale π^* du groupement NCX [67]. A basse température, l'espèce majoritaire est l'état BS-BS. Le résidu HS-HS est en accord avec les résultats préalablement décrits par Mössbauer et magnétisme [41]. Le léger déplacement

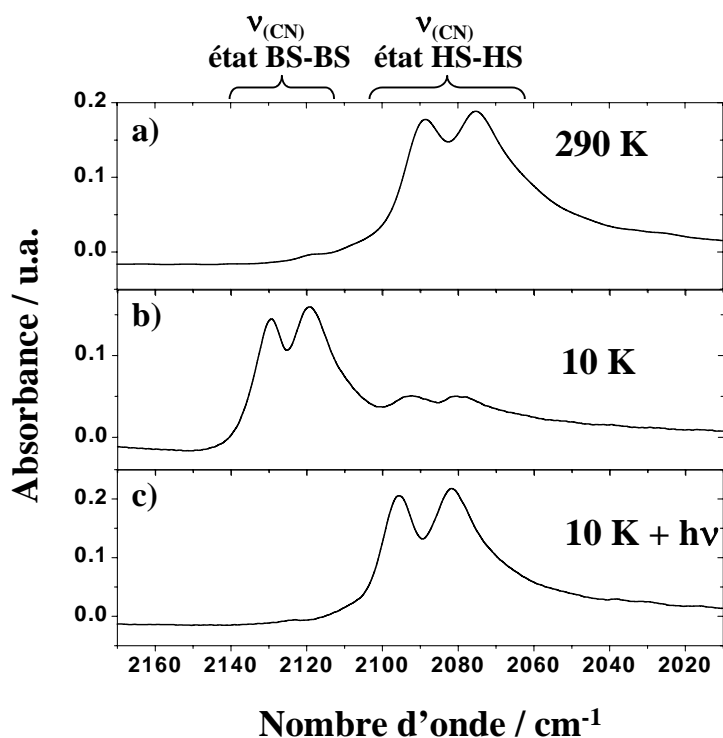


des bandes HS-HS et BS-BS en fonction de la température, autour de 5 cm^{-1} pour le doublet HS-HS et de 10 cm^{-1} pour le doublet BS-BS, n'a pas permis d'observer un point isobestique.

Figure III.16 : Spectres IR du composé **3** en fonction de la température.

A 10 K l'irradiation est appliquée à l'aide d'une lampe Xe équipée d'un filtre passe bande d'environ 40 nm centré à 640 nm. Les résultats de cette expérience sont illustrés par la figure III.17. Les spectres avant (figure III.17b) et après irradiation (figure III.17c) sont totalement différents. Le doublet BS-BS a totalement disparu au cours de l'irradiation. A l'inverse, un

nouveau doublet est obtenu après irradiation, situé exactement aux fréquences de vibration du résidu HS-HS avant irradiation. Une telle expérience est donc en parfait accord avec une conversion quantitative de l'état BS-BS vers l'état HS-HS prouvant que les comportements



magnétiques originaux de ces composés après irradiation sont bien issus de l'état HS-HS couplé de manière antiferromagnétique.

Figure III.17 : Influence de l'irradiation dans le rouge à 10 K sur les spectres de vibration de la liaison CN. a) spectre à 290 K; b) spectre à 10 K avant irradiation; c) spectre à 10 K après irradiation.

III.3.2.3- Cinétiques de relaxation

La dynamique de l'effet LIESST a été étudiée de 2 K à 62 K pour le composé **3** et 46 K pour le composé **4**, températures au-delà desquelles la durée de vie de l'état photo-induit est trop courte pour être enregistrée. La figure III.18 présente l'évolution du signal magnétique en fonction du temps de 14 à 24 K, pour le composé **3**. Les cinétiques de relaxation augmentent aux

températures inférieures à 18 K et diminuent aux températures supérieures à 18 K.

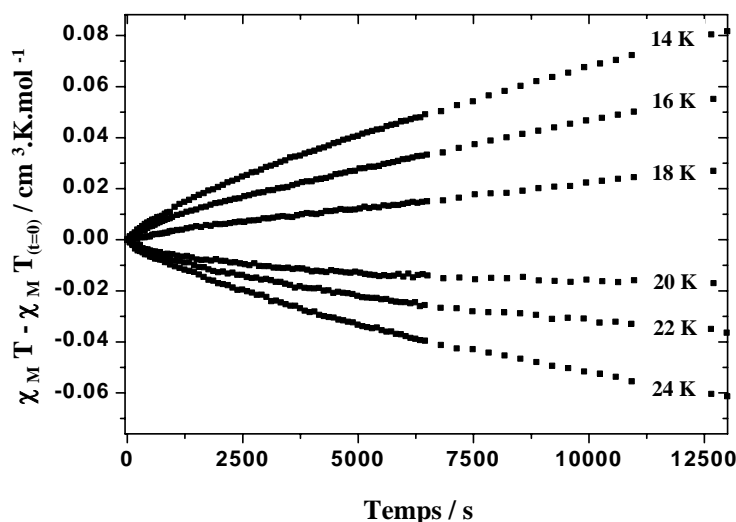


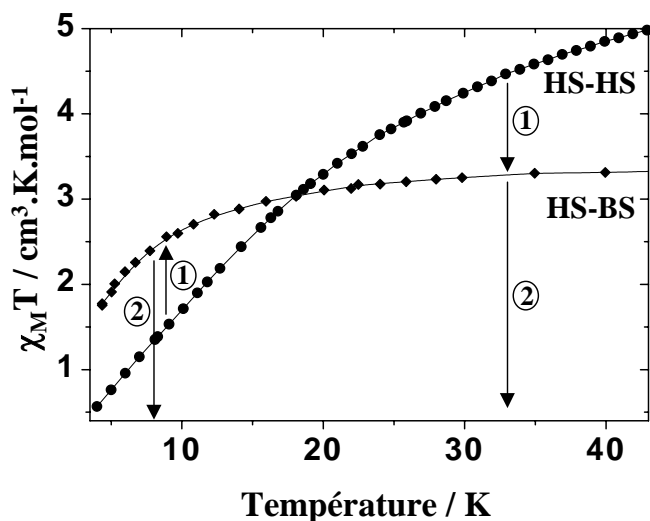
Figure III.18 : Evolution du signal magnétique en fonction du temps à différentes températures pour le composé 3.

Une augmentation du signal magnétique en fonction du temps lors de la relaxation HS \rightarrow BS est un comportement inhabituel. Généralement, pour les systèmes mononucléaires, une diminution du signal magnétique est observée en raison des natures paramagnétique de l'état HS et diamagnétique de l'état BS. Dans le cas des dinucléaires, les processus de relaxation peuvent être compliqués par la présence d'états intermédiaires. Sur la base du schéma des puits de potentiel (figure III.7), il peut être proposé l'intervention de l'état de spin mixte HS-BS dans le processus de relaxation.

La figure III.19 rapporte les comportements magnétiques en fonction de la température des composés **1** (HS-HS) et **2** (HS-BS à basse température). Ces deux composés nous offrent un élément de comparaison direct entre les trois états magnétiques des systèmes dinucléaires (BS-BS, HS-BS et HS-HS). On s'aperçoit qu'il existe un point de croisement entre les deux courbes ($\chi_M T$ des composés **1** et **2**) pour une température proche de 18 K. En-dessous de cette température, l'état HS-BS a une valeur magnétique supérieure à celle de l'état HS-HS, alors qu'au dessus de 18 K la situation est inverse. Il paraît alors évident que la première étape de relaxation (HS-HS \rightarrow HS-BS), notée "étape 1", ne donnera pas la même évolution temporelle du signal magnétique selon la température à laquelle elle est mesurée.

En-dessous de 18 K, "l'étape 1" va se traduire par une augmentation du signal magnétique en fonction du temps, tandis que "l'étape 2", correspondant au passage HS-BS \rightarrow BS-BS, va s'accompagner d'une diminution du signal (figure III.19). Si les constantes de vitesse ne sont pas trop faibles dans le régime tunnel, on devrait donc observer un maximum dans la courbe de relaxation.

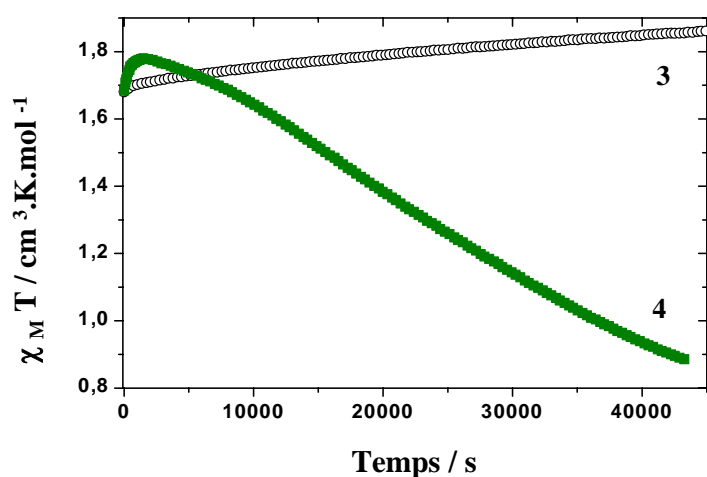
Au-dessus de 18 K, la première étape doit se traduire par une diminution de la réponse magnétique et se poursuivre lors de la deuxième étape (figure III.19). Le signal magnétique en fonction du temps doit décroître de façon continue. A une température proche de 18 K, la première étape doit être accompagnée d'aucun changement de réponse magnétique au cours du



temps. Les valeurs magnétiques des deux états HS-HS et HS-BS impliqués sont identiques. Par contre, "l'étape 2" doit induire une diminution du produit $\chi_M T$ en fonction du temps.

Figure III.19 : Présentation des différentes étapes de relaxation en fonction de la température à l'aide des comportements magnétiques des composés **1** (●) et **2** (◆).

Les expériences présentées sur la figure III.18 sont en accord avec un tel modèle. Un changement de comportement des courbes de relaxation autour de 18 K est bien observé. Toutefois, selon le modèle, il doit exister un maximum sur la courbe de cinétique aux températures inférieures à 18 K. La figure III.20 présente l'évolution de la cinétique enregistrée à 10 K pour le composé **3** pendant 12 heures. Le signal magnétique augmente continuellement et aucun maximum ne peut être mis en évidence. Un tel résultat, en lui-même, n'indique rien. L'enregistrement d'une cinétique sur des temps d'observation beaucoup plus longs aurait pu conduire à un maximum. Toutefois, les processus de relaxation dans ce domaine de température sont gérés par l'effet tunnel et les constantes de relaxation peuvent être très faibles. Un moyen astucieux d'accroître les constantes de relaxation de la région tunnel est d'utiliser la loi d'énergie inverse proposée par Hauser (cf. partie I.2). Dans la section I.2, nous avons montré que plus un composé présentait une transition de spin thermique à haute température, plus la durée de vie de l'état HS à basse température était faible. Dans notre cas, le composé **4** présente une transition de spin thermique plus haute que celle du composé **3**. On peut donc s'attendre à des constantes de relaxation plus grandes que celles du composé **3**. La figure III.20 présente la cinétique du



composé **4** à 10 K. Un maximum est observé autour de 3000 s. Cette observation confirme la validité de notre modèle de relaxation en deux étapes.

*Figure III.20 : Relaxation à 10 K des composés **3** (○) et **4** (■).*

III.3.2.4- Simulation des cinétiques de relaxation

La détermination des paramètres cinétiques des systèmes dinucléaires **3** et **4** nécessite la mise en place d'un modèle de relaxation, en tenant compte des deux ions Fe(II) de la molécule. Selon le schéma des puits de potentiel présenté sur la figure III.7, divers chemins de relaxation existent. Nous avons donc décidé de simplifier l'analyse en considérant, d'une part les deux états mixtes HS-BS et BS-HS comme identiques, d'autre part en négligeant la probabilité de passage direct HS-HS \rightarrow BS-BS. Cette dernière hypothèse se justifie en raison de la distance importante entre les puits de potentiels des états HS-HS et BS-BS. La probabilité de relaxation est d'autant plus forte que les puits de potentiels sont proches.

Dans ce modèle, la constante de vitesse du processus HS-HS \rightarrow HS-BS est notée k_1 et celle du passage HS-BS \rightarrow BS-BS est notée k_2 . L'état HS-BS, doublement dégénéré, n'est observable que si $k_1 > k_2$. Dans le cas contraire ($k_1 \leq k_2$) l'état HS-BS, issu de la relaxation de l'état HS-HS, est immédiatement transformé en état BS-BS. L'espèce mixte n'a pas le temps d'être observée. Les équations d'évolution prenant en compte les états HH (HS-HS), HB (HS-BS et BS-HS) et BB (BS-BS) sont décrites par :

$$\begin{cases} \frac{d[HH]}{dt} = -2k_1 \cdot [HH] \\ \frac{d[HB]}{dt} = k_1 \cdot [HH] - k_2 \cdot [HB] \\ \frac{d[BB]}{dt} = 2k_2 \cdot [HB] \end{cases} \quad \text{éq. III.6}$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles, nous posons comme condition initiale que seul l'état HS-HS est peuplé et que le résidu provient uniquement d'espèces BS-BS non magnétiques. Ainsi, à $t = 0$, $[HH]_{t=0}$ correspond à la concentration de l'état [HH] au début de la cinétique et [HB], ou [BH] est fixé à 0. La résolution de ce système s'exprime selon :

$$\begin{cases} [HH] = [HH]_{t=0} e^{-2 \cdot k_1 \cdot t} \\ [HB] = [HH]_{t=0} \cdot \frac{k_1}{k_2 - 2k_1} \cdot \left(e^{-2 \cdot k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t} \right) \end{cases} \quad \text{éq. III.7}$$

Enfin, la simulation des courbes d'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction du temps, nécessite la prise en compte de la contribution du couplage antiferromagnétique de l'état HH ($(\chi_M T)_{AF}$ déterminé par l'équation III.1) et celle de l'anisotropie de l'état HB ($(\chi_M T)_{HB}$, déterminé à l'aide des données expérimentales du composé **2**). L'équation finale est donnée par l'expression III.8 où $\chi_M T(t \rightarrow \infty)$ représente la valeur résiduelle de $\chi_M T$ à temps infini de relaxation.

$$\chi_M T(t, T) = (\chi_M T)_{AF} \cdot [HH] + 2(\chi_M T)_{HB} \cdot [HB] + \chi_M T(t \rightarrow \infty) \quad \text{éq. III.8}$$

La figure III.21 compare les cinétiques expérimentales et les simulations obtenues. L'accord dans ce domaine de température est très satisfaisant. Notons que le point de départ de chaque cinétique ne correspond pas toujours à 100 % de HS-HS. Ceci est lié à une relaxation au cours de la stabilisation en température. Le composé est en effet irradié à 10 K jusqu'à saturation puis la température est augmentée le plus rapidement possible (10 K/min) sous irradiation. Une fois la température atteinte, l'irradiation est stoppée et la cinétique de relaxation enregistrée. A t

= 0 s, la population de départ est donc issue d'un équilibre entre la photoexcitation et les processus de relaxation.

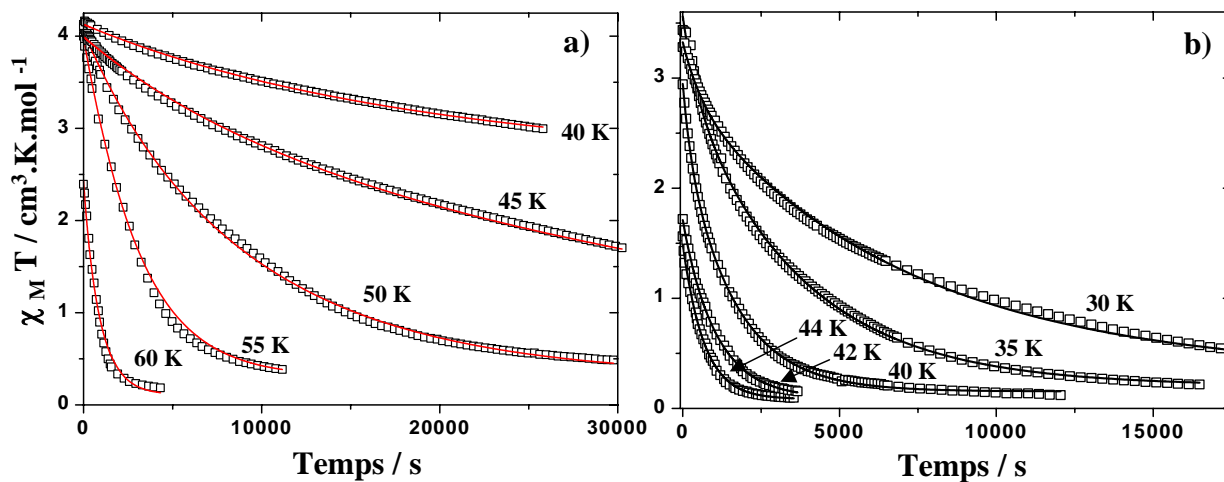


Figure III.21 : Cinétiques de relaxation expérimentales (\square) des composés 3 (a) et 4 (b). Les courbes en trait plein représentent les simulations.

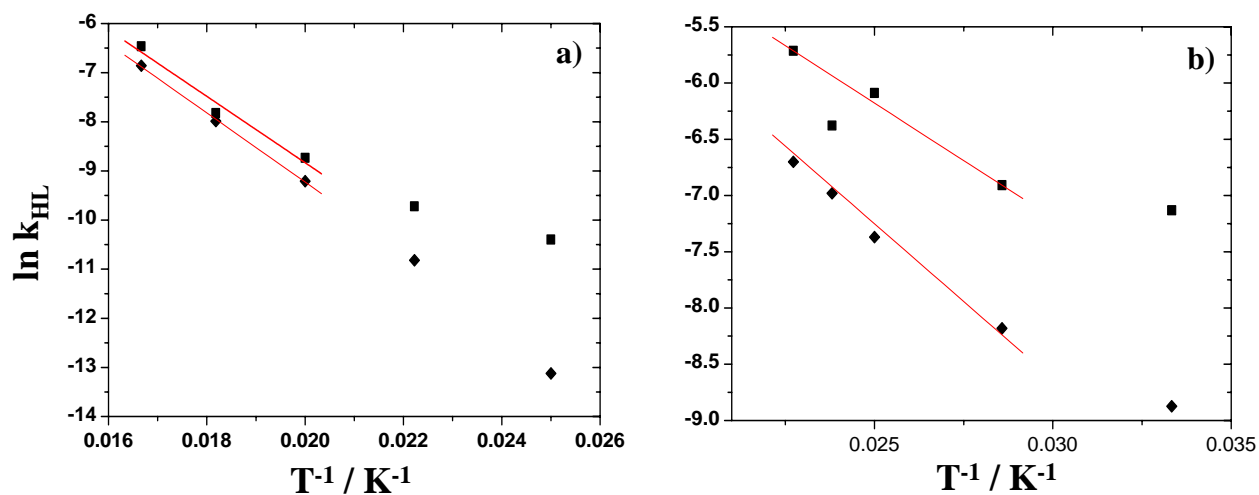


Figure III.22 : Représentation d'Arrhénius pour les composés 3 (a) et 4 (b). (\blacksquare) première étape et (\blacklozenge) seconde étape. Les courbes en trait plein représentent les régressions linéaires. Seuls les points correspondants à des cinétiques complètes ont été utilisés pour la régression linéaire.

La figure III.22 rapporte l'évolution du logarithme népérien de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température. Il est intéressant de noter que pour les deux composés, la constante de vitesse k_1 est supérieure à k_2 . Ce résultat est en accord avec la présence d'un maximum sur la courbe de relaxation à 10 K (figure III.20). Les valeurs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels sont reportées dans le tableau III.4. On peut constater que les énergies d'activation de chacune des étapes de la relaxation sont très proches. Il en est de même pour les facteurs pré-exponentiels. Une telle proximité rend difficile toute interprétation.

	E_1 (cm^{-1})	$k_1(T \rightarrow \infty)$ (s^{-1})	E_2 (cm^{-1})	$k_2(T \rightarrow \infty)$ (s^{-1})	\bar{E}_a (cm^{-1})	$\bar{k}_{HL}(T \rightarrow \infty)$ (s^{-1})
Composé 3	470	107	495	128	482	118
Composé 4	142	0,343	175	0,375	158	0,36

Tableau III.4 : Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels de chacune des deux étapes de la relaxation. Détermination également des valeurs moyennes \bar{E}_a et $\bar{k}_{HL}(T \rightarrow \infty)$.

A titre d'essai, nous avons tenter d'estimer les paramètres cinétiques dans le cas d'un traitement mono-exponentiel (éq. III.9). La figure III.23 présente les simulations des différentes cinétiques du composé 3. La fraction HS est calculée en prenant comme repère la courbe de composé 1 (équation III.10).

$$\gamma_{HS}(t) = \gamma_{\infty} + \gamma_0 \cdot e^{-k_{HL}(T) \cdot t} \quad \text{éq. III.9}$$

$$\gamma_{HS}(t) = \frac{\chi_M T(t)}{(\chi_M T)_{AF}} \quad \text{éq. III.10}$$

L'accord entre les données expérimentales et théorique est très satisfaisant. Les valeurs extraites pour les paramètres cinétiques (figure III.24, $E_a[50-60] = 495 \text{ cm}^{-1}$ et $k_{HL}(T \rightarrow \infty) [50-60] = 174 \text{ s}^{-1}$) sont très proches des valeurs moyennes rapportées dans le tableau III.4. Il est donc difficile de différencier avec exactitude les deux étapes de relaxation. Toutefois, cette différenciation, aussi faible soit elle, est indispensable afin d'expliquer l'augmentation du signal magnétique observée à basse température en fonction du temps. Les processus de relaxation dans le régime tunnel sont, semble-t-il, suffisamment lents pour permettre de distinguer les deux étapes k_1 et k_2 . Malheureusement, aucune paramétrisation n'a pu être réalisée dans cette région, en raison de la lenteur des processus de relaxation.

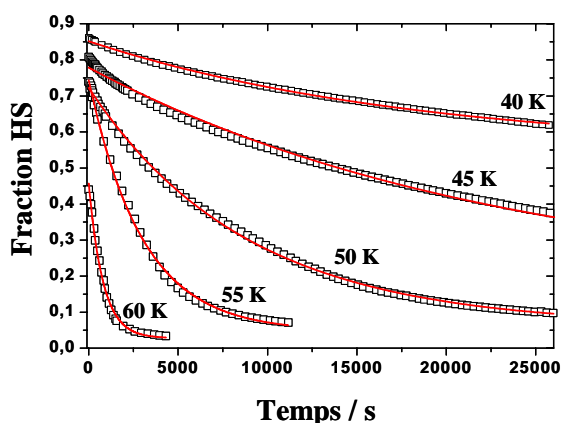


Figure III.23 : Evolution expérimentale de la fraction HS en fonction du temps pour le composé **3** (□). Les courbes en trait plein représentent les simulations effectuées avec une monoexponentielle.

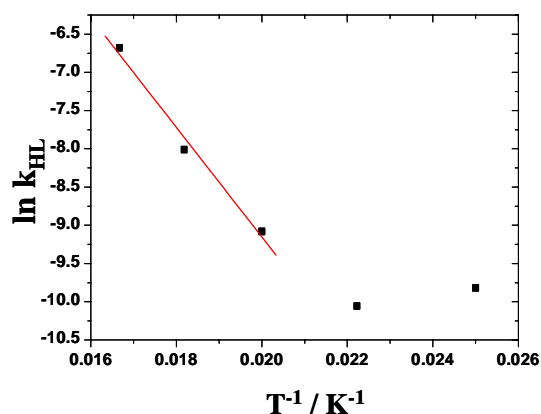


Figure III.24 : Représentation d'Arrhénius des constantes de relaxation obtenues avec une simulation monoexponentielle du composé **3** (■). La courbe en trait plein représente la régression linéaire. Seuls les points issus d'une cinétique complète ont été pris en compte pour la régression linéaire.

III.3.2.5- Simulation du T(LIESST)

La simulation du T(LIESST) des composé **3** et **4** peut être obtenue en suivant la même procédure que celle décrite dans la section II.2. La résolution est simplifiée du fait de l'absence de terme de coopérativité. Par ailleurs, la possibilité de décrire dans le régime activé thermiquement le processus de relaxation de **3** et **4** suivant un modèle monoexponentiel est une simplification supplémentaire. L'expression III.5 proposé pour le composé **2** devient alors pour les composés **3** et **4** :

$$\chi_{\text{MT}}(t, T) = (\chi_{\text{MT}})_{\text{AF}} \cdot \gamma_{\text{HS}}(t) \quad \text{éq. III.11}$$

avec $\gamma_{\text{HS}}(t)$ l'évolution de la fraction HS en fonction du temps à température constante, décrite par l'équation I.13. La valeur de $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ est estimée à partir de la dernière cinétique complète enregistrée en limite du domaine basse température. $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ est égale à $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour le composé **3** et $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour le composé **4**. La figure III.25 représente les simulations du T(LIESST) des composé **3** et **4** à l'aide des paramètres cinétiques moyens (tableau III.4) et en considérant 100 % de population. L'accord est satisfaisant pour les deux composés.

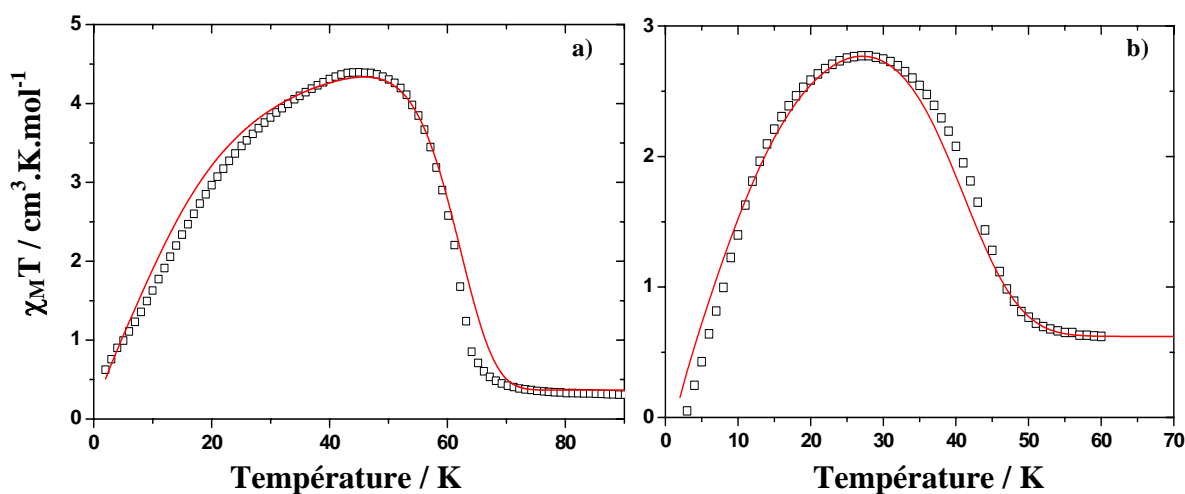


Figure III.25 : Courbes expérimentale (\square) et simulée ($-$) du $T(\text{LIESST})$ des composés **3** (a) et **4** (b).

III.3.3- Quelques remarques

III.3.3.1- Systèmes dinucléaires et base de donnée : $T(\text{LIESST})/T_{1/2}$

Au cours de l'étude des cinétiques de relaxation, nous avons observé que la loi dite en "énergie inverse" restait valable pour les systèmes dinucléaires du Fe(II). Ainsi, il a été constaté que plus la température de la transition de spin est élevée, plus la constante $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ est grande. Le composé **2**, qui transite autour de 125 K présente un processus de relaxation à 10 K inférieur à 0,01 % sur 13 heures. La valeur de $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ est estimée à $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à partir de la cinétique complète enregistrée à 60 K. Pour le composé **3**, dont la TS en deux étapes est située à 160 K et 190 K, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ est de $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Enfin, le composé **4** ($T_{1/2} = 220$ et 255 K) présente une constante $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ est égale à $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Mais qu'en est-il exactement de l'évolution du $T(\text{LIESST})$ en fonction de $T_{1/2}$?

Ce qui peut être constaté tout d'abord, c'est que le $T(\text{LIESST})$ augmente selon **4** (44 K) < **3** (62 K) < **2** (75 K). La figure III.26 rapporte les points expérimentaux des composés dinucléaires sur le graphe $T(\text{LIESST})$ en fonction de $T_{1/2}$ préalablement décrit pour les systèmes mononucléaires. Les trois points s'alignent sur une droite définie par $T^\circ = 110$. Il semble que, indépendamment de la nature de la TS thermique (complète ou incomplète), le comportement des systèmes dinucléaires **2-4** est régi par la même droite T° . Cette constatation est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur la famille de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [68]. Dans cette série, il a également été rapporté qu'indépendamment de la nature de la TS, tous les composés obéissent à la même droite définie par $T^\circ = 140 \text{ K}$.

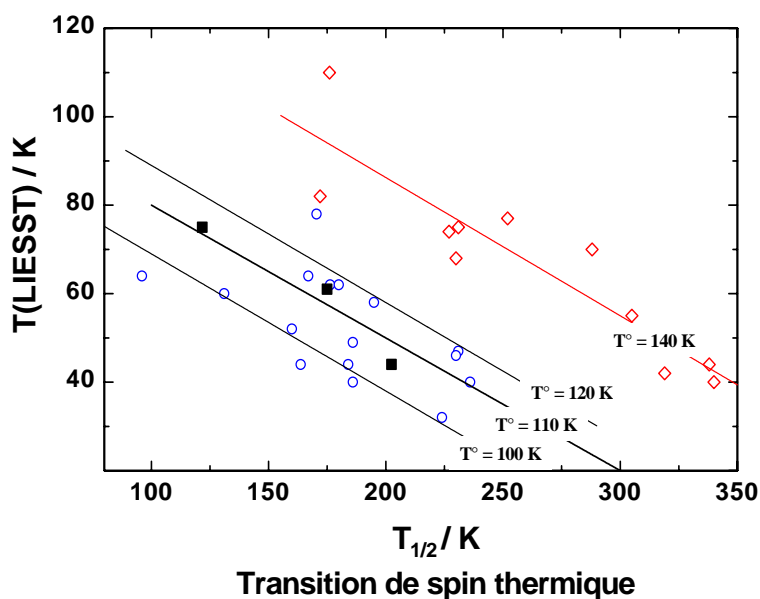


Figure III.26 : Variation du $T(\text{LIESST})$ en fonction de $T_{1/2}$ pour les systèmes dinucléaires 2-4 (■) comparé aux composés de la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2.n\text{H}_2\text{O}$ (◇) [68b] et à une série de mononucléaires de structures variables (○) [68a]. Les droites sont calculées à partir de l'équation $T(\text{LIESST}) = T^\circ - 0,3.T_{1/2}$.

De façon générale, l'étude menée sur la série des dinucléaires 2-4 corrobore l'ensemble des observations obtenues à partir des systèmes mononucléaires, à savoir que le paramètre T° semble directement dépendant de la première sphère de coordination. Cette hypothèse de travail est actuellement testé en élaborant divers complexes à sphère de coordination plus ou moins distordue, rigide, dissymétrique ...

II.3.3.2- Chemin réactionnel mis en jeu au cours de la population

Au cours de ce travail, nous avons démontré l'importance de la paire HS-BS dans le processus de relaxation. Toutefois, il convient d'analyser les éléments à notre disposition concernant le processus de population. Le système présente-t-il une absorption dite à "deux photons"; l'un correspondant à la population BS-BS \rightarrow HS-BS et l'autre au passage HS-BS \rightarrow HS-HS ? Ou bien, implique-t-il une population directe BS-BS \rightarrow HS-HS en un seul photon ?

En réalité, il est difficile de répondre à cette question avec certitude. Nous avons réalisé diverses expériences. La première concerne l'évolution du signal magnétique en fonction du temps à 10 K sous faible intensité d'irradiation. Au cours de l'étude cinétique à 10 K le maximum de la courbe de relaxation a été interprété comme la signature de la présence de l'état intermédiaire HS-BS. Un effet similaire peut être attendu au cours de l'irradiation. La figure III.27 présente les différents comportements attendus. A 10 K, la valeur du produit $\chi_M T$ de l'état HS-BS ($2,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) est supérieure à celle de l'état HS-HS ($1,66 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Une population *via* l'état mixte devrait donc conduire à un maximum alors qu'une population directe BS-BS \rightarrow HS-HS devrait entraîner une augmentation constante du signal magnétique en fonction du temps (figure III.27).

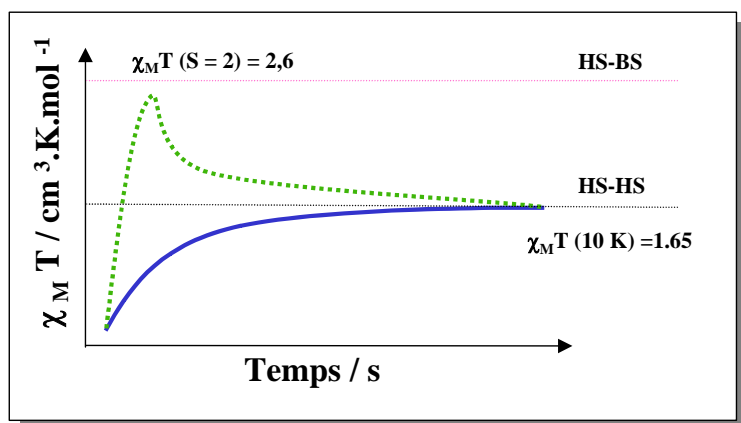


Figure III.27 : Schéma prédictif des différents comportements à 10 K selon une population directe BS-BS \rightarrow HS-HS (—) ou indirecte BS-BS \rightarrow HS-BS \rightarrow HS-HS (--).

La figure III.28 rapporte le résultat expérimental obtenu à 10 K sur le composé **3**. Ce comportement a été mesuré avec une intensité de 10 mW/cm² et a été reproduit à 5, 20 et 50

mW/cm². L'augmentation continue du signal magnétique en fonction du temps d'irradiation est plutôt en faveur de l'hypothèse de la population directe de l'état HS-HS.

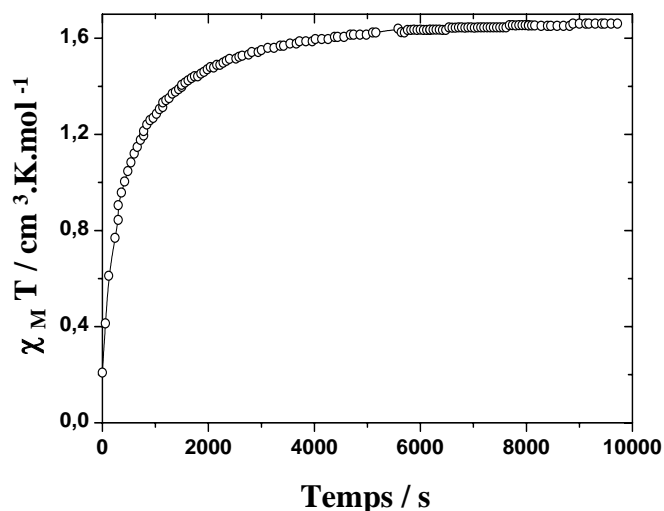


Figure III.28 : Expérience d'irradiation à 10 K sur le composé **3** à 647,1-676,4 nm avec une intensité de 10 mW/cm².

Une autre expérience en faveur d'une population monophotonique de l'état HS-HS concerne l'enregistrement d'une courbe de T(LIESST) après une irradiation très courte. La figure III.29 présente une mesure du T(LIESST) enregistrée pour le composé **3** après une minute d'irradiation à 10 K. Il est intéressant de noter qu'entre 2 et 42 K la croissance du produit $\chi_M T$ avec la température est identique à une expérience issue d'une irradiation complète du composé. Le maximum de la courbe est situé à 42 K, contre 44 K dans le cas d'une heure d'irradiation. Le T(LIESST) est lui aussi similaire, 60 K (après 1 minute d'irradiation) contre 62 K (après 1 heure d'irradiation). Un tel comportement suggère que le couplage magnétique issu de la population de l'état HS-HS (interaction antiferromagnétique) est présent de façon majoritaire dès les premiers temps d'irradiation. La population de la paire mixte HS-BS aurait entraîné la présence d'un plateau au-dessus de 15 K en raison de l'éclatement en champ nul associé à l'ion Fe(II) HS.

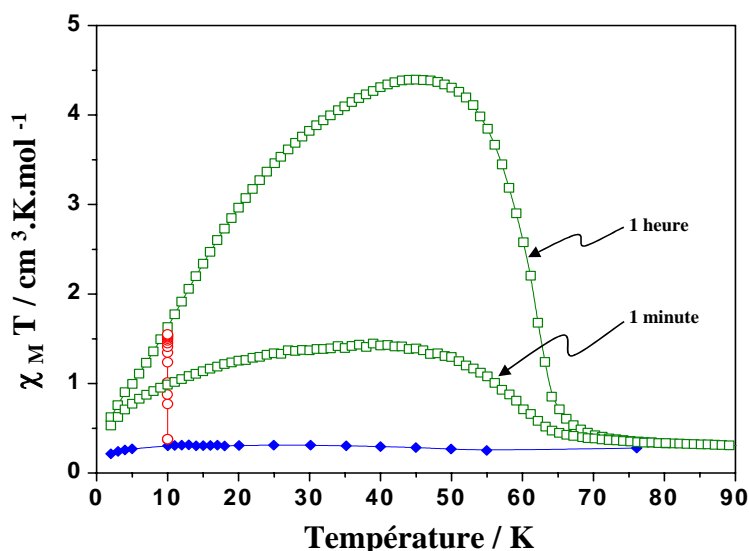
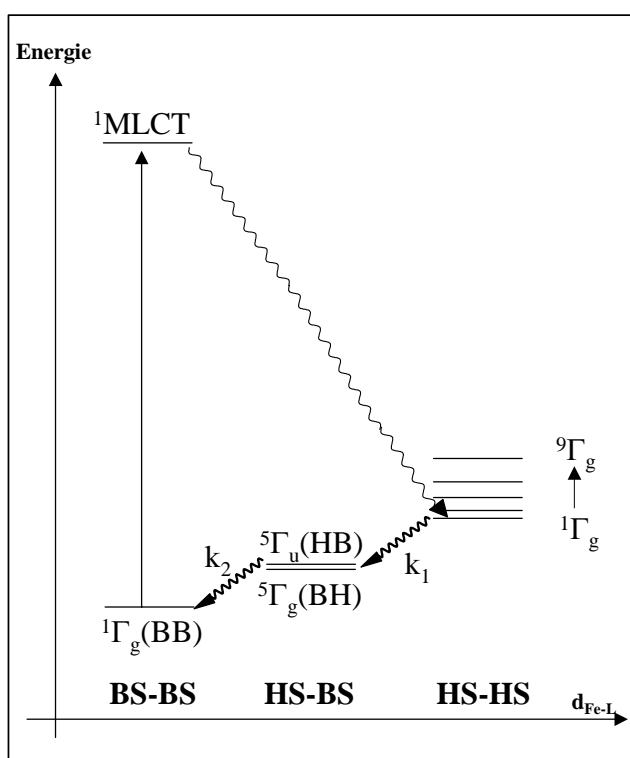


Figure III.29 : Expériences de mesure de $T(\text{LIESST})$ après des temps d'irradiation différents, une heure ou une minute.

D'un point de vue photochimique, l'autorisation d'une transition électronique, par exemple état fondamental \rightarrow état excité, dépend de la multiplicité de spin des états impliqués. Ceci explique, par exemple, que dans le cas des mononucléaires, la transition $^1A_1 \rightarrow ^1MLCT$ de l'état BS est fortement autorisée alors que la transition $^5T_2 \rightarrow ^1MLCT$ associée à l'état HS est interdite.

La figure III.30 représente schématiquement les niveaux d'énergie des systèmes dinucléaires avec leur multiplicité de spin. L'irradiation dans la bande de transfert de charge amène le système de l'état $^1\Gamma_g(\text{BB})$ à l'état 1MLCT . Par analogie avec l'effet LIESST, le système doit relaxer de manière non-radiative vers l'état de multiplicité cinq, donc vers les états mixtes $^5\Gamma_u(\text{HB})$ et $^5\Gamma_g(\text{BH})$. Or à basse température, l'état HS-HS possède un état fondamental singulet $^1\Gamma_g(\text{HH})$ provoqué par le couplage antiferromagnétique.



singulet ($^1\Gamma_g(\text{HH})$) est donc certainement beaucoup plus favorable que la transition singulet \rightarrow triplet \rightarrow quintuplet traditionnellement attendue. Cette interprétation permettrait ainsi de rationaliser l'observation d'une population directe BS-BS \rightarrow HS-HS.

Figure III.30 : Schéma énergétique des systèmes dinucléaires expliquant une population monophotonique de l'état HH.

III.3.3.3- Coopérativité/anticoopérativité et processus de relaxation

Au cours des différentes études consacrées à la caractérisation des propriétés photomagnétiques des systèmes mononucléaires, il a été rapporté à plusieurs reprises l'importance de la coopérativité. L'analyse des processus de relaxation des composés dinucléaires **2**, **3** et **4** a montré que seul le composé **2** présentait un tel effet d'autoaccélération. La valeur du terme $\alpha(T \rightarrow 0)$ (1,6) est assez faible en comparaison de celles habituellement rencontrées dans la littérature. Rappelons que le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ possède un terme $\alpha(T \rightarrow 0)$ d'environ 4,3; le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ de 5 environ [69] et le composé $[\text{Fe}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ un $\alpha(T \rightarrow 0)$ de 6 environ [70]. En réalité, ceci n'est pas surprenant puisque seul le composé **2** présente une TS thermique assez abrupte. Celles des composés **3** et **4** se déroulent, en fait, en deux étapes relativement graduelles.

Examinons maintenant la notion d'anticoopérativité. Ce paramètre a été introduit par Real et Coll. [40,42] pour quantifier la TS en deux étapes. Comme nous l'avons vu, l'anticoopérativité est liée à la force de répulsion intramoléculaire de type élastique entre les deux ions Fe(II). Le changement de volume d'un des deux ions Fe(II) au cours de la transition de spin modifie la pression interne de l'autre centre Fe(II). La TS du deuxième centre Fe(II) s'effectue ainsi à une température différente. Regardons maintenant si l'anticoopérativité peut être mise en évidence au cours des processus de relaxation. La figure III.31 présente l'expérience réalisée sur le composé **3**. Le principe est d'utiliser un "chopper" afin d'irradier le composé pendant une durée t_1 et d'enregistrer la cinétique pendant un temps t_2 . progressivement, le temps t_1 et augmenté de 1 minute à 1 heure, t_2 restant fixé à 1 heure. Tout au long de l'expérience, l'intensité d'irradiation est fixée à 10 mW/cm².

Il est intéressant de noter que le comportement de la première cinétique est très différent de celui enregistré au bout d'une heure d'irradiation. Les premières cinétiques décroissent en fonction du temps alors que les dernières augmentent.

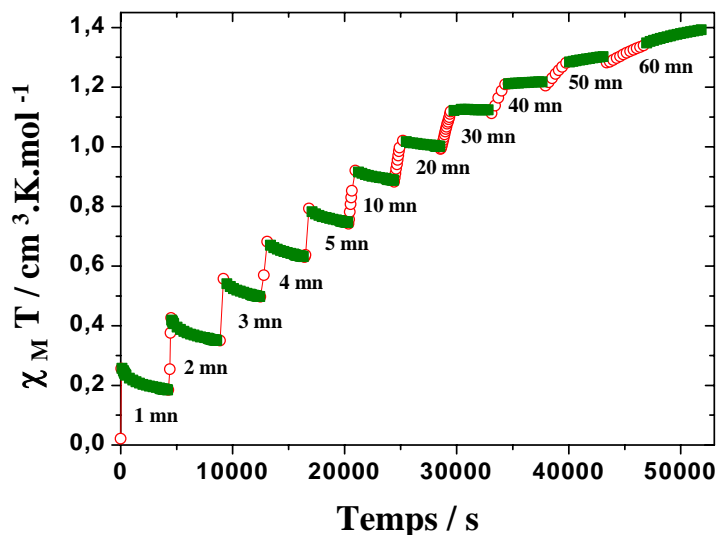


Figure III.31 : Cinétiques de relaxation du composé **3** après différentes durées d'irradiation à faible intensité (10 mW), à 10 K. (○) irradiation à 647,1-676,4 nm; (■) relaxation pendant une heure dans le noir.

Une telle expérience est, en réalité, extrêmement difficile à interpréter. Dans le cas où l'on suppose une population indirecte $BS-BS \rightarrow HS-BS \rightarrow HS-HS$, l'irradiation d'une minute peut correspondre à la population d'une faible quantité de l'état $HS-BS$. Cet état va alors relaxer simplement vers l'état $BS-BS$ et induire une diminution du signal magnétique en fonction du temps. Aux temps longs d'irradiation, l'état $HS-HS$ est peuplé et la relaxation conduit à l'augmentation du signal magnétique en raison de la présence de l'état mixte $HS-BS$ dans le processus.

Dans le cas où l'on suppose une population directe $BS-BS \rightarrow HS-HS$ (hypothèse la plus probable, cf. III.3.3.2), cela suggère que les paramètres de relaxation changent en fonction du taux de population. Aux temps courts d'irradiation, l'état mixte $HS-BS$ n'est pas stabilisé et il relaxe aussi vite qu'il est formé. A l'inverse, lorsque le taux de population augmente, l'état mixte $HS-BS$ est stabilisé ($k_1 > k_2$) et le signal magnétique croît au cours de la cinétique. Ce comportement peut être associé à la modification de la pression interne du système au cours de la photoexcitation. Après une minute d'irradiation, l'état $HS-HS$ peuplé est dilué dans une matrice formée par des molécules de petit volume, $BS-BS$. Les molécules $HS-HS$ sont alors des défauts dans le réseau "formaté" par les molécules $BS-BS$ et vont subir la pression du réseau hôte pour revenir à l'état initial. Les cinétiques de relaxation seront alors grandement accélérées, à tel point que les deux étapes ne peuvent plus être discernées. A l'inverse, lorsque le taux de molécules $HS-HS$ est important, la pression interne du réseau est plus faible et l'état mixte $HS-BS$ peut en conséquence être stabilisé. Rappelons qu'une telle interprétation n'est valide que si la population est directe entre l'état $BS-BS$ et l'état $HS-HS$. Toutefois, cela pourrait être la première observation de l'influence de l'anticoopérativité sur les processus de relaxation.

III.3.3.4- Photomagnétisme et interaction ferromagnétique

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que la synergie entre une interaction antiferromagnétique et la transition de spin photo-induite au sein de molécules dinucléaires conduisait à des propriétés photomagnétiques originales. La figure III.32 présente une simulation de ce que pourraient être les propriétés photomagnétiques d'un système dinucléaire avec une interaction ferromagnétique ($J = 10 \text{ cm}^{-1}$). La présence d'interaction ferromagnétique amplifierait fortement le signal magnétique après irradiation par rapport à un système sans interactions, ou avec interaction antiferromagnétique.

Il peut être remarqué, que même dans le cas d'un système dinucléaire couplé ferromagnétiquement, la notion de température limite $T(\text{LIESST})$ reste valide. La dérivé $\partial\chi_M T / \partial T$ de la courbe présente un minimum dans la région activée thermiquement. Enfin, concernant les cinétiques de relaxation, le comportement global d'un système dinucléaire couplé ferromagnétiquement doit être classique. La produit $\chi_M T$ doit décroître continûment en fonction du temps. Aucune zone correspondant à des basculements de comportement (augmentation/diminution) n'est prévisible. Cette analyse met en évidence la synergie qui existe

dans un dinucléaire entre le phénomène de transition de spin photo-induite et le couplage antiferromagnétique.

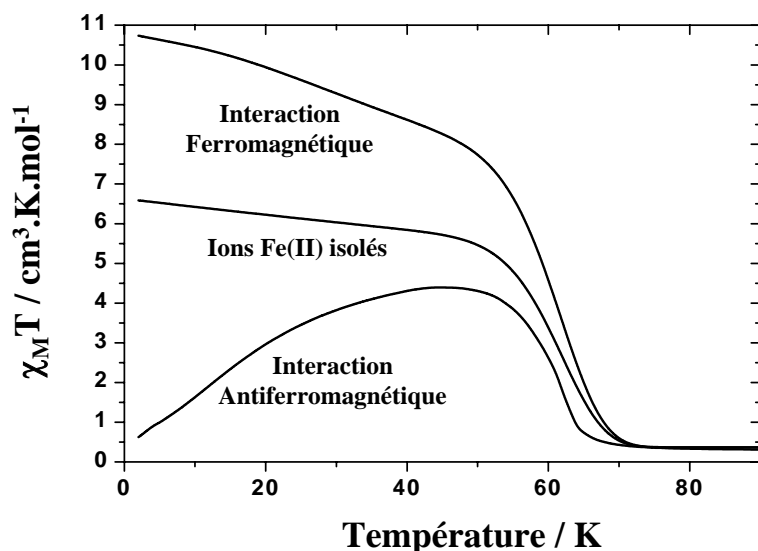


Figure III.32 : Simulations des propriétés photomagnétiques d'un système dinucléaire avec une interaction ferromagnétique ($J = + 10 \text{ cm}^{-1}$), une interaction antiferromagnétique ($J = - 4 \text{ cm}^{-1}$) et pour deux ions Fe(II) isolés.

III.3.3.5- Electronique moléculaire

En terme d'application en électronique moléculaire, les composés dinucléaires recèlent de riches potentialités. En effet, nous avons vu que l'irradiation convertissait le système vers un état HS-HS diamagnétique à très basse température. Le magnétisme latent de cet état, dû au couplage antiferromagnétique, est révélé lors du chauffage ou de la relaxation du système. Ces molécules agissent donc comme de petits "réservoirs magnétiques". L'augmentation simultanée de la température de photo-inscription ($T(\text{LIESST})$) et de la force du couplage magnétique, devrait un jour permettre la conception de réservoirs magnétiques à haute température.

La présence de cette capacité à retenir l'information photo-inscrite confère des potentialités intéressantes. Dans le cas d'un système binaire 0-1 comme les composés mononucléaires, une opération logique peut être réalisée par photomagnétisme. Pour obtenir un signal de sortie (*Output*), il faut l'action simultanée de la lumière (*Input 1*) et du champ magnétique (*Input 2*). Si l'une de ces perturbations manque, aucun signal n'est observé en sortie (tableau III.5). Concernant les composés dinucléaires, la présence du couplage antiferromagnétique implique une dépendance en température du signal de sortie. Ainsi le système présente trois *Inputs* (lumière, champ magnétique, température) et une sortie (magnétisme).

INPUT 1 Lumière	INPUT 2 Champ magnétique	OUTPUT magnétisme
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

Tableau III.5 : Table de vérité de l'opération logique d'un système binaire de type mononucléaire.

Dans le cas du composé **2**, l'état fondamental HS-BS est transformé en HS-HS par la lumière. Si l'on prend le magnétisme de l'état HS-BS comme référence 0, le signal magnétique de sortie varie de -1 à très basse température, à 0 (18 K) puis à $+1$ pour des températures plus élevées. Dans le cas du composé **3** dont l'état fondamental est BS-BS (référence 0 dans ce cas), le signal de sortie passe de 0 à très basse température à $+1$ à plus haute température. La réponse de sortie est donc de type analogique puisque d'intensité variable.

Enfin, l'utilisation d'un couplage ferromagnétique au sein d'une molécule permet d'envisager une amplification de la réponse magnétique en sortie (*Output*). Des efforts de synthèse doivent être réalisés dans ce sens.

III.4 – VERS L'OBTENTION D'EDIFICES TRINUCLEAIRES DU FE(II)

III.4.1- Les enjeux

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en évidence la présence d'une synergie entre le photomagnétisme de composés dinucléaires et le couplage magnétique. Des propriétés photomagnétiques originales (basculement des courbes de cinétiques, forme de T(LIESST) variables) ont été rapportées. Dans ce chapitre, nous présentons les différentes démarches actuellement développées afin d'obtenir un système trinucéaire contenant un couplage antiferromagnétique.

L'étude de systèmes trinucéaires constitue une étape importante dans la compréhension des propriétés photomagnétiques de systèmes polynucléaires. Nous savons que l'irradiation affecte les propriétés des composés mononucléaires et dinucléaires, mais difficilement celles des composés polymériques monodimensionnels purs (type triazole). De nombreux efforts sont actuellement menés à l'échelle nationale et internationale afin d'accroître la compréhension des processus mis en jeu. Récemment, de nouveaux systèmes dinucléaires viennent d'être synthétisés [71] ainsi que des composés tetranucléaires [72].

Les propriétés magnétiques et photomagnétiques peuvent être très riches. Dans le cas de trois centres Fe(II) positionnés en géométrie triangulaire, une interaction d'échange de type antiferromagnétique peut induire des phénomènes de frustration de spin. Dans le cas d'une géométrie linéaire, la modulation de l'état de spin de l'ion central permet l'obtention de commutateurs moléculaires dont l'interaction magnétique est coupée ou non suivant l'irradiation appliquée. Aujourd'hui, trois stratégies de synthèse sont en cours de développement.

La première stratégie concerne l'élaboration de trinucéaires linéaires (Figure III.33a). Cette voie de synthèse constitue la première étape vers la réalisation de systèmes étendus monodimensionnels. Des entités trinucéaires linéaires à transition de spin ont déjà été rapportées dans la littérature. Elles sont basées sur le ligand triazole [19,73-74]. Dans chacun des composés décrits, la transition de spin thermique n'affecte qu'un ion Fe(II) sur les trois. Une étude cristallographique en température sur le composé $[\text{Fe}_3(4\text{-Ettrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ (4-Ettrz = 4-éthyl-1,2,4-triazole) a révélé que seul l'ion central de l'édifice présentait un changement d'état de spin [19]. L'étude menée avec le ligand 4-(*p*-methoxyphenyl)-1,2,4-triazole (*p*-MeOptrz) a montré que suivant la nature du contre-anion, l'entité trinucéaire pouvait présenter ou non une transition de spin. Ainsi comme contre-anion l'ion BF_4^- , le comportement magnétique révélait une interaction d'échange intramoléculaire de type antiferromagnétique, tandis qu'avec l'ion

tosylate, une transition de spin incomplète apparaissait. Cet ensemble de résultats nous a conduit à sélectionner de tels composés. La synthèse et l'étude des propriétés magnétiques et photomagnétiques seront reportées dans le paragraphe III.4.2.

La seconde stratégie de synthèse réside en une connexion triangulaire de briques moléculaires (Figure III.33b). La brique moléculaire constitue l'ingrédient de base, porteur de l'ion métallique, dont l'assemblage à l'aide de ligands pontants, donne l'édifice recherché. Dans une configuration triangulaire, chaque brique moléculaire est liée à deux autres briques par un ligand pontant. La brique moléculaire doit donc posséder deux degrés de liberté; c'est-à-dire deux sites labiles permettant la liaison des autres briques moléculaires. Ces sites labiles seront formés par des ligands de faible constante de complexation en conformation *cis*. La position des ligands labiles est symbolisée sur la figure III.33 par deux flèches. Enfin, nous avons choisi d'utiliser les groupements NCS et NCS_e afin d'assurer la neutralité de la brique moléculaire. De telles unités élémentaires ont déjà été décrites dans la littérature [10,38a,65a,66]. Sur la base de ces travaux, le paragraphe III.4.3 rapportera les différentes synthèses réalisées ainsi que les propriétés magnétiques et photomagnétiques des briques moléculaires.

La troisième stratégie réside dans la formation d'une structure en étoile. Cela nécessite la présence d'un ligand central tridentate qui relie les trois briques moléculaires entre elles. Les briques, quant à elles, doivent posséder non plus deux mais un seul degré de liberté occupé par un ligand labile. Pour cela, un ligand tridentate doit être utilisé de manière à occuper trois sites de coordination, en plus des deux contre-anions NCX. L'organisation de la brique moléculaire doit donc être identique à celle de la figure III.33c. Le paragraphe III.4.4 présentera l'ensemble des travaux réalisés.

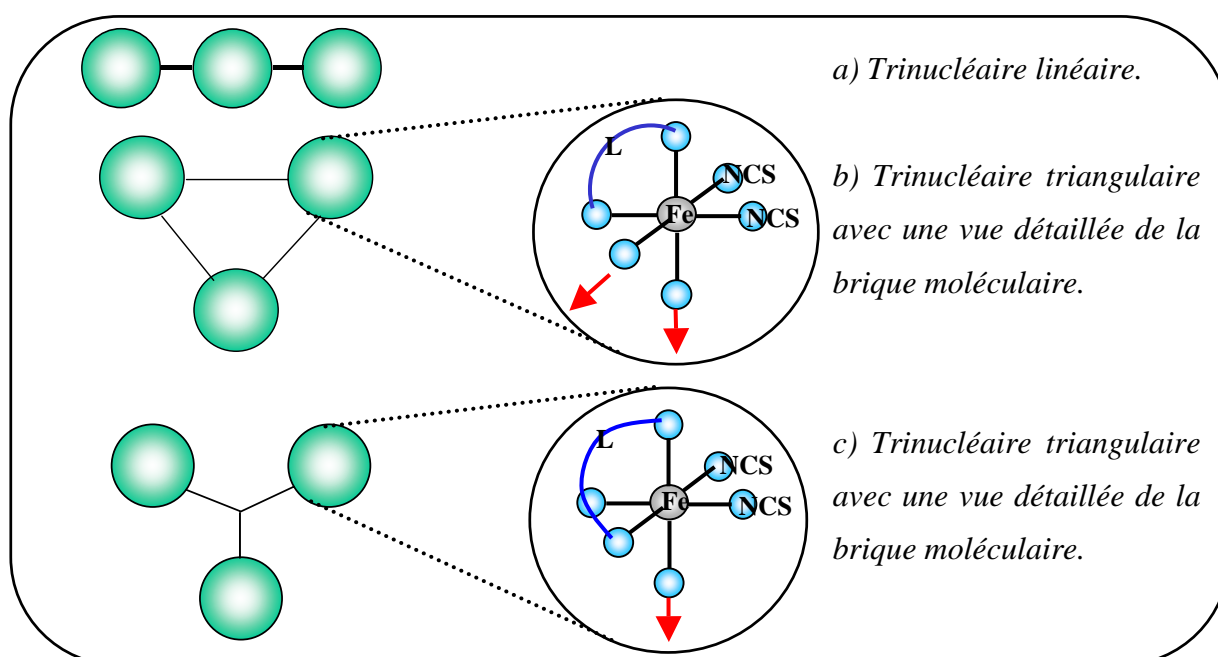


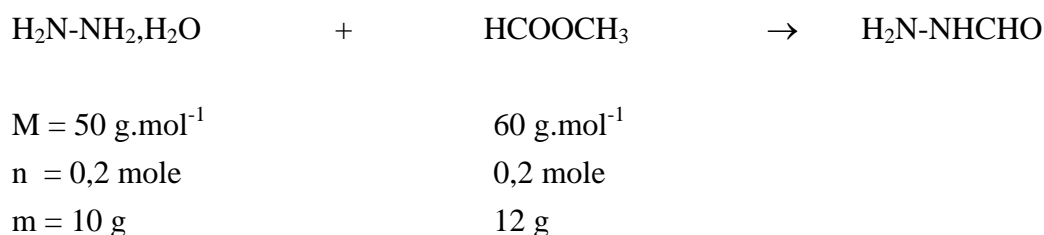
Figure III.33 : Représentation schématique des stratégies de synthèse d'entités trinucléaires.

III.4.2- Edifices trinucéaires linéaires

Dans la perspective de la réalisation de commutateurs optiques, l'existence d'interaction magnétique est primordiale. A ce titre les trinucéaires décrits par Thomann et coll. semblent intéressants du fait de la présence d'une interaction antiferromagnétique au sein de la molécule [73].

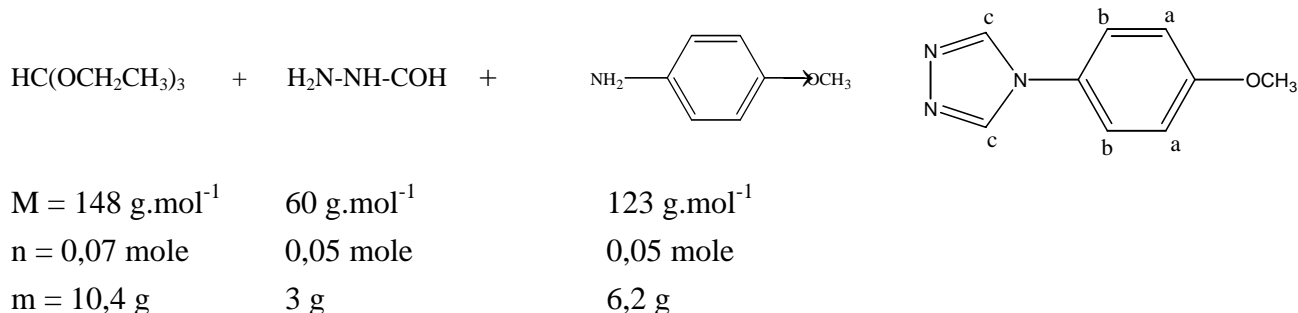
III.4.2.1- La synthèse

La synthèse du ligand triazole substitué en position 4 par le *p*-méthoxyphényl nécessite au préalable la synthèse de l'acide formique hydrazide.



Le formiate de méthyl est placé en léger excès dans 100 ml de méthanol distillé. On ajoute goutte à goutte et à froid (réaction très exothermique) l'hydrazine. L'ensemble est alors porté au reflux pendant 3 heures avant d'évaporer le solvant et l'excès de formate de méthyl. Le liquide est alors placé à basse température pendant une nuit. Le précipité blanc formé est ensuite filtré, lavé au dichlorométhane et séché sous vide afin d'être conservé sous atmosphère d'azote à $-4 \text{ }^\circ\text{C}$. 8 grammes de poudre sont ainsi récupérés (Rdt = 67 %). RMN ^1H 200 MHz (DMSO) : 4,2 (s, 2H, NH_2); 7,8 (s, 1H, CH); 9,1 (s, 1H, NH).

La synthèse du ligand, 4-(*p*-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole (*p*-MeOptrz), a été adaptée de la méthode décrite par M. Thomann et coll. [73].



Dans un premier temps, l'acide formique hydrazide et le triéthylorthoformiate sont mélangés et portés au reflux pendant deux heures dans une solution de méthanol distillé. Après retour à température ambiante, on ajoute la *p*-anisidine et on porte de nouveau l'ensemble au

reflux pendant une nuit. Le solvant est ensuite évaporé puis une recristallisation est effectuée avec un mélange méthanol / éther éthylique (1/1). Après filtration, 2,70 g de poudre blanche sont obtenus (Rdt = 31 %). F = 121 °C. RMN ¹H 200 MHz (CDCl₃) : 3,77 (s, 3H, méthyl); 6,91 (d, 2Ha, phényl); 7,17 (d, 2Hb, phényl); 8,30 (s, 2Hc, triazole).

La synthèse des complexes trinuéaires est effectuée par ajout d'une solution méthanolique de [Fe(A)₂], où A est l'anion désiré, à une solution méthanolique du ligand. Les réactifs sont dissous dans le minimum de solvant en présence d'un peu d'acide ascorbique pour prévenir l'oxydation du Fe(II). Dans le cas du contre-anion BF₄⁻, la proportion Fe(II)/ligand est de 3/8 afin d'obtenir le composé [Fe₃(*p*-MeOptrz)₈(H₂O)₄](BF₄)₆. Dans le cas du contre-anion tosylate (*p*-toluènesulfonate), la proportion Fe(II)/ligand est de 3/6 pour obtenir le composé [Fe₃(*p*-MeOptrz)₆(H₂O)₆](tos)₆ (cf annexe 2).

III.4.2.2- Etude structurale

Dans le cadre de notre étude, l'obtention de monocristaux n'a été possible que dans le cas du dérivé tosylate. Ceci a été obtenu par diffusion lente de vapeur d'éther éthylique dans une solution méthanolique ou éthanolique du complexe. La structure du composé a été résolue à haute et basse température. La structure à haute température avait été préalablement décrite [73], cependant, l'analyse de nos échantillons a révélé un certain nombre de différences. Tout d'abord, il a été constaté que les monocristaux obtenus présentaient une grande sensibilité à l'air non décrite par les auteurs [73]. Nos cristaux ont donc été placés au sein d'une huile protectrice (nujol). Par ailleurs, la résolution structurale à haute température a conduit à un groupe d'espace différent; notre composé ne présente aucun centre de symétrie (groupe d'espace P1) alors que celui décrit dans la littérature en possède un (groupe d'espace P $\bar{1}$). Les paramètres de maille sont comparés dans le tableau III.6.

L'analyse des paramètres cristallographiques (tableau III.6) indique clairement que le nombre de molécules de solvants entre les deux structures est différent. Nos échantillons présentent trois molécules d'eau et deux de méthanol tandis que la structure publiée possède huit molécules d'eau et deux molécules de méthanol [73]. Le volume de la maille à température ambiante est ainsi plus faible dans notre cas (2808,6 Å³ au lieu de 3046 Å³).

Une deuxième différence concerne la valeur de l'angle dièdre entre le groupement phényl et le groupement triazole du ligand. Dans la publication [73], les angles des six ligands sont identiques (30°) tandis que, dans notre cas, cinq angles se situent autour de 35-45° et un angle est à 70°, expliquant ainsi l'absence de centre de symétrie.

Composé	$[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}, 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}, 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}, 8\text{H}_2\text{O}^*$
Formule brute	$\text{C}_{98}\text{H}_{122}\text{Fe}_3\text{N}_{18}\text{O}_{29}\text{S}_6$	$\text{C}_{98}\text{H}_{122}\text{Fe}_3\text{N}_{18}\text{O}_{29}\text{S}_6$	$\text{C}_{98}\text{H}_{132}\text{N}_{18}\text{O}_{34}\text{S}_6\text{Fe}_3$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	2376,13	2376,13	3046(4)
Température (K)	120(2)	270(2)	294
Radiation utilisée (Å)	0,71069	0,71069	0,71073
Système cristallographique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P1	P1	$\text{P}\bar{1}$
Paramètres de maille			
a (Å)	12,828(5)	12,998(5)	12,983(5)
b (Å)	15,923(5)	16,049(5)	16,324(7)
c (Å)	16,199(5)	16,406(5)	17,362(8)
α (°)	102,195(5)	101,723(5)	105,28(3)
β (°)	101,751(5)	102,126(5)	109,34(4)
γ (°)	113,506(5)	113,413(5)	106,94(4)
Volume (Å ³)	2808,6(17)	2909,6(17)	3046(4)
Z	1	1	1
Densité (calculée) (mg/m^3)	1,458	1,407	1,316
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,581	0,561	0,38
Dimension du cristal (mm^3)	0,75 x 0,25 x 0,22	0,0625 x 0,03 x 0,02	0,15 x 0,25 x 0,50
Nombre de réflexions collectées	27517	24905	12221
Réflexions indépendantes	27517	24905	--
R final	$R_1 = 0,0655$	$R_1 = 0,0681$	$R = 0,050$

Tableau III.6 : Données cristallographiques expérimentales pour le composé $[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6 \cdot \text{solvants}$. * Données cristallographiques issues de [73].

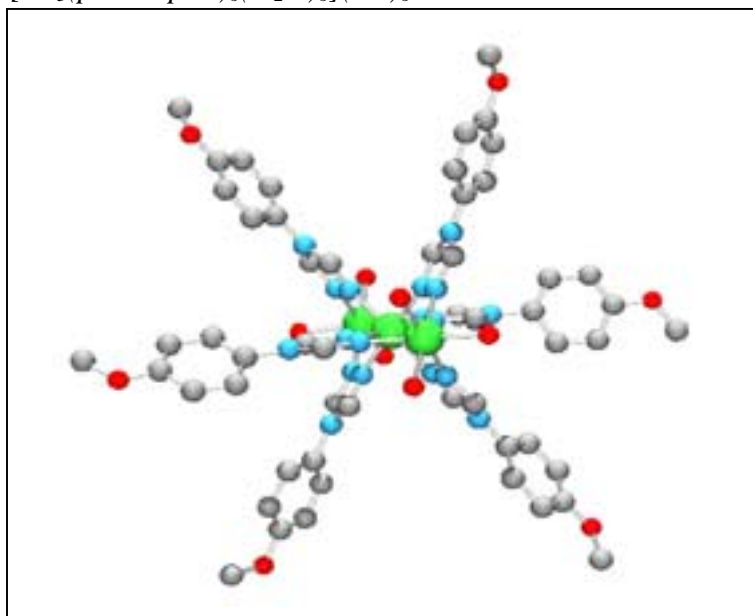


Figure III.34 : Structure de l'entité trinucléaire $[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}, 3\text{H}_2\text{O}$. Les molécules de solvant ainsi que les contre-anions ont été omis par soucis de clarté.

La vue d'une entité trinuéaire est représentée sur la figure III.34. Il est net que les sphères de coordination sont différentes pour l'ion central et les ions terminaux. Les ions Fe(II) terminaux sont entourés de trois ligands *p*-MeOptrz et de trois molécules d'eau chacun, alors que l'ion central est entouré de six ligands *p*-MeOptrz. Le champ de ligand et les contraintes exercées sur les ions ne sont donc pas les mêmes suivant la position de ces ions dans l'entité trinuéaire.

La résolution de la structure à basse température (120 K) montre que le groupe d'espace reste inchangé par rapport à 290 K. Le tableau III.7 rapporte les distances moyennes Fe-ligands en fonction de la température. Il est intéressant de noter une modification importante de la distance moyenne Fe-N de l'ion central en fonction de la température; réduction de 2,147 Å (270 K) à 2,006 Å (120 K). A l'inverse, cette même distance varie très faiblement pour les ions terminaux. La comparaison aux valeurs relatives à la base de données Cambridge (Cambridge Structural Data-Base) nous renseigne sur l'état de spin des ions Fe(II) (figure III.35). Ainsi, à haute température, les distances Fe-ligand sont caractéristiques d'ions Fe(II) HS. A basse température, les distances Fe-ligand des ions terminaux sont toujours caractéristiques de l'état HS de l'ion tandis que celle de l'ion central est relative à un état BS. La transition de spin thermique peut donc être attribuée à l'ion central.

$d_{\text{Fe-L}}$ (Å)	Fe ₁	Fe ₂ Central	Fe ₃
T = 270 K	2,150	2,147	2,160
T = 120 K	2,138	2,006	2,140

Tableau III.7 : Distances moyennes Fe-ligand à différentes températures pour le trinuéaire $[\text{Fe}_3(\text{p-MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6$.

Nombres de structures

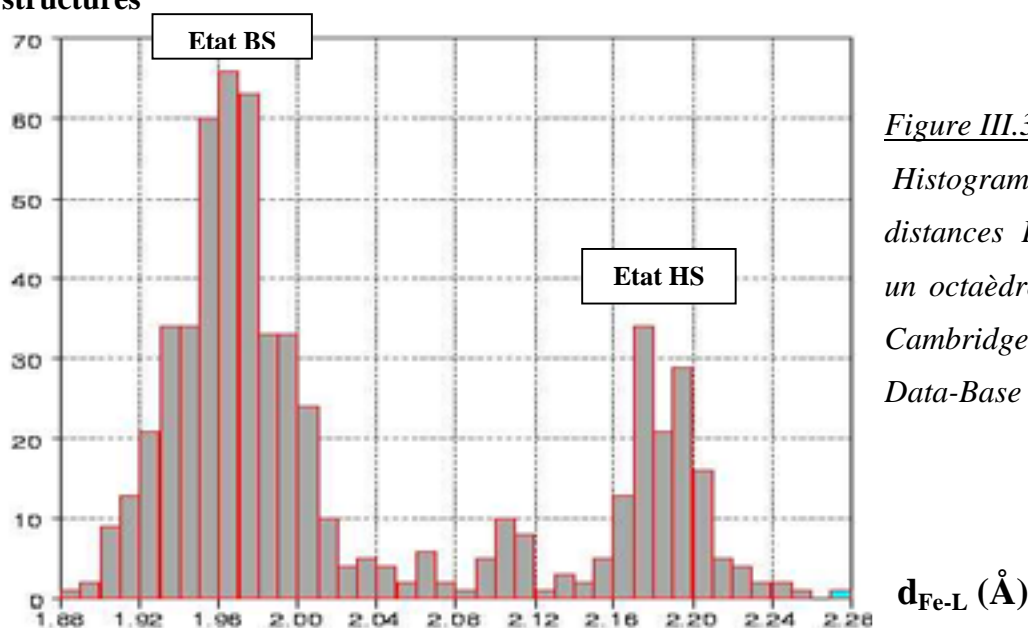


Figure III.35 : Histogramme des distances Fe-Azote dans un octaèdre FeN_6 , issu de Cambridge Structural Data-Base (Avril 2002).

Le suivi par spectroscopie Mössbauer de la transition de spin thermique confirme cette observation [73]. Les sites externes et le site central n'ayant pas le même environnement, ils peuvent être différenciés par Mössbauer. Ainsi, l'étude en température a montré la TS thermique de l'ion central.

III.4.2.3- Propriétés magnétiques et photomagnétiques

Les propriétés magnétiques des composés $[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_6$ et $[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6$ sont reportées sur la figure III.36. Le dérivé BF_4 présente une décroissance continue du produit $\chi_{\text{M}}T$ en fonction de la température. A haute température, le produit $\chi_{\text{M}}T$ vaut $9,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et il tend vers zéro à basse température. La valeur haute température est en accord avec la présence de trois ions Fe(II) HS , comme déterminée par cristallographie. Un comportement identique en température avait été observé par Thomann et coll. et avait été interprété comme la présence d'une interaction d'échange de type antiferromagnétique entre les trois ions Fe(II) de la molécule [73]. Les auteurs ont déterminé les paramètres d'interaction ($J = -5,70 \text{ cm}^{-1}$) et d'éclatement en champ nul ($D = 7,21 \text{ cm}^{-1}$) avec $g = 2,10$ [73].

Le composé $[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6$ présente une décroissance continue du produit $\chi_{\text{M}}T$ lors du refroidissement jusqu'à 100 K de $9,5$ à $6,11 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. En deçà de cette température, le produit $\chi_{\text{M}}T$ est constant jusqu'à 30 K où une nouvelle décroissance apparaît. La valeur haute température de $\chi_{\text{M}}T$ est en accord avec la présence de trois ions Fe(II) HS . La première décroissance est attribuée à la transition de spin partielle d'un ion Fe(II) sur les trois; la valeur à 100 K étant significative de deux ions Fe(II) dans l'état HS et d'un ion dans l'état BS. Ceci est cohérent avec les études structurales et Mössbauer qui suggèrent la TS de l'ion central [73].

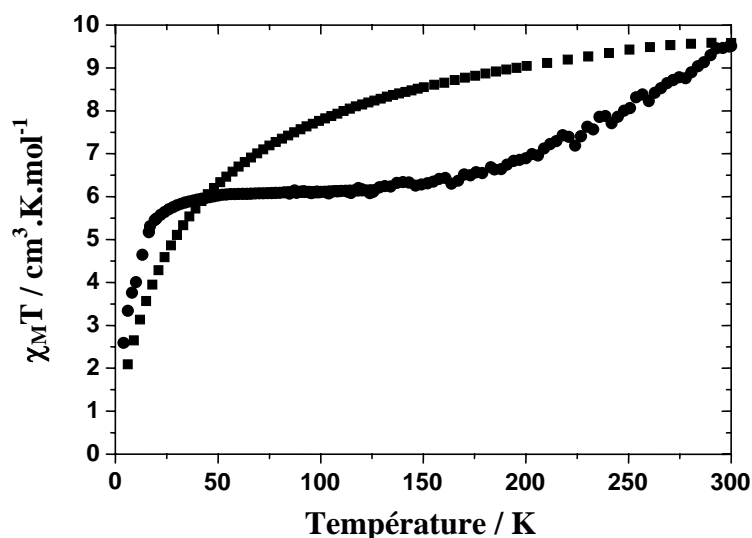


Figure III.36 :
Comportements magnétiques en fonction de la température des composés trinucéaires (■) $[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_6$ et (●) $[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6$.

Au cours de l'étude de ce composé $[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6$, nous avons remarqué qu'il présentait un fort thermochromisme. A haute température le composé est blanc et il est rose à 120 K. Ceci est caractéristique des complexes du Fe(II) à base de ligands triazoles ou tétrazoles présentant une transition de spin. La couleur rose d'un complexe à base de triazole, associée à l'état BS de l'ion Fe(II), correspond à l'existence d'une bande d-d dans la région visible du spectre d'absorption.

Le photomagnétisme du dérivé tosylate a été étudié à différentes longueurs d'onde : 530,9 nm, 647,1-676,4 nm et 830 nm. L'ensemble de ces essais s'est révélé infructueux. Ni l'effet LIESST, ni le LIESST inverse n'ont pu être mis en évidence. Toutefois, la comparaison entre les propriétés magnétiques rapportées pour le composé $[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_6$, dans un état HS-HS-HS couplé antiferromagnétiquement, et le composé $[\text{Fe}_3(p\text{-MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6$, dans un état HS-BS-HS à basse température, conduit à diverses remarques. La première concerne la présence d'un point de croisement autour de 50 K. En-dessous de cette température, il peut être anticipé une diminution du signal magnétique au cours de l'effet LIESST, conversion d'un état HS-BS-HS en un état HS-HS-HS couplé antiferromagnétiquement. Les cinétiques de relaxation devraient ainsi présenter une exaltation du signal magnétique lors du passage HS-HS-HS \rightarrow HS-BS-HS.

La deuxième remarque concerne l'allure de la courbe T(LIESST). Cette dernière, dans un système trinuéaire linéaire contenant trois centres Fe(II) en interaction antiferromagnétique, avec l'ion central présentant une TS devrait être similaire en forme au cas reporté pour le composé dinuéaire **2** (figure III.10). La même forme en "cloche" devrait être enregistrée. Les efforts de synthèse doivent être poursuivis afin de vérifier ces hypothèses.

III.4.3- Synthèses de trinuéaires triangulaires

Nous l'avons déjà souligné, la stratégie de synthèse de trinuéaires triangulaires nécessite l'élaboration de briques moléculaires. La synthèse des briques sélectionnées dérive de celle décrite par Herber [65a,66] et Real et coll. [38a]. La première étape consiste à synthétiser le composé $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ avec py = pyridine. La seconde étape consiste à échanger deux ligands pyridine par un ligand bidenté L pour obtenir le composé $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2\text{py}_2]$. Notons cependant que les composés synthétisés dont la structure a été obtenue révèlent une position *trans* des ligands labiles pyridine [38a] alors que notre stratégie requiert une position *cis* de ces ligands. Ceci, ne pose, *a priori*, pas de difficultés majeures. La sphère de coordination des complexes du Fe(II) est connue pour être très labile. Les ligands, bien souvent, s'échangent et se réorganisent. Notre tâche est de jouer sur les propriétés plus ou moins labiles de chaque ligand afin d'obtenir la structure finale désirée. Une telle stratégie ne s'effectuera pas sans un certain nombre d'échecs.

III.4.3.1- Synthèses des briques moléculaires

a) $[Fe(py)_4(NCS)_2]$

<i>Sulfate de fer heptahydraté</i>	<i>Thiocyanate de potassium</i>	<i>Pyridine</i>
$M = 278 \text{ g.mol}^{-1}$	97 g.mol^{-1}	79 g.mol^{-1}
$n = 1,024.10^{-3}$	$2,048.10^{-3} \text{ mol}$	Solvant (environ 5 ml)
mol m = 285 mg	199 mg	

La synthèse est réalisée sous atmosphère d'azote. Le sulfate de fer et le thiocyanate de potassium sont dissous dans un minimum de méthanol anhydre, en présence d'acide ascorbique. La solution de thiocyanate de fer est filtrée et ajoutée à la pyridine. Le précipité jaune qui apparaît rapidement est filtré puis conservé sous azote (Rdt= 80 %). Il est à noter la grande sensibilité à l'oxygène du composé $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ dont la couleur change du jaune au marron. Ce produit doit donc être utilisé rapidement ou fraîchement préparé.

b) *Les briques $[Fe(py)_2phen(NCS)_2].n(py)$ et $[Fe(py)_2bpym(NCS)_2].n(py)$*

La synthèse des briques moléculaires est réalisée sous atmosphère d'azote. Le composé $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ est dissous dans un minimum de pyridine auquel est ajoutée une solution de pyridine contenant un équivalent de ligand phen (1,10-phenantroline) ou bpym (2,2'-bipyrimidine). Dans les deux cas, la solution se colore en violet. L'agitation est maintenue pendant environ 30 minutes puis le précipité est filtré. Le rendement de réaction est de 33 % pour le composé $[Fe(py)_2phen(NCS)_2].n(py)$ et 43 % pour le composé $[Fe(py)_2bpym(NCS)_2].n(py)$. Les analyses centésimales (cf. annexe 2) donnent des compositions $[Fe(py)_2phen(NCS)_2].0,4py$ et $[Fe(py)_2bpym(NCS)_2].0,4py$ très proches de celles déjà rapportées [38a].

Le spectre infrarouge réalisé en milieu dispersé de KBr révèle la présence d'un doublet à $2058-2075 \text{ cm}^{-1}$ pour les deux composés. Ce doublet est caractéristique du groupement $C\equiv N$ en position *cis*. Une position *trans* se serait traduite par un singulet. Enfin, notons que l'énergie de vibration de ces liaisons $C\equiv N$ en *cis* suggère un état Fe(II) HS. Le doublet d'un état BS étant habituellement situé autour de 2120 cm^{-1} (cf. partie III.3.3).

III.4.3.2- Propriétés magnétiques et photomagnétiques des briques moléculaires

Nous avons testé les propriétés magnétiques et photomagnétiques de ces briques moléculaires. La figure III.37 rapporte ces propriétés.

Pour le composé $[Fe(py)_2phen(NCS)_2].0,4py$, à haute température, le produit χ_{MT} vaut $2,96 \text{ cm}^3.K.mol^{-1}$, valeur très proche de celle attendue pour un Fe(II) HS. Lorsque l'on refroidit le système, une forte décroissance de la réponse magnétique est observée pour atteindre une valeur de χ_{MT} proche de zéro (figure III.37a). Ce comportement est interprété par l'équilibre $HS \leftrightarrow BS$ et la température de transition est estimée à 107 K. Ce comportement est similaire à celui

préalablement étudié [38a,65a,66]. A 10 K, le composé dans un état BS est irradié à 647 nm. Le produit $\chi_M T$ augmente de 0,12 à 1,00 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ indiquant une population incomplète de l'état HS par effet LIESST. L'irradiation est ensuite coupée et le T(LIESST) enregistré. La valeur du T(LIESST) est estimée à 47 K. Cette valeur est en accord avec l'étude par spectroscopie infrarouge sous irradiation rapportée par Herber et coll. [65a,66].

Pour le composé $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{bpym}(\text{NCS})_2] \cdot 0,4\text{py}$, à haute température, le produit $\chi_M T$ tend vers une valeur de 3,09 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ caractéristique d'un ion Fe(II) dans l'état HS. Lorsque le matériau est refroidi, une brusque décroissance de $\chi_M T$ est observée. A 10 K, le produit $\chi_M T$ est de 0,34 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (figure III.37b). Une telle modification du signal magnétique démontre la présence d'une TS thermique à $T_{1/2} = 109$ K. Ce résultat corrobore celui décrit dans la littérature ($T_{1/2} = 110$ K) [38a]. La figure III.37b rapporte l'expérience de photomagnétisme. A 10 K, le composé dans son état BS est irradié à 647 nm. Le produit $\chi_M T$ augmente de 0,34 à 2,08 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit une population quasi-complète de l'état HS. La mesure du T(LIESST) donne une valeur de 60 K.

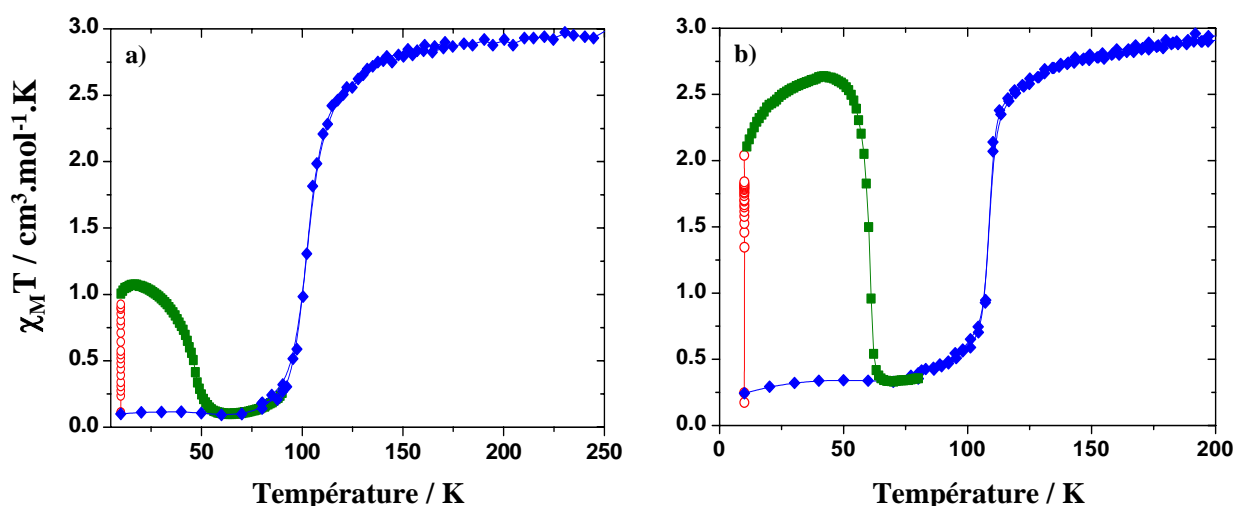


Figure III.37 : Comportements magnétiques avant (\blacklozenge), pendant (\circ) et après irradiation à 647 nm (\blacksquare), pour les composés (a) $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{phen}(\text{NCS})_2] \cdot 0,4\text{py}$ et (b) $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{bpym}(\text{NCS})_2] \cdot 0,4\text{py}$.

III.4.3.3- Synthèse des trinuécléaires

Les briques moléculaires que nous avons synthétisées présentent des TS thermo- et photo-induites. Ce sont donc des candidates intéressantes pour l'élaboration d'édifices trinuécléaires triangulaires. Dans un premier temps, nous avons fait différents essais sur la brique $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{phen}(\text{NCS})_2] \cdot 0,4\text{py}$.

Nous avons sélectionné le ligand 4,4'-bipyridine (bpy) comme ligand pontant en raison de ses propriétés connues pour donner un couplage antiferromagnétique entre deux centres

métalliques. La brique moléculaire est solubilisée dans le minimum de pyridine puis un équivalent d'une solution de bpy dans la pyridine est ajouté (synthèse **S1**). Nous avons observé la formation d'un léger précipité. Ce dernier est filtré puis séché. Les propriétés magnétiques de ce composé sont reportées sur la figure III.38. Une très faible transition de spin thermique semble se produire autour de 170 K. Une telle température de TS est ambiguë. La figure III.38 présente également les propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. La température de transition de ce composé ($T_{1/2} = 171 \text{ K}$) est identique à celle du composé **S1** (170 K). Par ailleurs, Il est bien connu que les caractéristiques de la TS (caractère abrupt, taux de transition) du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ sont fortement dépendantes du mode de synthèse [1c,75]. Les analyses élémentaires de **S1** sont rapportées en annexe 2 et comparées à celle du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. On s'aperçoit qu'il est difficile de conclure quant à la nature du composé. Elles sont plutôt en faveur de la formation de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Ce résultat peut être lié à la forte capacité de réorganisation des complexes de coordination du Fe(II). Ainsi, si les propriétés de complexation du ligand bpy sont faibles au regard de la cinétique de réorganisation de la sphère de coordination, le produit majoritaire peut être le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

Nous avons, par la suite, reproduit cette même stratégie dans différents solvants, comme le THF (tetrahydrofurane), afin de tenter d'influer sur les cinétiques. Le résultat final a été similaire. Nous avons donc décidé de changer de ligand.

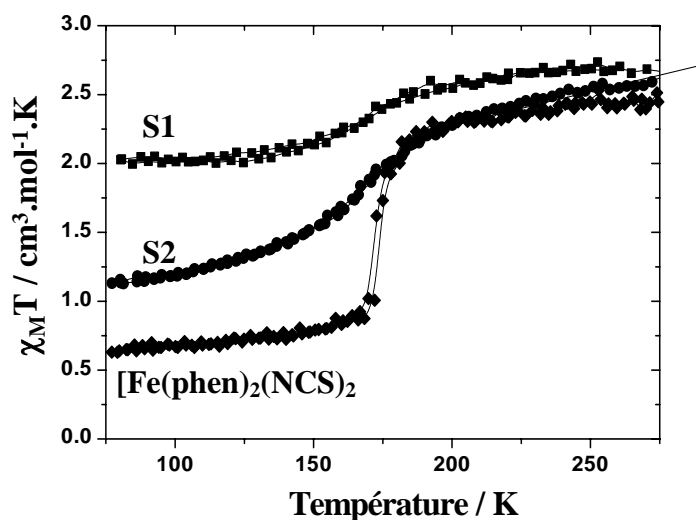


Figure III.37 : Propriétés magnétiques des produits obtenus selon les voies de synthèse **S1** (■) et **S2** (●), comparées à celles du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (◆). Le produit $\chi_M T$ est relatif à un centre Fe(II).

Nous avons sélectionné le 4-amino-1,2,4-triazole ($\text{NH}_2\text{-trz}$) – d'une part car il est capable d'induire un couplage antiferromagnétique – d'autre part pour obtenir des analyses différenciables de celles de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Une solution de pyridine est de NH_2trz au mélange de $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{phen})(\text{NCS})_2]$ / py provoque la formation immédiate d'un précipité. Le précipité est filtré, lavé et séché (produit noté **S2**). La figure III.37 présente les propriétés magnétiques de **S2**. Il est intéressant de noter que cette fois, la TS thermique située autour de 170 K (signature probable du $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$) représente 10 à 20 %. Ce résultat est en accord avec les analyses

centésimales reportées en annexe 2. Il semble bien que dans le cas du ligand NH_2trz , la formation du trinucléaire soit possible. Divers tentatives de cristallisation sont actuellement en cours. A terme, nous espérons obtenir rapidement des monocristaux et, en conséquence, une étude des propriétés magnétiques plus rigoureuse.

III.4.4- Synthèse de trinucléaires en étoile

L'élaboration d'édifices trinucléaires en étoile nécessite au préalable la synthèse de briques moléculaires contenant deux contre-anions et un ligand tridente. Le sixième site de coordination doit être occupé par un ligand labile qui sera remplacé ultérieurement. L'utilisation de ligands tridentes se justifie par la diminution du nombre de degré de liberté de la brique moléculaire. Par ailleurs, il peut être espéré une stabilité plus importante de la sphère de coordination limitant ainsi la cinétique de réorganisation au regard de la formation du trinucléaire cible. Deux ligands tridentes, la tpy (2,2':6',2''-terpyridine) et le bpp (2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine) ont été retenus.

III.4.4.1- Synthèses des complexes à base de tpy

a) Brique moléculaire à base de tpy

Nous avons réalisé divers essais avec le ligand tpy. La première synthèse a consisté à dissoudre le ligand tpy dans de la pyridine et à l'ajouter au complexe $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ solubilisé également dans de la pyridine. La solution initialement jaune devient rapidement rouge foncée. L'ajout d'éther éthylique permet d'obtenir une poudre violette. Les analyses reportées en annexe 2 suggère la formation de $[\text{Fe}(\text{py})\text{tpy}(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$.

En parallèle de cette synthèse, nous avons également réalisé le mélange des substituants dans le méthanol. La synthèse a été réalisée sous atmosphère d'azote. Le sulfate de fer et le thiocyanate de potassium sont dissous dans un minimum de méthanol anhydre en présence d'une pointe de spatule d'acide ascorbique. La solution de thiocyanate de fer est filtrée et ajoutée à la solution méthanolique de terpyridine. 270 mg de précipité violet, de formule supposée $[\text{Fe}(\text{tpy})(\text{NCS})_2\text{CH}_3\text{OH}]$, sont filtrés (Rdt = 75 %). Une étude infrarouge confirme la présence du groupement NCS (singulet à 2057 cm^{-1}). Les analyses centésimales sont reportées en annexe 2. L'accord n'est pas tout à fait satisfaisant toutefois, il est important de garder en mémoire la grande labilité du site vacant occupé par le méthanol. Dans de telles conditions, les analyses centésimales sont à prendre avec précautions. Nous avons donc décidé d'utiliser le complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})(\text{NCS})_2\text{CH}_3\text{OH}]$ sans chercher à l'isoler.

b) Essais de remplacement des ligands labiles

Avant de réaliser l'édifice trinucléaire cible, nous avons réalisé divers essais de remplacement de l'unité labile. Une première remarque concerne l'unité pontante. Par soucis de rapidité, nous avons réalisé les tests avec la 4,4'-bipyridine (bpy). Un résultat positif nous

conduirait à synthétiser le ligand représenté sur la figure III.38. Notons que de tels ligands ont déjà été décrits dans la littérature [76].

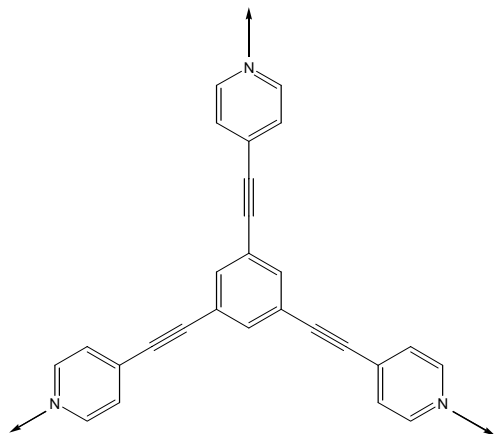


Figure III.38 : Structure schématique du ligand tridenté envisagé pour construire un édifice trinucléaire.

Une deuxième remarque concerne l'utilisation de la brique élémentaire. Nous avons sélectionné la brique $[\text{Fe}(\text{tpy})(\text{NCS})_2\text{CH}_3\text{OH}]$, de solubilité inférieure à la brique $[\text{Fe}(\text{tpy})(\text{NCS})_2\text{py}]$. La première raison est liée à la meilleure solubilité du ligand pontant bpy dans le méthanol par rapport à la pyridine. La deuxième raison concerne la constante de complexation. La différence entre le ligand pontant et le ligand labile du $[\text{Fe}(\text{tpy})(\text{NCS})_2\text{CH}_3\text{OH}]$ est supérieure à celle du $[\text{Fe}(\text{tpy})(\text{NCS})_2\text{py}]$.

La synthèse avec le ligand pontant bpy a été réalisée dans les conditions suivantes. Nous avons repris la synthèse de la brique moléculaire dans un volume de solvant (méthanol) plus important. Par ailleurs, la température de la solution est maintenue au reflux afin d'éviter toute précipitation. L'ajout d'un demi équivalent de bpy conduit à la précipitation d'une poudre violette lors du retour à température ambiante de la solution. Les analyses semblent être en accord avec l'entité $[\{\text{Fe}(\text{tpy})(\text{NCS})_2\}_2\text{bpy}]\cdot\text{MeOH}$. Toutefois, l'obtention de cristaux a donné lieu à une étude structurale est troublante. L'analyse de ces échantillons rapporte une maille élémentaire constituée d'une alternance d'unités $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]$ et d'unités $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ (figure III.39). La neutralité de l'échantillon est assurée par l'association de deux entités $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]$ et d'une entité $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ (figure III.39). Notons que l'analyse centésimale d'une telle structure est également très proche du résultat expérimental (cf. annexe 2). Ceci montre l'importance de la réorganisation des ligands au cours de la réaction. La tpy qui est connue pour posséder un champ de ligand très fort entraîne une réorganisation du complexe. Notre hypothèse de départ était plutôt que la force du ligand empêcherait toute réorganisation.

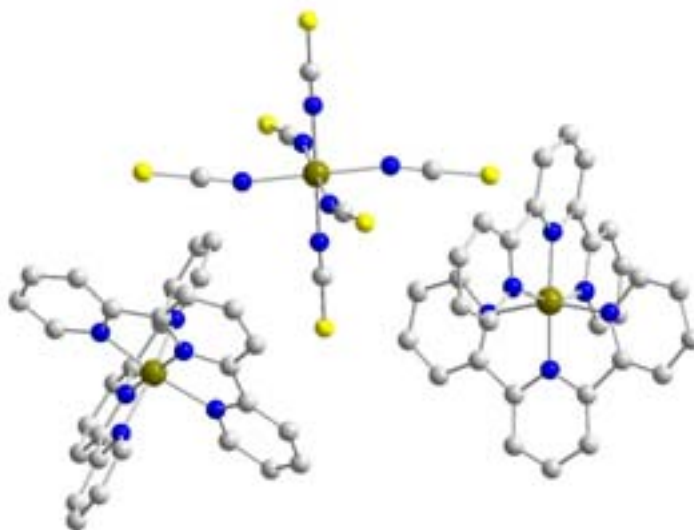


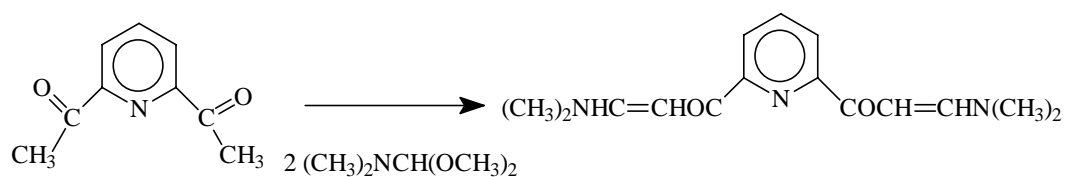
Figure III.39 : Structure de l'échantillon $[Fe(tpy)_2]-[Fe(NCS)_6]-[Fe(tpy)_2]$. La molécule de solvant (méthanol) a été volontairement omise.

En conséquence, nous avons décidé de synthétiser un nouvel édifice basé sur un ligand tridentate, $bpp = 2,6\text{-bis(pyrazol-3-yl)pyridine}$, dont le champ de ligand est inférieur à celui de la terpyridine. Les complexes mononucléaires à base de ligand bpp sont très intéressants car ils combinent transition de spin thermique et photomagnétisme [77]. Par ailleurs, ils présentent des T(LIESST) extrêmement élevés [68b].

III.4.4.2- Synthèses des complexes à base de bpp

a) Synthèse du ligand bpp

La synthèse du bpp est réalisée en deux étapes suivant le mode opératoire décrit par Lin et Lang [78]. La première étape concerne la synthèse de la 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-(diméthylamino)-2-propène-1-one.



2,6-diacétylpyridine

$M = 163 \text{ g.mol}^{-1}$

$n = 3.10^{-2} \text{ mol}$

$m = 5,00 \text{ g}$

diméthyl acétal diméthylformamide

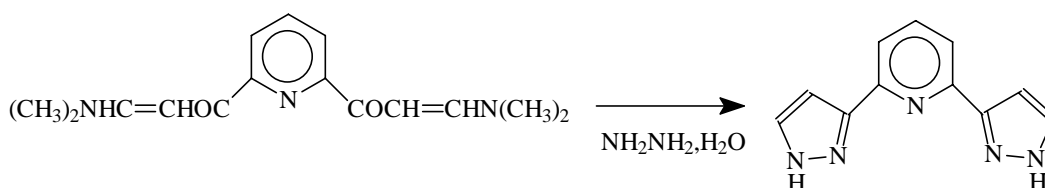
$M = 119 \text{ g.mol}^{-1}$

$n = 7,7.10^{-2} \text{ mol}$

$V = 10 \text{ ml}$

Une suspension de diacétylpyridine dans 10 ml de diméthyl acétal diméthylformamide est portée au reflux pendant 10 h. Le milieu réactionnel est alors refroidi. Le solvant est évaporé et le solide obtenu est recristallisé à froid dans un mélange chloroforme/hexane (1/1). On obtient 5,40 g de solide jaune pâle, Rdt = 65 % (Rdt litt. = 71 % [78]). F = 228 °C (litt. 224-227 °C). RMN ¹H 200 MHz (DMSO) = 2,9-3,2 (2s, 12H, CH₃) ; 6,5 (d, 2H, CH) ; 7,8 (m, 3H, CH_{aro}) ; 8,0 (d, 2H, CH).

La deuxième étape correspond à une addition nucléophile avec cyclisation par déshydratation.



1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-(diméthylamino)-2-propèn-1-one

M = 273 g.mol⁻¹

m = 3,00 g

n = 1.10⁻² mol

Hydrazine hydrate

M = 50 g.mol⁻¹

v = 3 ml

n = 6.10⁻² mol

Une suspension de 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-diméthylamino)-2-propèn-1-one dans 10 ml d'éthanol et 3 ml d'hydrazine hydrate est chauffée à 60°C pendant 2h30. Le milieu réactionnel est versé dans un minimum d'eau glacée. Un précipité blanc se forme immédiatement. Le précipité est filtré. Rdt = 80 % (Rdt litt. = 75 % [78]). F = 255 °C (litt. 257-259 °C). RMN ¹H 200 MHz (DMSO) = 6,9 (d, 2H, CH) ; 7,6 (d, 2H, CH) ; 7,8 (m, 3H, H) ; 11 (s, 1, NH) ; 11,5 (s, 1, NH).

b) Synthèse des briques élémentaires [Fe(bpp)(NCX)₂S].nS

FeSO₄.7H₂O

M = 278 g.mol⁻¹

n = 0,856.10⁻³ mol⁻¹

m = 238 mg

KNCX

1,711.10⁻³ mol⁻¹

bpp

211 g.mol⁻¹

0,856.10⁻³ mol⁻¹

181 mg

La synthèse est réalisée sous atmosphère d'azote. Le sulfate de fer et le thiocyanate de potassium (ou sélénocyanate) sont dissous dans un minimum de méthanol anhydre en présence d'une pointe de spatule d'acide ascorbique. La solution de Fe(NCX)₂ est filtrée et ajoutée à la solution de bpp dans le minimum de méthanol. La solution se colore en orange. La précipitation est réalisée par évaporation lente du solvant. Un précipité orange, de formule supposée [Fe(bpp)(NCX)₂CH₃OH], est filtré (Rdt = 42 % pour X = S et 30 % pour X = Se). L'étude par

spectroscopie infrarouge révèle un doublet à 2066 et 2085 cm^{-1} pour le dérivé X = S et à 2060 et 2080 cm^{-1} pour l'analogue sélénié. Ces données sont caractéristiques de la vibration $\text{C}\equiv\text{N}$.

Les analyses élémentaires des poudres ne permettent pas de conclure quant à la nature exacte des complexes isolés (cf. annexe 2). Ceci peut provenir d'un mélange de produits issu de la précipitation forcée de la poudre. Les essais de cristallisation se sont avérés infructueux. Cependant, le fait que les briques moléculaires soient solubles dans le méthanol permet d'envisager l'addition d'un ligand pour les relier entre elles.

c) Essais de remplacement des ligands labiles

De nouveau, nous avons utilisé le ligand bpy pour tester l'échange de ligands. La synthèse est analogue à celle des briques moléculaires. Une fois, le bpp ajouté à la solution, un demi équivalent de bpy est ajouté. La solution reste orange et aucun précipité n'apparaît. L'évaporation lente du solvant permet la précipitation d'une poudre orange. Les analyses sont encourageantes. Il n'existe qu'un léger écart avec les données attendues pour les dinucléaires $[\{\text{Fe}(\text{bpp})(\text{NCX})_2\}_2\text{bpy}]$ (cf. annexe 2).

Les mesures magnétiques du composé $[\{\text{Fe}(\text{bpp})(\text{NCS})_2\}_2\text{bpy}]$ sont reportées sur la figure III.40. La valeur à haute température est en accord avec la présence de deux ions Fe(II) dans l'état HS. Cet état est conservé même à 80 K. La figure III.41 présente le spectre Mössbauer à température ambiante. Les paramètres sont rapportés dans le tableau III.8. Le spectre est constitué d'un doublet caractéristique de l'état HS (83,6 %) et d'un doublet caractéristique de l'état BS (16,4 %).

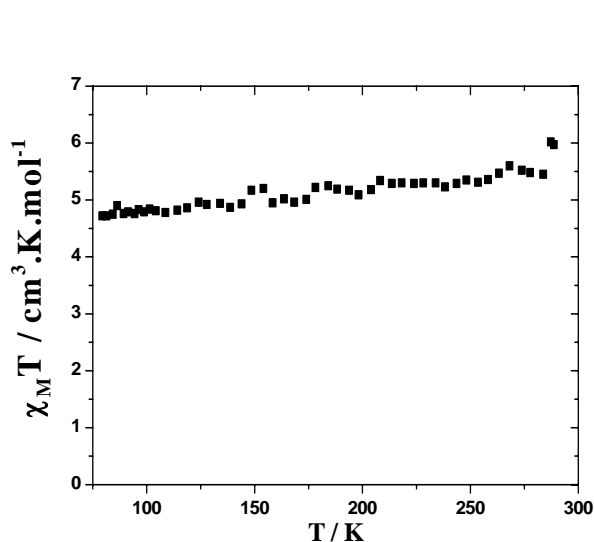


Figure III.40 : Propriétés magnétiques du composé $[\{\text{Fe}(\text{bpp})(\text{NCS})_2\}_2\text{bpy}]$.

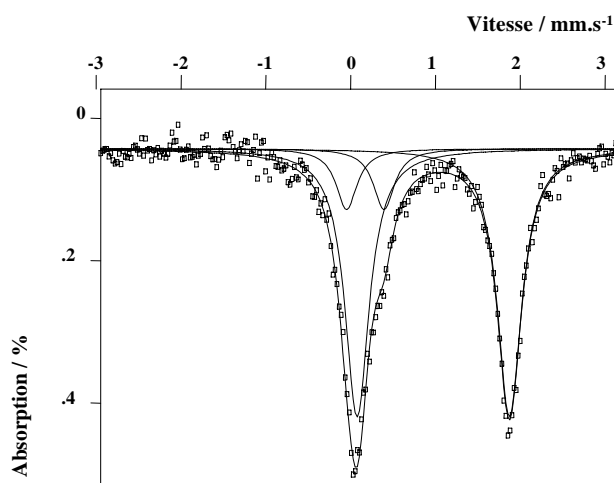
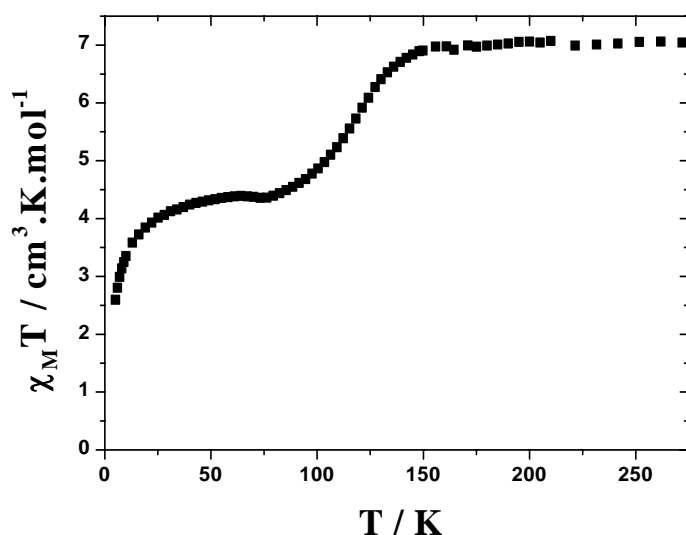


Figure III.41 : Spectre Mössbauer à 293 K du composé $[\{\text{Fe}(\text{bpp})(\text{NCS})_2\}_2\text{bpy}]$.

	Fe ²⁺ HS			Fe ²⁺ BS			% HS
	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	Γ (mm.s ⁻¹)	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	Γ (mm.s ⁻¹)	
[{Fe(bpp)(NCS) ₂ } ₂ bpy]	0,990	1,804	0,35	0,186	0,442	0,30	84

Tableau III.8 : Paramètres du spectre Mössbauer à 293 K du composé [{Fe(bpp)(NCS)₂}₂bpy]. δ : déplacement isomérique; Δ : éclatement quadrupolaire; Γ : largeur à mi-hauteur des raies.

Dans le cas du composé [{Fe(bpp)(NCSe)₂}₂bpy], les propriétés magnétiques sont rapportées sur la figure III.42. A température ambiante, la valeur du produit $\chi_M T$ de 7 cm³.K.mol⁻¹ est très proche de celle attendue pour deux ions Fe(II) HS. Lors du refroidissement, une forte décroissance de $\chi_M T$ est observée. En-dessous de 90 K, la valeur atteinte (4,2 cm³.K.mol⁻¹) est proche de celle attendue pour un édifice contenant un ion Fe(II) HS et un BS.



La diminution du produit $\chi_M T$ autour de 113 K peut ainsi être attribuée à la transition de spin d'un ion Fe(II) dans l'entité dinucléaire [{Fe(bpp)(NCSe)₂}₂bpy].

Figure III.42 : Propriétés magnétiques du composé [{Fe(bpp)(NCSe)₂}₂bpy].

Ce résultat est extrêmement encourageant puisqu'il tend à prouver la faisabilité de l'échange de ligands, permettant ainsi la liaison des briques moléculaires au sein d'un édifice dinucléaire. L'observation d'une TS uniquement pour le dérivé NCSe n'est pas surprenante. Il est bien connu dans la littérature que la substitution du soufre par le sélénium permet de stabiliser l'état BS. Ceci avait permis d'expliquer que le dinucléaire **1** possédait deux centres Fe(II) HS tandis que le composé **2** présentait une demi-transition de spin (cf. partie III.2). Des efforts de synthèse doivent donc être poursuivis en tentant maintenant de former le trinucéaire à géométrie en étoile. Par ailleurs, à court terme, une étude photomagnétique du dinucléaire sélénié est envisagée.

III.4.5- Bilan

Dans ce chapitre, nous avons porté notre attention sur l'élaboration d'édifices trinucléaires. L'objectif de ce travail concerne, à long terme, l'étude de clusters bistables. Les dinucléaires, comme les trinucéaires, en constitue une étape primordiale.

La première stratégie était axée sur des édifices linéaires à base de ligands triazoles. Elle constitue la première étape vers des systèmes étendus monodimensionnels. Un parcours de la littérature nous a permis de sélectionner deux complexes trinucléaires du Fe(II), un exhibant un couplage antiferromagnétique intramoléculaire, l'autre une transition de spin incomplète d'un ion Fe(II) sur trois. L'étude structurale en température a attribué la TS à l'ion central, confirmant ainsi les propriétés magnétiques et les expériences Mòssbauer préalablement réalisées. Les propriétés photomagnétiques ont été testées et se sont révélées infructueuses.

La seconde stratégie était orientée sur une géométrie triangulaire des systèmes trinucléaires. Des briques moléculaires $[\text{Fe}(\text{L})\text{py}_2(\text{NCS})_2]$, avec $\text{L} = \text{phen}$ ou bpym , ont été synthétisées. Les propriétés magnétiques et photomagnétiques ont montré, dans les deux cas, la présence d'une transition de spin thermique et photo-induite. La construction des trinucéaires reste encore délicate à cause de la réorganisation des ligands au cours de la solubilisation des briques moléculaires. Toutefois, les résultats obtenus avec le ligand 4-amino-1,2,4-triazole sont très encourageants.

Enfin, la dernière stratégie portait sur une géométrie en étoile des trinucéaires. La synthèse de briques moléculaires, basées sur des ligands tridentes tpy ou bpp, a été tentée. Les essais d'échange de ligand, dans le cas des dérivés tpy, ont conduit à une réorganisation des complexes pour donner un "trimère" $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]-[\text{Fe}(\text{NCS})_6]-[\text{Fe}(\text{tpy})_2]$. L'utilisation du ligand bpp a permis d'obtenir un dinucléaire à transition de spin thermique. Ce résultat encourageant montre la faisabilité de ces édifices trinucéaires en étoiles. Des efforts doivent maintenant porter sur la synthèse de ligand tridente permettant de relier entre elles les briques moléculaires à base de bpp.

Les perspectives sont riches en terme de propriétés magnétiques et photomagnétiques. Nous avons déjà souligné la possible présence de frustration de spin au sein d'édifices triangulaires ou en étoile, tout comme la notion de commutateur optique. Les premiers essais que nous avons réalisés sont prometteurs et restent à confirmer.

III.5 – CONCLUSION

Cette troisième partie était consacrée à l'étude de composés polynucléaires du Fe(II). Ce travail s'insère dans une nouvelle démarche de compréhension des propriétés photomagnétiques de systèmes de taille finie. Nous avons ainsi rapporté l'étude de composés dinucléaires du Fe(II) ainsi que les stratégies d'élaboration de trinucléaires. Ces études constituent une première étape vers le stockage d'information sur des systèmes de taille nanométriques.

Dans le cas des systèmes dinucléaires, la présence au sein de la molécule d'une interaction d'échange de type antiferromagnétique conduit à l'observation de propriétés originales. Ainsi, une population efficace peut induire une diminution de la réponse magnétique en fonction du temps tandis qu'une relaxation peut induire une augmentation du magnétisme en fonction du temps. Ces observations s'opposent à celles couramment réalisées sur les systèmes mononucléaires. Ce résultat révèle la synergie qui existe entre la transition de spin photo-induite et l'interaction magnétique intramoléculaire de type antiferromagnétique.

Nous avons également mené une discussion autour du processus de population dans ces systèmes moléculaires. Répondre à la question du nombre d'étapes dans la population est extrêmement délicat. Certains éléments sont en faveur d'une population directe de l'état HS-HS à l'aide d'un seul photon (expérience de population en fonction du temps, raisonnement sur les multiplicités, T(LIESST) après une minute d'irradiation), d'autres le sont moins (différences des comportements cinétiques en fonction du taux de population). Par ailleurs, l'expérience de suivi de la population en fonction du temps a été réalisée à partir de point pris toutes les 50-60 secondes. Or les processus d'absorption de la lumière sont de l'ordre de la femtoseconde (10^{-12} sec). Il est donc périlleux de tirer une conclusion sur le chemin de la population avec de telles différences d'échelle de temps. Enfin, le raisonnement sur les multiplicités est en faveur du passage direct BS-BS \rightarrow HS-HS. L'importance de l'état triplet mis en jeu dans l'effet LIESST sur les systèmes mononucléaires a été négligée. De nombreuses questions restent en suspens et clairement, des études cinétiques sur monocristaux, à des temps très courts apparaissent indispensables.

Dans le cas des systèmes trinucléaires, diverses stratégies ont été développées. Des édifices trinucléaires linéaires à transition de spin ont été obtenus. Malheureusement, aucune commutation optique n'a pu être mise en évidence. Mais cette notion de commutateur moléculaire reste très intéressante et les efforts futurs doivent s'orienter dans cette direction. Les trinucléaires à géométrie triangulaire ou en étoile sont encore à réaliser. Mais les premiers essais sont très encourageants.

III.6 – REFERENCES

- [1] a) W.A. Baker, H.M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184; b) H.A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 293; c) P. Gülich, *Structure and Bonding (Berlin)*, **1981**, 44, 83; d) L.F. Lindoy, S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, 2, 173.
- [2] G.A. Renovitch, W.A. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6377.
- [3] R.N. Sylva, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 479.
- [4] a) J.P. Jesson, J.F. Weiher, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 1995 ; b) J.P. Jesson, S. Trofimenko, D.R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3158.
- [5] H.A. Goodwin, R.N. Sylva, *Aust. J. Chem.* **1968**, 21, 2881.
- [6] a) R.J. Dosser, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 810 ; b) D.M.L. Goodgame, A.A.S.C. Machado, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2031.
- [7] H. Hennig, M. Benedix, R. Benedix, *Z. Chem.* **1971**, 11, 188.
- [8] M.J. Boylan, S.M. Nelson, F.A. Deeney, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 976.
- [9] S.J. Kelly, G.H. Ford, S.M. Nelson, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 388.
- [10] a) P. Spacu, M. Teodorescu, D. Ciomârtan, *Mh. Chem.* **1972**, 103, 1 ; b) P. Spacu et al, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 392, 88.
- [11] V.L. Goedken, P.H. Merrel, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3397.
- [12] J.C. Dabrowiak, P.H. Merrel, D.H. Busch, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1979.
- [13] a) F. Cecconi, M. Di. Vaira, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3423; b) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3430; c) E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, J. Waigel, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1241.
- [14] E. König, G. Ritter, H.A. Goodwin, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 31, 543.
- [15] W.L. Driessen, P.H. van der Voort, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 21, 217.
- [16] J.G. Haasnoot, G. Vos, W.L. Groeneveld, *Z. Naturforsch* **1977**, 32b, 1421.
- [17] G. Bradley, V. MacKee, S.M. Nelson, *J. Chem. Soc. (Dalton)* **1978**, 522.
- [18] a) P.L. Francke, J.G. Haasnoot, A.P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 59, 5 ; b) E.W. Müller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2074; c) J.G. Haasnoot dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (Ed. : O. Kahn), Kluwer Academic Publishers **1996**, Dordrecht, Les Pays-Bas, 299.
- [19] a) G. Vos, R.A. Le fêbre, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1682 ; b) G. Vos, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, A.M. van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2905.
- [20] S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, H. Spiering, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1.
- [21] a) S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1985**, 430; b) S. Decurtins, P. Gülich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.
- [22] W. Vreugdenhil, S. Gorter, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Polyhedron* **1985**, 4, 1769.
- [23] L. Christiansen, D.N. Hendrickson, H. Toflund, S.R. Wilson, C.-L. Xie, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2813.

- [24] a) S.M. Nelson, P.D.A. McIlroy, C.S. Stevenson, E. König, G. Ritter, J. Waigel, *J. Chem. Soc. (Dalton trans)* **1986**, 991 ; b) E. König, G. Ritter, J. Dengler, S.M. Nelson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3582.
- [25] a) L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Koord. Khim.* **1986**, 12, 207; b) L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *J. Struct. Chem.* **1993**, 34, 960; c) V.A. Varnek, L.G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.* **1994**, 35, 842.
- [26] C.-L. Xie, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6981.
- [27] A. Hauser, J. Adler, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 52, 468.
- [28] A.A. Yousif, H. Winkle, H. Toftlund, A.X. Trautwein, R.H. Herber, *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, 1, 7103.
- [29] D.C. Figg, R.H. Herber, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2170.
- [30] J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4650.
- [31] A. Bousseksou, C. Place, J. Linares, F. Varret, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, 104, 225.
- [32] J.A. Real, M.C. Muñoz, E. Andrès, T. Granier, B. Gallois, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3587.
- [33] Th. Buchen, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 220, 262.
- [34] J.A. Real, E. Andrès, M.C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science* **1995**, 268, 265.
- [35] R. Hinek, H. Spiering, P. Gülich, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1435.
- [36] J.K. McCusker, A.L. Rheingold, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2100.
- [37] R. Bronisz, Z. Ciunik, K. Drabent, M.F. Rudolf, *conf proceedings V. 50 "ICAME-95"* I. Ortalli (ed) SIF, Bologna **1996**, 15.
- [38] a) R. Claude, J.A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4442; b) T. Kitaziwa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 119.
- [39] Z. Yu, Y.F. Hsia, X.Z. You, H. Spiering, P. Gülich, *J. Mater. Sciences* **1997**, 32, 6579.
- [40] J.A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2939.
- [41] J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4650.
- [42] J.A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdaguer, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 455.
- [43] C.-C. Wu, J. Jung, P.K. Gantzel, P. Gülich, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5359.
- [44] a) G.S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. Lecocq, P.J. van Koningsbruggen, M. Perrin, O. Kahn., A. Collet., *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5869 ; b) G.S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. Lecocq, P.J. van Koningsbruggen, M. Perrin, O. Kahn., A. Collet., *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2975.
- [45] J.A. Real, M.C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3008.
- [46] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10861.
- [47] H. Soyer, C. Mingotaud, M.-L. Boillot, P. Delhaes, *Langmuir*, **1998**, 14, 5890.
- [48] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4432.

- [49] a) W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Codjovi, J. Linarès, A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *Meas. Sci. Technol.* **1998**, *9*, 1311; b) A. Desaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J.G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linarès, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **1998**, *6*, 183; c) H. Constant-Machado, *Thèse de doctorat*, Université Paris VI, **1997**; d) F. Varret, H. Constant-Machado, J.L. Dormann, A. Goujon, J. Jeftic, M. Noguès, A. Bousseksou, S. Klokishner, A. Dolbecq, M. Verdagner, *ICAME'97*, Rio de Janeiro, 14-20 septembre **1997**; e) Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 5045.
- [50] Z. J. Zhong, J.-Q. Tao, Z. Yu, C.-Y. Dun, Y.-J. Liu, X.-Z. You, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 327.
- [51] a) N. Moliner, M.C. Muñoz, P.J. van Koningsbruggen, J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *274*, 1; b) N. Moliner, M.C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *291*, 279.
- [52] J.-F. Létard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaès, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3020.
- [53] F. Grandjean, G.J. Long, B.B. Hutchinson, L. Ohlhausen, P. Neill, J.D. Holcomb, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4406.
- [54] a) G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J.P. Tuchagues dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (Ed.: O. Kahn), Kluwer Academic publishers **1996**, Dordrecht, Les Pays-Bas, 335; b) J.R. Sams, J.C. Scott, T.B. Tsin, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *18*, 451.
- [55] V. Petrouleas, J.P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 21.
- [56] J.R. Sams, T.B. Tsin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 488.
- [57] M. Bacci, C.A. Ghilardi, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2798.
- [58] W. Levason, C.A. Mc Auliffe, M.M. Khan, S.M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1778;
- [59] L. Capes, *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux I, **2000**.
- [60] A.B. Gaspar, M. Carmen Munoz, V. Niel, V. Ksenofontov, S. Reiman, H. Spiering, P. Gütllich, J.A. Real, *TMR-Thermal and Optical Switching of Spin-State meeting* (Seeheim, Allemagne), **2002**.
- [61] V. Ksenofontov, H. Spiering, S. Reiman, Y. Garcia, A.B. Gaspar, N. Moliner, J.A. Real, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 381.
- [62] a) H. Bolvin, O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **1993**, *234*, 275; b) H. Bolvin, *thèse de doctorat*, Université Paris XI Orsay, **1993**.
- [63] E. König, *Structure and Bonding* **1991**, *76*, 51.
- [64] a) Williams, R.J.P. *J. Chem. Soc.* **1955**, 137; b) Shriver, D.F. Posner, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1672; c) Decurtins, S.; Felix, F.; Ferguson, J. Güdel, H.U. Ludi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4102; d) Ferguson, J.; Herren, F. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *89*, 371; e) Conti, A.J.; Xie, C.-L.; Hendrickson, D.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1171; f) Hammach, W.S.; Conti, A.J.; Hendrickson, D.N.; Drickamer, H.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1738.
- [65] a) R. Herber, L.M. Casson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 847; b) K.-U. Baldenius, A.K. Campen, H.-D. Höhnk, A.J. Rest, *J. Mol. Struct.* **1987**, *157*, 295.
- [66] R. Herber, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 173.

- [67] a) Baker, W.A. Long, G.J. *Chem. Commun.* **1965**, 15, 368; b) König, E. Madeja, K. *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 48; c) König, E. Madeja, K. *Spectrochim. Acta* **1967**, 23A, 45; d) König, E. Madeja, K. Watson, K.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1146.
- [68] a) J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 115; b) S. Marcen, L. Lecren, L. Capes, H.A. Goodwin, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 358, 87.
- [69] a) A. Hauser, P. Gütllich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4245; b) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 65; c) A. Hauser, J. Jęftic, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 471.
- [70] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jęftic, J.G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **1998**, 6, 183.
- [71] S.G. Telfer, B. Bocquet, A.F. Williams, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4818; b) N. Suemura, M. Ohama, S. Kaizaki, *Chem. Comm.* **2001**, 1538.
- [72] E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütllich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2504.
- [73] M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6029.
- [74] J.J.A. Kolnaar, G. van Dijk, H. Kooijman, A.L. Spek, V.G. Ksenofontov, P. Gütllich, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2433.
- [75] a) E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 219; b) E.W. Müller, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 93, 567.
- [76] A.J. Amoroso, A.M.W. Cargill Thompson, J.P. Maher, J.A. McCleverty, M.D. Ward, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4828.
- [77] a) H.A. Goodwin, K.H. Sugiyarto, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 139, 470; b) K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 1645; c) K.H. Sugiyarto, D.C. Craig, A.D. Rae, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 869; d) K.H. Sugiyarto, K. Weitzer, D.C. Craig, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1997**, 50, 869; e) T. Buchen, P. Gütllich, H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4573; f) T. Buchen, P. Gütllich, K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1134.
- [78] Y. Lin, S.A. Lang, *J. Heterocyclic Chem.* **1977**, 14, 345.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence des interactions (élastique et/ou magnétique) sur les propriétés photomagnétiques de composés à transition de spin.

Dans un premier temps, les interactions élastiques ont été étudiées sur un système mononucléaire du Fe(II) présentant deux phases cristallographiques, une très coopérative, l'autre peu. Pour cela, nous avons enregistré le T(LIESST), température limite de photo-inscription. La confrontation des expériences de T(LIESST) avec une modélisation nous a permis de conclure à la faible influence de ces interactions élastiques (coopérativité) sur le maintien de l'information magnétique. De plus, le caractère "critique" du T(LIESST) a été discuté à l'aide d'expériences de vitesses de mesures. Cette température apparaît comme une température limite de stockage de l'information et est caractéristique des paramètres cinétiques du système. Les simulations indiquent que l'énergie d'activation du système est le facteur prépondérant dans la détermination du T(LIESST).

Dans un second temps, nous avons vu que, même si les interactions élastiques influaient peu sur le maintien de l'état photo-induit, elles étaient nécessaires à l'observation d'une hystérésis thermique sous irradiation permanente (LITH). Nous avons montré que l'hystérésis "apparente" était fortement influencée par la cinétique de mesure. L'enveloppe de l'hystérésis "quasi-statique" a été obtenue en enregistrant les points photostationnaires, prouvant ainsi l'existence d'une zone de bistabilité thermique. Des enregistrements de cycles mineurs ont été réalisés afin d'appréhender l'influence des domaines et une modélisation à l'aide d'une équation maîtresse tenant compte simultanément de la population et de la relaxation a été proposée. Le terme de "blanchiment" introduit dans cette équation maîtresse, permet de rendre compte du changement d'absorption entre les deux états de spin. Toutefois, il est surprenant de constater que ce terme de "blanchiment" varie entre la montée et la descente en température. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour approfondir l'étude des processus non-linéaires de population.

Dans un troisième temps, nous avons étudié une famille de systèmes dinucléaires du Fe(II). La présence au sein de la molécule d'une interaction d'échange de type antiferromagnétique a conduit à l'observation de propriétés photomagnétiques originales. Ainsi, à basse température, l'effet LIESST induit une diminution du signal magnétique pour le composé $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCSe})_2\}_2(\text{bpym})]$ (**2**), qui présente une transition de spin incomplète (état fondamental HS-BS), alors que la relaxation du composé $[\{\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCSt})_2\}_2(\text{bpym})]$ (**3**) induit une augmentation du signal magnétique en fonction du temps. Ces résultats contrastent avec ceux habituellement observés sur les systèmes mononucléaires et s'expliquent par la synergie qui se met en place entre le couplage magnétique de l'état HS-HS au sein de la molécule et les propriétés de transition de spin. Cela amène les molécules à se comporter comme de petits

réservoirs magnétiques. En effet, l'irradiation transforme le système vers un état diamagnétique à très basse température. Le magnétisme latent est révélé lors du chauffage du matériau ou lors de la relaxation en fonction du temps.

Le processus de population de ces systèmes moléculaires a été discuté. Les expériences entreprises ne permettent pas de conclure avec certitude quant à la nature de la population, cependant, une population monophotonique (un seul photon pour excité deux Fe(II)) est suspecté. Des expériences de magnétisme résolues en temps (femtoseconde) sous irradiation pourraient permettre de conclure quant au processus de population.

En terme de perspectives, nous avons vu que les composés mononucléaires pouvaient effectuer des opérations logiques. Un *Output* n'est obtenu que si les deux *Input* 1 (lumière) et 2 (champ magnétique) sont appliqués. Les systèmes dinucléaires recèlent l'originalité d'agir selon une opération plus complexe. En effet, comme dans le cas des systèmes mononucléaires, l'opération peut être réalisée. Cependant, l'information finale dépend maintenant de trois *Inputs* (lumière, champ magnétique, température). Dans le cas du composé **2** dont l'état fondamental HS-BS est magnétique, l'*Output* peut passer de -1 à très basse température, à 0 ($T = 18$ K) puis $+1$ pour des températures plus importantes. Dans le cas du composé **3** dont l'état fondamental BS-BS est diamagnétique, l'*Output* peut varier de 0 à très basse température et à $+1$ pour des températures plus élevées. Le signal de sortie devient analogique.

L'élaboration de systèmes de complexité supérieure, avec ou sans frustration de spin, permet d'envisager un ensemble très riche de combinaison d'opérations logiques en fonction des *Inputs* (magnétisme, lumière, température ...) et du moyen de lecture *Output* (changement de volume, de couleur, de magnétisme ...). De telles recherches sont actuellement réalisées dans diverses équipes. Ainsi, il doit être signalé l'obtention de nouveaux systèmes dinucléaires [1] et tetranucléaires [2] riches en potentialités. Enfin, signalons que les recherches sur l'inscription d'information par voie optique dans les composés à transition de spin viennent, au cours des derniers mois, de franchir une nouvelle étape.

Des expériences de réflectivité résolue en temps (nanoseconde) à l'intérieur de l'hystérésis thermique ont montré la population de l'état HS à l'aide d'un LASER pulsé [3]. L'irradiation pulsée permet, à l'intérieur de la zone de bistabilité thermique, de commuter l'état 0 (BS) en état 1 (HS). Notons qu'une expérience similaire sur le dérivé du bleu de prusse $\text{Na}_{0,68}\text{Co}_{1,20}[\text{Fe}(\text{CN})_6].3,7\text{H}_2\text{O}$, a été reportée [4]. Enfin, l'utilisation de champs magnétiques pulsés permet également la population d'un état HS au centre d'une hystérésis [5].

Cet ensemble de résultats conforte à bien des égards l'enthousiasme incessant d'Olivier Kahn pour ces objets moléculaires. Nous ne sommes, sans aucun doute, qu'au début de nos surprises...

REFERENCES

- [1] a) S.G. Telfer, B. Bocquet, A.F. Williams, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4818; b) N. Suemura, M. Ohama, S. Kaizaki, *Chem. Comm.* **2001**, 1538.
- [2] E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gülich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2504.
- [3] S. Montant, G. Chastanet, S. Létard, S. Marcen, J.-F. Létard, E. Freysz, *Final TMR-Thermal and Optical Switching of Spin-State*, **2002**, Seeheim (Germany).
- [4] N. Shimamoto, S.-I. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **2002**, *4*, 486.
- [5] A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **2000**, *13*, 451.

ANNEXES

ANNEXE 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CARACTERISATION DES MATERIAUX

Spectroscopie Infrarouge

Nous avons utilisé un appareil Perkin Elmer ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) du Laboratoire des Sciences Moléculaires de Bordeaux. Les spectres ont été enregistrés à partir d'une pastille de KBr, dans laquelle est dispersé notre produit (concentration 1% dans 200 mg de KBr).

Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 5E à double faisceau (un pour la référence, l'autre pour l'échantillon) sur une gamme de longueur d'onde de 300 à 1400 nm. Les spectres ont été obtenus de différentes façons : soit sur pastilles KBr transparentes à l'aide d'une sphère de réflexion diffuse ou par transmission ; soit directement sur un échantillon transparent du matériau analysé par transmission.

Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés sur les appareils Bruker (200 et 400 MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS (Tétraméthylsilane). Les produits sont solubilisés dans différents solvants deutérés (CDCl_3 , D_2O , DMSO). Pour l'attribution et la description des spectres, nous avons utilisé les abréviations suivantes : s : singulet, d : doublet, t : triplet, m : multiplet et dd : doublet dédoublé.

Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés en transmission avec une source $^{57}\text{Co/Rh}$ pour sonder l'ion fer, par L. Fournès et A. Wattiaux (ICMCB). Les déplacements isomériques se réfèrent au fer naturel à température ambiante. Les spectres ont été calculés par la méthode des moindres carrés en utilisant une somme de lorentziennes. Cette technique de sonde nucléaire nous permettent d'accéder à l'état de spin du fer dans le matériau (déplacement isomérique) et donne aussi une idée de la symétrie de son environnement (éclatement quadrupolaire).

Point de fusion

Les points de fusion des produits ont été mesurés sur un banc de Kofler ($60^\circ\text{C} < F < 350^\circ\text{C}$) préalablement étalonné.

Analyses centésimales

Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison).

CARACTERISATION STRUCTURALE

Diffraction de Rayons-X sur monocristal

Les monocristaux ont été étudiés sur un diffractomètre Bruker-Nonius K-CCD par P. Guionneau et M. Marchivie (ICMCB).

MESURES MAGNETIQUES

Susceptomètre azote

Afin de mettre en évidence la transition de spin du complexe, on utilise un susceptomètre azote Bruker. On place un échantillon (environ 20 mg pesés avec exactitude dans une nacelle en verre) entre deux électro-aimants et la réponse magnétique est suivie en fonction de la température (régulation à l'azote liquide de $77\text{ K} < T < 350\text{ K}$) pour un champ magnétique appliqué fixé à 1 T. Cette mesure nous permet donc d'accéder à la courbe d'évolution de la susceptibilité magnétique moléculaire en fonction de la température.

Magnétomètre à SQUID

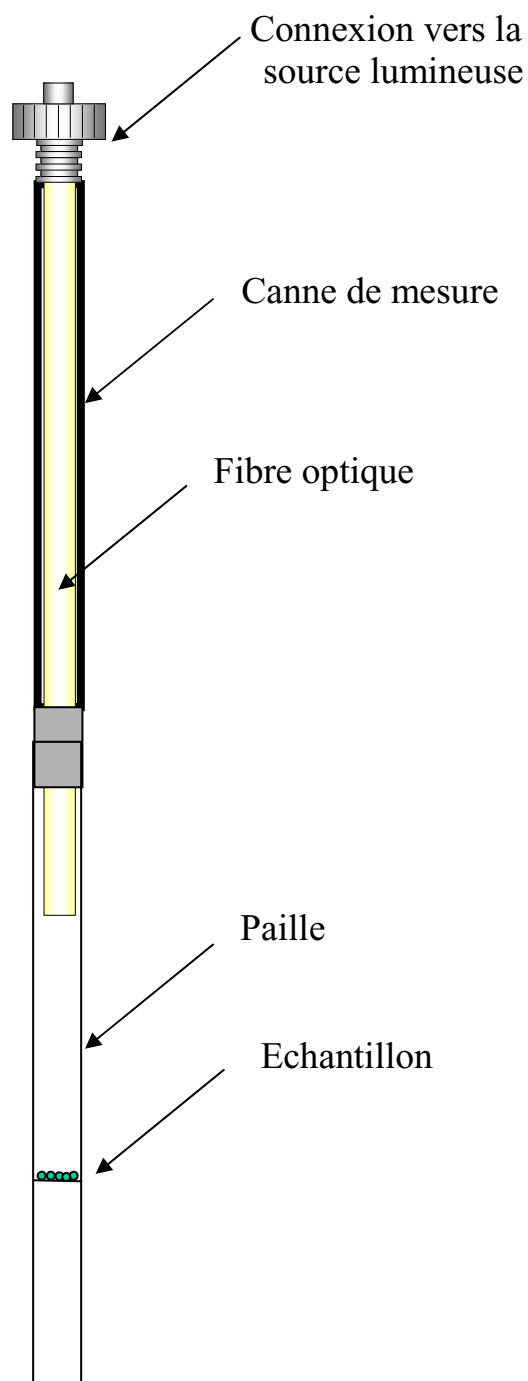
Les propriétés magnétiques ont été enregistrées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Super QUantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S. Les mesures peuvent être effectuées entre 1,7 K et la température ambiante pour des champs magnétiques appliqués allant de 0 à 5 T. Le contact thermique entre l'échantillon et le réservoir d'hélium se fait au moyen du gaz d'échange (hélium) qui circule dans le compartiment de l'échantillon. Les températures inférieures à 4,2 K sont atteintes grâce à un dispositif de pompage du réservoir d'hélium.

TECHNIQUE D'IRRADIATION

Les expériences de photomagnétisme sont réalisées à l'aide de l'appareillage SQUID couplé à une source lumineuse qui peut être: i) un LASER Krypton aux longueurs d'ondes : 530,9 nm, 647,1-676,4 nm, 752,5-799,3 nm; ii) une lampe Xenon émettant en lumière blanche, les longueurs d'ondes sont alors sélectionnées avec des filtres; iii) une diode laser qui émet à 830 nm. La canne de mesure du SQUID a été modifiée pour permettre le passage d'une fibre optique et à l'extrémité est fixée une paille contenant l'échantillon (Figure ci-contre). Le composé est déposé en fine couche (la quantité de produit est estimée autour de 0,3 mg) sur un support horizontal à l'intérieur de la paille. Cette technique de préparation de l'échantillon permet de minimiser les effets d'absorption. Par contre le peu de matière présente nécessite l'utilisation d'un champ magnétique important (2 T dans notre cas) et ne permet pas une estimation précise de la masse de produit. Pour cela, la mesure magnétique réalisée est comparée à la TS enregistrée préalablement à partir d'une masse m pesée exactement.

L'intensité de l'irradiation est établie autour de 20 mW/cm^2 afin de minimiser les effets de chauffage de l'échantillon. Le choix de la longueur d'onde d'irradiation nécessite la connaissance du spectre d'absorption du composé.

Dispositif d'irradiation dans la cavité du SQUID.



ANNEXE 2 : ANALYSES ELEMENTAIRES

Analyses centésimales

	C	H	N	Fe	
[Fe ₃ (p-MeOptrz) ₈ (H ₂ O) ₄](BF ₄) ₆					B
Calculé	40,00 %	3,73 %	15,55 %	7,75 %	3,00 %
Trouvé	39,99 %	3,81 %	15,43 %	7,53 %	3,16 %
[Fe ₃ (p-MeOptrz) ₆ (H ₂ O) ₆](tos) ₆ .4H ₂ O					S
Calculé	47,53 %	4,82 %	10,39 %	6,91 %	7,93 %
Trouvé	47,43 %	4,67 %	10,32 %	6,81 %	7,46 %
[Fe(py) ₂ phen(NCS) ₂].0,4py					S
Calculé	57,61 %	3,72 %	16,54 %	10,30 %	11,83 %
Trouvé	57,59 %	3,69 %	16,46 %	10,94 %	11,35 %
[Fe(py) ₂ bpym(NCS) ₂].0,4py					S
Calculé	50,43 %	3,44 %	22,70 %	10,91 %	12,52 %
Trouvé	50,06 %	3,34 %	22,35 %	10,70 %	11,83 %
S1 : [Fe(phen) bpy(NCS) ₂] ₃					
Calculé	56,7 %	3,17 %	16,53 %		
Trouvé	54,95 %	3,39 %	15,01 %		
[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]					
Calculé	58,65 %	3,03 %	15,78 %		
S2 : [Fe(phen)(NH ₂ trz)(NCS) ₂] ₃					
Calculé	44,05 %	2,77 %	25,68 %		
Trouvé	43,03 %	2,96 %	24,03 %		
[Fe(tpy)(NCS) ₂ py].0,5Et ₂ O					
Calculé	54,28 %	4,06 %	16,12 %		
Trouvé	55,42 %	3,73 %	15,96 %		
[Fe(tpy)(NCS) ₂ CH ₃ OH].MeOH					S
Calculé	49,44 %	3,46 %	16,01 %	12,77 %	14,66 %
Trouvé	51,25 %	2,87 %	17,05 %	12,48 %	12,87 %
[{Fe(tpy)(NCS) ₂ } ₂ bpy].MeOH					S
Calculé	54,11 %	3,43 %	16,83 %	11,18 %	12,84 %
Trouvé	54,33 %	3,42 %	16,90 %	10,23 %	12,85 %
2[Fe(tpy) ₂]-[Fe(NCS) ₆].MeOH					
Calculé	54,33 %	3,27 %	17,02 %	11,31 %	12,99 %
[Fe(bpp)(NCS) ₂ CH ₃ OH]					S
Calculé	40,49 %	3,15 %	23,61 %	13,45 %	13,45 %
Trouvé	39,96 %	2,50 %	23,37 %	12,39 %	14,40 %

Annexes

[Fe(bpp)(NCSe) ₂ CH ₃ OH]					Se
Calculé	33,03 %	2,57 %	19,26 %	10,97 %	31,02 %
Trouvé	<i>31,10 %</i>	<i>2,92 %</i>	<i>13,60 %</i>	<i>7,99 %</i>	<i>17,20 %</i>
[<i>{Fe(bpp)(NCS)₂}₂bpy</i>].2MeOH					S
Calculé	46,26 %	3,47 %	22,71 %	11,32 %	12,99 %
Trouvé	<i>50,37 %</i>	<i>3,15 %</i>	<i>22,89 %</i>	<i>9,34 %</i>	<i>12,02 %</i>
[<i>{Fe(bpp)(NCSe)₂}₂bpy</i>].3MeOH					Se
Calculé	38,96 %	2,85 %	18,64 %	9,29 %	26,27 %
Trouvé	<i>37,67 %</i>	<i>2,87 %</i>	<i>18,54 %</i>	<i>9,01 %</i>	<i>23,69 %</i>

PUBLICATIONS



ELSEVIER

5 November 1999

Chemical Physics Letters 313 (1999) 115–120

**CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS**

www.elsevier.nl/locate/cplett

Critical temperature of the LIESST effect in iron(II) spin crossover compounds

Jean-François Létard^{a,*}, Laurence Capes^{a,c}, Guillaume Chastanet^a,
Nicolas Moliner^b, Sylvie Létard^b, José-Antonio Real^b, Olivier Kahn^a

^a *Laboratoire des Sciences Moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR CNRS No. 9048, F-33608 Pessac, France*

^b *Departament de Química Inorgànica, Universitat de València, Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot, València, Spain*

^c *MOTOROLA Centre de Recherche, Espace Technologique Saint Aubin, F-91193 Gif, France*

Received 18 June 1999; in final form 3 September 1999

Abstract

The light-induced crossover in a series of iron(II) compounds has been investigated by irradiating the sample at 10 K with a Kr⁺ laser coupled to an optical fiber within a SQUID cavity. The temperature dependence of the molar fraction of the light-induced metastable HS state has been recorded for 22 compounds. The critical LIESST temperature, $T_c(\text{LIESST})$, has been defined as the temperature for which the light-induced HS information was erased in the SQUID cavity. The dependence of $T_c(\text{LIESST})$ as a function of the thermal spin crossover temperature, $T_{1/2}$, has been discussed. The effect of cooperation has been analyzed and the influence of horizontal and vertical displacements of the LS and HS potential wells has been discussed on the basis of the non-adiabatic multiphonon theory. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is well known that the spin conversion in iron(II) compounds may be induced by a change of temperature, of pressure, or by light irradiation [1–3]. The first photomagnetic effect on iron(II) spin-crossover was reported by Decurtins et al. in 1984 [2]. The $[\text{Fe}(\text{ptz})_6[\text{BF}_4]_2$ (ptz is 1-propyltetrazole) compound was converted from the stable LS (1A_1) state to the metastable HS (5T_2) state at 10 K by irradiating the sample with green light (LIESST effect;

LIESST = light-induced spin state trapping). Later on, Hauser reported the reverse-LIESST effect [3], wherein red light was used to convert the compound back to the LS state.

The possibility to address spin states through light irradiation opens the perspectives of optical switches and magneto-optical storage [4]. The weak point, however, is that trapping the system in the metastable HS state requires very low temperatures. Above a certain critical temperature defined as $T_c(\text{LIESST})$, the system clears the energy barrier between the two spin states and relaxes to the LS state.

Hauser et al. [5] have carefully investigated the dynamics of the LIESST effect by using optical

* Corresponding author. Fax: +33-5-56-84-26-49; e-mail: letard@chimsol.icmcb.u-bordeaux.fr

spectroscopy. In their study a strong correlation were observed between the lifetime of the LIESST state, expressed as $\ln k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$, and the thermal spin crossover temperature, $T_{1/2}$. The results of these relaxation studies were interpreted on the basis of the non-adiabatic multiphonon theory originally proposed by Buhks et al. [6]. The crucial parameters in this relaxation model are the energy difference, ΔE_{HL}^0 , between the lowest vibrational levels of the HS and of LS states and the change of the metal–ligand bond length, Δr_{HL} , i.e. the relative vertical and horizontal displacements of the HS and LS potential wells. Hauser has demonstrated that the logarithm of the lifetime of the metastable LIESST state was inversely proportional to $T_{1/2}$ (assumed to vary as ΔE_{HL}^0). This relation has been named the inverse-energy-gap law [5]. Up to now, some detailed studies of LIESST kinetics for compounds with FeN_6 [7–11] and FeP_4X_2 [12] cores have revealed the influence of the metal–ligand bond length changes, Δr_{HL} . Such studies, however, requires complete kinetic measurements from the tunneling region, in which the relaxation is temperature independent, up to the thermally activated region. That is probably why so far only a few iron(II) spin crossover compounds exhibiting LIESST effect have been completely investigated. As a consequence of this, the factors which predispose the system to exhibit a photomagnetic effect in the high-temperature region are far from being well understood. In an attempt to overcome these difficulties, we undertook the present work which deals with the systematic investigation of LIESST effect on iron(II) spin crossover compounds. We will first introduce a simple procedure allowing us to compare the LIESST effect for a series of iron(II) spin crossover compounds in the high-temperature region, and to determine the T_c (LIESST) values. It is evident that such T_c (LIESST) values are somewhat dependent on the detection method. Our approach, however, is useful as it allows us to rapidly compare the photomagnetic properties of a series of spin crossover compounds, and to determine which factors play a role in the trapping effect. It is worthwhile to notice that Herber et al. used a rather similar method to determine T_c (LIESST), except that the detection was achieved using a variable-temperature Fourier transform infrared (VTFTIR) technique [13,14].

2. Experimental

Magnetic susceptibility measurements were carried out using two apparatuses: (1) a Manics DSM-8 fully automatized Faraday-type magnetometer equipped with an DN-170 Oxford Instruments continuous-flow cryostat and a BE 15f Bruker electromagnet operating at ~ 0.8 T and in the 80–300 K temperature range; (2) a MPMS-55 Quantum Design SQUID (superconducting quantum interference device) magnetometer operating at ~ 2 T in the 2–300 K temperature range. Data were corrected for the magnetization of the sample holder and for diamagnetic contributions.

LIESST experiments were carried out by using a Kr^+ laser coupled through an optical fiber to the cavity of the SQUID magnetometer. Irradiation of $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ was by the single-line at 530.9 nm, while for all the other iron(II) derivatives a multi-line at 647.1 and 676.4 nm was used. The output power on the panel meter was adjusted to 20 mW. Each sample for the LIESST experiments consisted of a very thin layer of the compound. Its weight was obtained by comparing its thermal spin crossover curve with the curve recorded with a heavier and accurately weighed sample of the same compound.

3. Results and discussions

The magnetic properties of 22 iron(II) compounds were recorded in both the cooling and warming modes in the 10–290 K temperature range. $T_{1/2 \downarrow}$ and $T_{1/2 \uparrow}$ are defined as the inversion temperatures for which there are 50% of LS and 50% of HS molecules in the cooling and warming modes, respectively. In the first approximation, the HS molar fraction, γ_{HS} , was deduced from the ratio $\chi_{\text{M}}T / (\chi_{\text{M}}T)_{\text{HT}}$, where χ_{M} stands for the molar magnetic susceptibility, T for the temperature and $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{HT}}$ for the high-temperature limit of $\chi_{\text{M}}T$. The $T_{1/2 \downarrow}$ and $T_{1/2 \uparrow}$ values are collected in Table 1.

The procedure to record the photomagnetic properties of iron(II) compound is: the sample was first slowly cooled down to 10 K. The sample in the LS state was then irradiated with red light in the metal-to-ligand charge-transfer band ($^1\text{MLCT}$) or with green light in the $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}$ absorption band. The

Table 1

Spin transition temperature in cooling [$T_{1/2} \downarrow$, K] and warming [$T_{1/2} \uparrow$, K] modes, hysteresis width [ΔT , K], stationary value reached after light irradiation at 10 K [$(\chi_M T)_{\text{lim}}$, cm³ K mol⁻¹] and critical LIESST temperature [$T_c(\text{LIESST})$, K] for twenty-two iron(II) compounds

<i>N</i>	Compound ^a	$T_{1/2} \downarrow$	$T_{1/2} \uparrow$	ΔT	$(\chi_M T)_{\text{lim}}$	$T_c(\text{LIESST})$
1	Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂	186 ^b	186 ^b	0	1 ^j	40 ^j
2	Fe(abpt) ₂ (NCSe) ₂	224 ^b	224 ^b	0	1 ^j	32 ^j
3	[Fe(H ₂ B(Pz) ₂) ₂ phen]	161.8 ^c	165.6 ^c	3.8 ^c	3.76	44
4	[Fe(H ₂ B(Pz) ₂) ₂ bipy]	160 ^c	160 ^c	0	4.02	52
5	Fe(ptz) ₆ (BF ₄) ₂	128.0 ^d	134.2 ^d	6.2 ^d	4.57	60
6	Fe _{0.7} Zn _{0.3} (ptz) ₆ (BF ₄) ₂	96	96	0	3.37	64
7	Fe(phen) ₂ (NCS) ₂	176.3 ^c	176.3 ^c	0	2.28	62
8	Fe(phen) ₂ (NCSe) ₂	231 ^c	231 ^c	0	1.36	47
9	[Fe(bt)(NCS) ₂] ₂ bypm	180 ^f	180 ^f	0	2.03 ⁱ	62 ⁱ
10	[Fe(bt)(NCSe) ₂] ₂ bypm	230 ^f	230 ^f	0	2.90 ⁱ	46 ⁱ
11	Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂	184	184	0	0.51	44
12	Fe(PM-AzA) ₂ (NCSe) ₂	255	255	0	1.95	25
13	Fe(PM-FIA) ₂ (NCS) ₂	167	167	0	1.81	64
14	Fe(PM-FIA) ₂ (NCSe) ₂	236	236	0	1.37	40
15	Fe _{0.9} Zn _{0.1} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂	170	235	65	0.76	65
16	Fe _{0.75} Zn _{0.25} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂	140	230	90	1.80	67
17	Fe _{0.5} Zn _{0.5} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂	100	100	0	1.05	69
18	Fe _{0.9} Ni _{0.1} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂	168	252	84	1.99	66
19	Fe _{0.8} Ni _{0.2} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂	176	268	92	1.35	66
20	Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂	168 ^g	173 ^g	5	0.71	78 ^g
21	Fe(PM-TA) ₂ (NCS) ₂	186	186	0	2.89	49
22	Fe(dppen) ₂ (Cl) ₂ .CH ₂ Cl ₂	195 ^h	195 ^h	0	3.48	58

^a abpt = 4-amino-3,5-*bis*(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole; H₂B(pz) = dihydrobis(1-pyrazolyl) borate; phen = 1,10-phenanthroline; bipy = 2,2'-bipyridine; ptz = 1-propyltetrazole; bt = 2,2'-bi-2-thiazoline; bypm = 2,2'-bipyrimidine; PM-AzA = (*N*-2'-pyridylmethylene)-4-(phenylazo)aniline; PM-FIA = (*N*-2'-pyridylmethylene)-4-(2-amino)fluorene; PM-PEA = (*N*-2'-pyridylmethylene)-4-(phenylethynyl)aniline; PM-BiA = (*N*-2'-pyridylmethylene)-4-aminobiphenyl; PM-TA = (*N*-2'-pyridylmethylene)-4-toluidine; dppen = *cis*-1,2-*bis*(diphenylphosphino)ethylene.

^b From [15].

^c From [16].

^d From [17].

^e From [18].

^f Two-step spin conversions [Fe(bt)(NCS)₂]₂bypm (164 and 194 K) [19] and [Fe(bt)(NCSe)₂]₂bypm (223 and 256 K) [20].

^g From [9].

^h From [12].

ⁱ From [10].

^j From [11].

magnetic response of the compound was found to increase rapidly, and usually after 1 h the photo-stationary limit, $(\chi_M T)_{\text{lim}}$, was reached (see Table 1). The light irradiation was then switched off, and the temperature was increased at the rate of 0.3 K min⁻¹. To date, two kinds of behavior have been observed depending on whether the compound is mononuclear (see Fig. 1) or binuclear (see Fig. 2).

For mononuclear compounds, the HS → LS relaxation is controlled by the tunneling process up to ~40 K, and therefore the kinetics are very slow

with respect to the time-scale of the experiment. As a matter of fact, the time required to record the data up to 40 K was ~3 h. Above ~40 K, the system reaches the thermally activated domain, and the HS → LS relaxation becomes more and more rapid. As a result of this behavior, $\chi_M T$ remains nearly constant as T increases from 10 up to 40 K, then drops rapidly. In fact, a slight increase of $\chi_M T$ is usually observed between 10 and ~20 K, owing to the zero-field splitting within the spin quartet HS state. The $\partial\chi_M T/\partial T$ vs. T plot shows an extreme at a

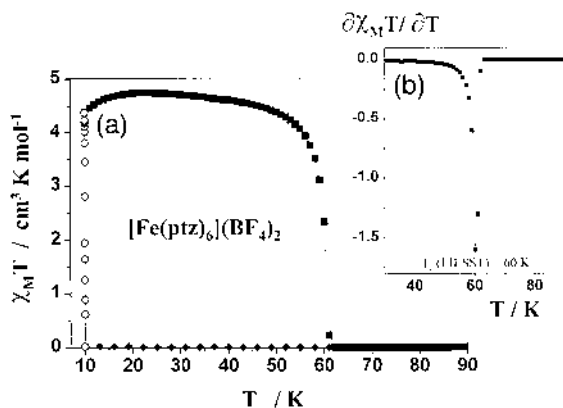


Fig. 1. (a) Temperature dependence of $\chi_M T$ for $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$: (\blacklozenge) data recorded in the cooling mode without irradiation (\circ , data recorded with irradiation for 1 h at 10 K; \blacksquare , data recorded in the warming mode (0.3 K min^{-1}) after the light irradiation was applied for 1 h, then turned off). (b) Derivative $\partial(\chi_M T)/\partial T$.

temperature which we propose to define as the $T_c(\text{LIESST})$ value; at that temperature, the light-induced information is erased in the SQUID setup. A typical example, that of $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, is represented in Fig. 1. $T_c(\text{LIESST})$ was then found as 60 K. The effect of the warming rate on the extreme of $\partial\chi_M T/\partial T$ was also investigated in the case of $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. This effect is not very pronounced. As the warming rate varies from 0.3 to 1.5 K min^{-1} , the extreme of $\partial\chi_M T/\partial T$ is displaced from 60 to 62 K. Of course, if the warming rate became very slow, the extreme of $\partial\chi_M T/\partial T$ would appear at a lower temperature.

For coupled binuclear compounds, the situation may be rather different. At low temperature, the two spin crossover sites within the binuclear unit are LS. Irradiating the compound in principle results in the population of the two HS local states. These two local states may interact magnetically to give $S = 0, 1, 2, 3$, and 4 low-lying states. If the interaction is antiferromagnetic, which is the most likely situation, the $S = 0$ state has the lowest energy. Only this diamagnetic state is populated at the absolute zero. Warming the sample from 0 K results in the progressive population of the low-lying excited states, then eventually in the HS \rightarrow LS relaxation. Therefore, at very low temperature, $\chi_M T$ is expected to remain very weak, even through light irradiation. Warming the sample results in an increase of $\chi_M T$ as the

result of the population of the low-lying excited magnetic states. When the system reaches the thermally activated region, $\chi_M T$ drops. $T_c(\text{LIESST})$ may be estimated as for mononuclear compounds as the temperature of the extreme of $\partial\chi_M T/\partial T$. Such a behavior has been observed in the case of $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$, with bt = 2,2'-bithiazoline and bpym = 2,2'-bipyrimidine [10].

Table 1 also collects the limiting values of $\chi_M T$, $(\chi_M T)_{\text{lim}}$, reached at 10 K under light irradiation. In some case, $(\chi_M T)_{\text{lim}}$ is much lower than $(\chi_M T)_{\text{HT}}$. This may be due to various factors: (1) the opacity of the sample prevents the light penetration, and inhomogeneous effects can be recorded [21]; (2) the photo-stationary point reached at 10 K is a critical balance between light population and HS \rightarrow LS relaxation; (3) the zero-field splitting leads to a $\chi_M T$ value which is no longer proportional to the HS molar fraction; and (4) the compound is polynuclear and the HS sites are antiferromagnetically coupled (see above). Conversely, in some cases, $(\chi_M T)_{\text{lim}}$ can exceed $(\chi_M T)_{\text{HT}}$. Such a situation happens for $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, and has been attributed to orientation effects due to the lamellar structure of the crystals [22].

Fig. 3 shows the $T_c(\text{LIESST})$ vs. $T_{1/2}$ variation for the 22 compounds considered in this work. At a first glance, the data roughly suggest a decrease of

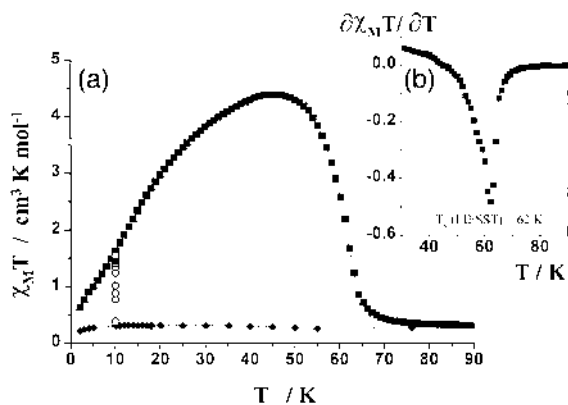


Fig. 2. (a) Temperature dependence of $\chi_M T$ for $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$ (\blacklozenge , data recorded in the cooling mode without irradiation; \circ , data recorded with irradiation for 1 h at 10 K; \blacksquare , data recorded in the warming mode (0.3 K min^{-1}) after the light irradiation was applied for 1 h, then turned off). (b) Derivative $\partial(\chi_M T)/\partial T$.

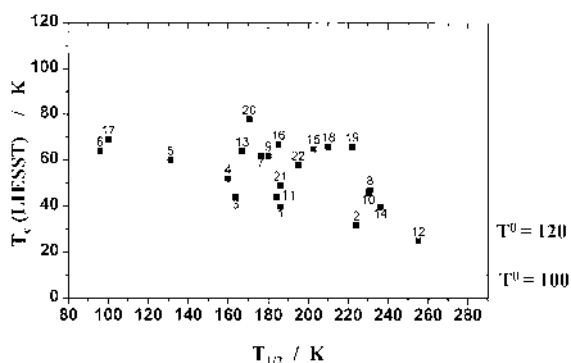


Fig. 3. Variation of T_c (LIESST) vs. $T_{1/2}$ for spin crossover compounds listed in Table 1. The lines are the results of linear regressions obtained with the compounds containing thiocyanato and selenocyanato ligands.

T_c (LIESST) as $T_{1/2}$ increases, in agreement with the inverse-energy-gap law proposed by Hauser [5]. More interestingly, the points for compounds **1–6**, **11**, **12** and **17** on the one hand, and those for compounds **7–10**, **13** and **22** on the other hand may be considered as being aligned on two parallel straight lines. We can notice that the points for a thiocyanato and a selenocyanato compounds with a same ligand L, $\text{FeL}_2(\text{NCS})_2$ and $\text{FeL}_2(\text{NCSe})_2$, for instance **1** and **2**, or **13** and **14**, are on the same straight line. The lowest straight line corresponds to weakly cooperative compounds and the highest to strongly cooperative compounds. The most cooperative pure (non-doped) compound, **20**, is represented by a point which is above this latter straight line. Pursuing the same idea, compounds **11–14** and **20** belong to the same family, and the abruptness of the spin conversion follows the sequence $\mathbf{12} < \mathbf{11} < \mathbf{14} < \mathbf{13} \ll \mathbf{20}$. Their representative points in Fig. 3 may be considered as being located on parallel straight lines the slopes of which vary as the abruptness of the spin conversion. To sum up, we propose that the T_c (LIESST) vs. $T_{1/2}$ experimental points can be represented by parallel lines of equation $T_c(\text{LIESST}) = T^0 - 0.31T_{1/2}$, where T^0 seems to vary as the cooperativity of the system. T^0 was found as 100 K for the former straight line and as 120 K for the latter (see Fig. 3). The role of ΔE_{HL}^0 and Δr_{HL}^0 are currently investigated. In fact, on the basis of the non-adiabatic multiphonon relaxation theory, the HS \rightarrow LS relaxation is directly sensitive to the

energy gap ΔE_{HL}^0 . The observed linear decrease of T_c (LIESST) as a function of $T_{1/2}$ is in line with this theory. Furthermore, with regard to the non-adiabatic multiphonon relaxation theory, it is expected that Δr_{HL}^0 can also influence the HS \rightarrow LS relaxation via the Huang–Rhys factor, S . A S value equal to 50 has been proposed for the spin crossover compounds with the classical FeN_6 core. On the other hand, $S = 60$ was suggested for compounds with special FeN_6 cores. ‘Special’ refers here to compounds for which close intermolecular contacts between peripheral aromatic rings happen [9]. For instance, we recently reported an unusually large change in Fe–N bond lengths ($\Delta r_{\text{HL}}^0 = 0.22 \text{ \AA}$) for the $\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2$ compound (**20**), and we observed an extremely slow HS \rightarrow LS relaxation rate [9]. The capability of this compound to retain the HS information is also illustrated by the fact that it presents the highest T_c (LIESST) value found so far, 78 K.

4. Concluding remarks

Spin-crossover compounds presently attract considerable attention, not only for reasons of fundamental research, but also for their potential application as data-storage material, especially if the spin crossover may be light-induced. In this work, our attempt was to compare the photomagnetic properties of a series of spin crossover iron(II) compounds, and to correlate them with their thermal properties. The capability of a compound to retain the light-induced HS information was estimated through the determination of the T_c (LIESST) value. A procedure has been proposed to determine T_c (LIESST), which allows us one to record the photomagnetic properties of a sample in less than 6 h. The position of each compound in a T_c (LIESST)– $T_{1/2}$ diagram seems to be governed, at least in part, by the abruptness of the transition, i.e. by the cooperativity of this compound.

Acknowledgements

We are grateful for financial assistance from the European Commission for granting the TMR-Network ‘‘Thermal and Optical Switching of Spin States (TOSS)’’, Contract No. ERB-FMRX-CT98-0199.

References

- [1] P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2024.
- [2] S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 105 (1984) 1.
- [3] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 543.
- [4] C.J. O'Connor, in: E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J.S. Miller (Eds.), *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, NATO Adv. Stud. Inst. Ser. E, vol. 321, Kluwer, Dordrecht, 1996, p. 521.
- [5] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* 111 (1991) 275.
- [6] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2918.
- [7] A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 8710.
- [8] A. Hauser, P. Gülich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4245.
- [9] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4432.
- [10] J.-F. Létard, J.A. Real, N. Moliner, A.B. Gaspar, L. Capes, O. Cador, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* (1999, in press).
- [11] N. Moliner, M.C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta* (1999, in press).
- [12] C.-C. Wu, J. Jung, P.K. Gantzel, P. Gülich, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5339.
- [13] R. Herber, L.M. Casson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 847.
- [14] R. Herber, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 173.
- [15] J.A. Real, M.C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3008.
- [16] N. Moliner, M.C. Muñoz, P.J. van Koningsbruggen, J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta* 274 (1998) 1.
- [17] E.W. Müller, J. Enslin, H. Spiering, P. Gülich, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2074.
- [18] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* 35 (1974) 555.
- [19] J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4650.
- [20] J.A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdager, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 455.
- [21] O. Roubeau, J.G. Haasnoot, J. Linares, F. Varret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1999, press).
- [22] S. Decurtins, P. Gülich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2174.

Photo-switching spin pairs—synergy between LIESST effect and magnetic interaction in an iron(II) binuclear spin-crossover compound†

Guillaume Chastanet,^a Ana B. Gaspar,^b José Antonio Real^{*b} and Jean-François Létard^{*a}

^a Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Laboratoire des Sciences Moléculaires, UPR CNRS No. 9048, 87 Av. du Doc. A. Schweitzer, 33608 Pessac, France.

E-mail: letard@chimsol.icmcb.u-bordeaux.fr

^b Departament de Química Inorgànica/Institut de Ciencia Molecular, Universitat de València, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, València, Spain

Received (in Cambridge, UK) 10th January 2001, Accepted 22nd March 2001

First published as an Advance Article on the web 6th April 2001

The decrease of the magnetic response under irradiation at very low temperature was interpreted as a new evidence of synergy between magnetic interaction and spin transition in an iron(II) binuclear SC compound.

The design and the synthesis of polynuclear complexes with versatile chemical and physical properties are of current interest in the areas of molecule-based electronic, photochemistry and magnetism. The goal is to develop novel materials whose properties can be controlled by the input of external information. In this context, particular interest has been focused on iron(II) spin-crossover (SC) compounds because they can be considered among the best examples of switchable coordination molecules. A reversible transition between the paramagnetic high-spin state (HS, $S = 2$) and the diamagnetic low-spin state (LS, $S = 0$) can be induced by a change in temperature, pressure or by light irradiation.¹ This latter effect opens some interesting perspectives to design optical switches. In 1984, Decurtins *et al.* discovered that by irradiation with green light the SC compound [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ (ptz = 1-propyltetrazole) at 20 K could be converted from the stable LS state to the metastable HS state.² Later, Hauser reported the reverse-LIESST effect, wherein red light is used to convert back the compound into the LS state.³

Up to now, most of the SC compounds exhibiting LIESST properties are assemblies of monomeric units with through-space rather than through-bond interactions. Allowing SC centers to communicate by chemical bridges, *i.e.* oligomeric or polymeric species, is an important strategy to explore and enhance cooperativity of a given system.^{4,5} Along this line, binuclear compounds of formula [Fe(L)(NCX)₂]₂(bpym) (L = bpym (2,2'-bipyrimidine), bt (2,2'-bithiazoline) and X = S, Se) represent one of the most unusual family in the SC field. These compounds are the simplest example of polynuclear SC complexes exhibiting a rich variety of magnetic regimes. Further, they are the only iron(II) example where the interplay between both spin crossover and intramolecular magnetic exchange phenomena are present in the same molecule. In [Fe(bpym)(NCS)₂]₂(bpym) the two iron(II) ions are in the HS state and couple antiferromagnetically through the bridge bpym ($J = -4.1 \text{ cm}^{-1}$ in the zero-field Hamiltonian $H = -JS_A S_B$) giving an $S = 0$ ground pair state HS–HS at low temperature.⁶ In contrast, [Fe(bpym)(NCSe)₂]₂(bpym) shows a one-step transition involving 50% of iron atoms at $T_c = 125 \text{ K}$,⁷ whereas an almost complete two-step spin transition in the range 160–210 K takes place for [Fe(bt)(NCS)₂]₂(bpym).⁸ This behavior was interpreted in terms of the occurrence of LS–LS \leftrightarrow LS–HS \leftrightarrow HS–HS pair spin states in each binuclear unit.⁸ The stabilisation of the LS–HS mixed spin pair was assigned to the synergy effect between anticooperative intramolecular and cooperative intermolecular interactions.

Recently, we have reported the unusual photomagnetic behavior stemming from the interplay between spin-crossover and magnetic coupling phenomena.⁹ At low temperature, light switches [Fe(bt)(NCS)₂]₂(bpym) from the $S = 0$ spin state of the LS–LS pair to the $S = 0$ spin state of the HS–HS pair. Warming the sample first reveals the latent magnetic coupling between the HS iron(II) ions as the $S = 1, 2, 3$ and 4 excited states are populated, then switches off this virtual pair spin state at temperatures as high as 60 K where molecules have enough energy to overcome the barrier associated with the change of molecular geometry upon spin conversion. As a continuation of this study we have investigated the LIESST effect on [Fe(bpym)(NCSe)₂]₂(bpym). As mentioned above, this compound exhibits an incomplete thermal spin transition interpreted in terms of HS–HS \leftrightarrow LS–HS conversion at 125 K (Fig. 1). The slight decrease of the magnetic response as T approaches absolute zero is due to zero-field splitting of the $S = 2$ spin state of the mixed-spin pair.

At 10 K, we observed that green light irradiation (530.9 nm, power 10 mW cm^{-2})¹⁰ induces a decrease of $\chi_M T$ from 2.6 to $1.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Similar behavior was recorded at 647–679, 759–799 and 830 nm. Usually, the observation of a decrease in the magnetic response under light irradiation is a signature of reverse-LIESST as the HS state is converted into the LS state. However, for [Fe(bpym)(NCSe)₂]₂(bpym) this situation is no longer valid because of the occurrence of the unusual HS–LS state and the virtual excited HS–HS state which involves a latent antiferromagnetic interaction similar in magnitude as observed for [Fe(bt)(NCS)₂]₂(bpym).⁹ Hence, a decrease of the magnetic response should be expected upon irradiation.

Fig. 1 compares $\chi_M T$ vs. T (χ_M is the molar magnetic susceptibility and T the temperature) of the photoinduced

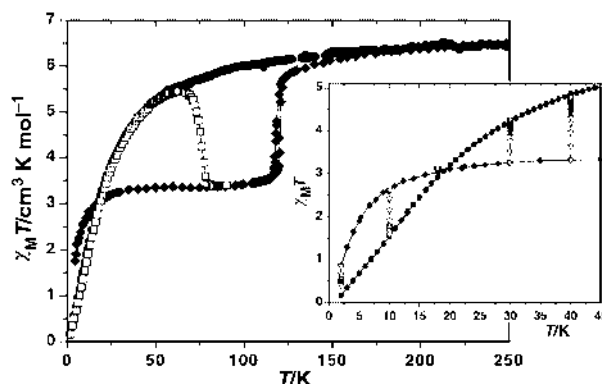


Fig. 1 $\chi_M T$ vs. T for (◆) [Fe(bpym)(NCSe)₂]₂(bpym) and (●) [Fe(bpym)(NCS)₂]₂(bpym). (□) refers to the warming mode of [Fe(bpym)(NCSe)₂]₂(bpym) after the irradiation was applied for 1 h at 10 K, then turned off. Inset: data obtained with irradiation (▽) for 1 h at 2, 10, 17, 30 and 40 K.

† Dedicated to the memory of Olivier Kahn.

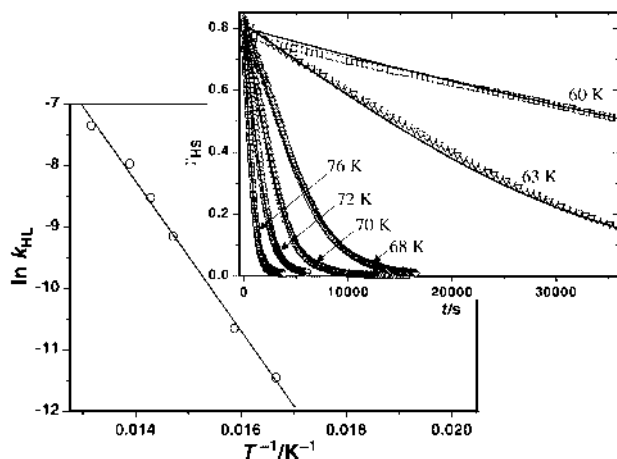


Fig. 2 $\ln k_{\text{HL}}$ vs. $1/T$ curve of $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCSe})_2\}_2(\text{bpym})]$. Inset: time dependence at various temperatures of the HS molar fraction generated by light irradiation at 10 K.

$[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCSe})_2\}_2(\text{bpym})]$ with the binuclear $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpym})]$ compound containing two iron(II) ions in the HS–HS state in the whole temperature range.^{6–8} Both magnetic responses are similar below 40 K. It is well known that the interaction parameter, J , in a coupled binuclear compound depends essentially on the nature of the chemical bridge. As for both compounds the bridging network is similar, in case of a quasi-quantitative LS–HS \rightarrow HS–HS conversion (LIESST effect), the magnetic properties of $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCSe})_2\}_2(\text{bpym})]$ after irradiation and $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpym})]$ should be very similar. In contrast, a LS–LS population (reverse-LIESST) should lead to a diamagnetic ground state for $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCSe})_2\}_2(\text{bpym})]$ very different from the magnetic properties of $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpym})]$. The data displayed on Fig. 1 are in favor of the first alternative.

Fig. 1 also shows the $\chi_{\text{M}}T$ value of $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCSe})_2\}_2(\text{bpym})]$ under light irradiation at 2, 10, 17, 30 and 40 K. In all cases, the photostationary point reached the $\chi_{\text{M}}T$ limit of $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpym})]$, confirming the HS–HS population.¹¹ What is remarkable is that at 17 K, both before and after irradiation, the compound has a similar magnetic response. This does not mean that the LIESST effect does not occur. In fact, we are faced with two totally different spin states. Before irradiation, the system acts as a HS–LS mixed-spin pair, resulting in a $S = 2$ spin state with a $\chi_{\text{M}}T$ value of $3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. After irradiation, the two iron(II) are HS and coupled antiferromagnetically with a thermal population of the low-lying spin states, $S = 1–4$, located at energies $E(S) = -JS(S+1)/2$ above the ground state $S = 0$. At 17 K, the population of the HS–HS pair, assuming a J factor of -4.1 cm^{-1} and a g value of 2.13, is 16% $S = 0$, 35% $S = 1$, 29% $S = 2$, 15% $S = 3$ and 5% $S = 4$. The resulting $\chi_{\text{M}}T$ value is then $3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ and similar to that of the HS–LS mixed-spin pair.

The kinetics of the relaxation were investigated from 2 K up to 75 K (Fig. 2). Below 55 K, the relaxation is very slow, for instance, at 10 K the magnetic response varies by ca. 0.01% in 13 h, which requires relaxation rates smaller than 10^{-6} s^{-1} . From 55 to 75 K, the dynamic of the relaxation is faster and falls within the time window of our set-up. This behavior matches the theory of HS \rightarrow LS relaxation proposed by Buhks *et al.*¹² which predicts a temperature-independent relaxation rate, *i.e.* a tunneling process, at low temperature and an activation relaxation process at higher temperatures. The decays of the HS molar fraction, γ_{HS} , vs. time, at various temperatures, are also represented in Fig. 2; γ_{HS} is deduced from $[(\chi_{\text{M}}T)_{\text{hv}} - (\chi_{\text{M}}T)_{\text{HS-LS}}]/[(\chi_{\text{M}}T)_{\text{AF}} - (\chi_{\text{M}}T)_{\text{HS-LS}}]$.¹³ An analysis of these data indicates that the relaxation curves can be satisfactorily

fitted by a sigmoidal law.¹⁴ This reflects a self-acceleration process as γ_{HS} decreases. The plot of $\ln k_{\text{HL}}$ vs. $1/T$ (Fig. 2) gives a straight line, with an activation energy $E_{\text{a}} = 850 \text{ cm}^{-1}$, a pre-exponential factor $k_{\infty} = 6.6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ and an additional activation energy associated to the cooperativity $E_{\text{a}}^* = 53 \text{ cm}^{-1}$. Such parameters allow understanding of the shape of the $T_{\text{c}}(\text{LIESST})$ experiment¹⁴ reported in Fig. 1. In the tunneling region where the kinetic of the relaxation back to the HS–LS state is very slow, the $S = 1–4$ spin states of the local HS–HS pair are progressively populated and $\chi_{\text{M}}T$ increases. Above 55 K, the relaxation process of the local HS–HS pair becomes thermally activated and a deviation appears with the magnetic properties of $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpym})]$. The critical $T_{\text{c}}(\text{LIESST})$ temperature is found at 75 K.

In summary, this communication reports a new example of synergy between magnetic interaction and spin transition under light irradiation in an iron(II) binuclear SC compound. For the first time at very low temperature, the photoconversion of a LS–HS into a HS–HS pair, according to the LIESST effect, results in a decrease in the magnetic response. This behavior in the complex $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCSe})_2\}_2(\text{bpym})]$ arises from the conversion of the $S = 2$ initial state into an $S = 0$ low-lying spin state by light irradiation.

We are grateful for financial assistance from the European Commission for granting the TMR-Network ‘Thermal and Optical Switching of Spin States (TOSS)’, Contract No. ERB-FMRX-CT98-0199. Also we would like to thank the financial assistance of the Spanish DGICYT through Project PB97-1397 and of the PICASSO program.

Notes and references

- 1 P. Gütllich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 2024.
- 2 S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **105**, 1.
- 3 A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **124**, 543.
- 4 O. Kahn and C. Jay Martinez, *Science*, 1998, **279**, 44.
- 5 J. A. Real, E. Andrés, M. Carmen Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou and F. Varret, *Science*, 1995, **268**, 265.
- 6 J. A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdager, R. Burriel, M. Castro, J. Linares and F. Varret, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 455.
- 7 J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn and X. Solans, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2939.
- 8 J. A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret and J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 4650.
- 9 J.-F. Létard, J. A. Real, N. Moliner, A. B. Gaspar, L. Capes, O. Cadot and O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 10 630.
- 10 Irradiation was carried out by using a Kr⁺ laser or a diode laser ($830 \pm 15 \text{ nm}$). The measurements were performed on a very thin layer of powder sample. The weight was estimated by comparing the thermal SC curve with the curve recorded with an heavier and accurately weighed sample.
- 11 Result in agreement with applied-field Mössbauer spectroscopy used to detect coupled states of iron(II). V. Ksenofontov, H. Spiering, A. B. Gaspar, J. A. Real and P. Gütllich, International Conference on Molecular Magnets, San Antonio, TX, September 16–21, 2000.
- 12 E. Buhks, G. Navon, M. Bixon and J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 2918.
- 13 $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{hv}}$ represents the magnetic response reached after irradiation, $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{HS-LS}}$ corresponds to the HS–LS mixed-spin pair and $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{AF}}$ is calculated according to the Van Vleck equation with the zero-field spin Hamiltonian being expressed as $H = -J_{\text{SA}}S_{\text{B}}$; see O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- 14 In the thermally activated domain the relaxation rate is given by $\partial\gamma_{\text{LS}}/\partial t = -k_{\text{HL}}^*\gamma_{\text{LS}}$ with $k_{\text{HL}}^* = k_{\text{HL}} \exp(-E_{\text{a}}^*/kT)\gamma_{\text{LS}}$ and $k_{\text{HL}} = k_{\infty} \exp(-E_{\text{a}}/kT)$; see A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **192**, 65.
- 15 $T_{\text{c}}(\text{LIESST})$ refers to the limit temperature where, in a SQUID magnetometer, the photoinduced HS information is erased. The procedure is reported in: J.-F. Létard, O. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J. A. Real and O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **313**, 115.

Structural Characterization of a Photoinduced Molecular Switch

Mathieu Marchivie,[†] Philippe Guionneau,^{*,†} Judith A. K. Howard,[‡] Guillaume Chastanet,[†] Jean-François Létard,[†] Andres E. Goeta,[‡] and Daniel Chasseau[†]*Groupe des Sciences Moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), UPR 9048, 87 Av. du Docteur Schweitzer, F-33608 Pessac, France, and Chemical Crystallography Group, Chemistry Department, Durham University, South Road, Durham DH1 3LE, U.K.*

Received August 31, 2001

In iron (II) molecular complexes, the so-called spin-crossover phenomenon derives from the possible existence of two different electronic configurations for the iron ion corresponding to different spin states, high-spin (HS, $S = 2$) and low-spin (LS, $S = 0$). The transition from one electronic state to the other is accompanied by a modification of the magnetic behavior, from a paramagnetic (HS) to a diamagnetic (LS) state. At the molecular scale, the driving force of the spin conversion is the entropy due to the metal–ligand bond length changes. In solid state, the presence of short- and long-range interactions may lead to cooperative first-order spin transition (ST). The ST may be induced by temperature, pressure, or light-irradiation effects. This phenomenon and its associated thermodynamics has been widely studied over the past 35 years¹ and is still under investigation, strongly encouraged by industrial interests.² One of the most promising features of the ST is the possibility to reversibly address some information by light irradiation according to the well-known LIESST effect³ (light-induced excited spin state trapping) and reverse-LIESST effect⁴ in solid state without any fatigue of the material. The weak point, however, is that trapping the system in the metastable HS state requires very low temperatures. Until now, the HS \rightarrow LS relaxation process is known to be influenced by the cooperativity, the octahedral distortion, and the metal–ligand bond lengths associated with the ST. A determination of the crystal structure for the light-induced metastable high-spin state (HS-2) and the comparison with the thermal form (HS-1) is of fundamental interest not only to study the LIESST effect but also, more generally, to understand the effect of light on molecular materials. We focus here on one of the most studied iron (II) complexes, $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (phen = 1,10-phenanthroline)⁵ (Scheme 1).

It undergoes an extremely abrupt thermal ST at 176 K,⁶ and “the switch” may also occur at room temperature by applying pressure⁷ or at low temperature upon irradiation.⁸ The only structural study upon irradiation of this complex in the HS-2 state concerns local information obtained by X-ray absorption (EXAFS).⁹ Here we report the crystal structure in the HS-2 state at 30 K as well as in the LS crystal structure at the same temperature and the comparison with the crystal structure in the stable room-temperature HS state,¹⁰ HS-1, as obtained by single-crystal X-ray diffraction.

Single crystals were synthesized following the slow-diffusion method.¹¹ X-ray diffraction at 30 K on a suitable sample gave the LS crystal structure. The same sample has been irradiated with a He/Ne laser ($\lambda = 647 \text{ nm}$, 5 mW/cm^2) for 1 h, before switching the laser OFF, and immediately redetermining the crystal structure.¹² The features of the magnetic transition upon light irradiation were also investigated at 30 K on a sample made of a few single crystals¹³

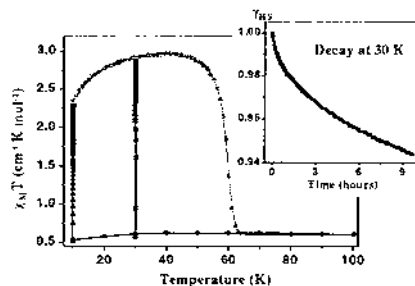
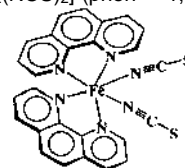


Figure 1. Low-temperature magnetic properties of $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. (a) $\chi_M T$ versus T , plot showing the LIESST effect: a LS to HS conversion is obtained by irradiating the crystal at 10 K (the experiment at 30 K is also shown). Solid black squares and triangles correspond to the irradiation ON, black circles to the baseline, and gray circles to the irradiation OFF. (b) Decay at 30 K: the HS molar fraction, γ_{HS} , versus time at 30 K once the irradiation is OFF, showing that the relaxation to the LS state as a function of time is long enough to allow a complete X-ray diffraction investigation (9 h data collection).

Scheme 1. $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (phen = 1,10-Phenanthroline)



Clearly, the photoinduced HS \rightarrow LS relaxation process is slow enough at 30 K to allow a single-crystal X-ray diffraction experiment to be carried out using a diffractometer equipped with an area detector (Figure 1).

As expected, the coordination environment of the iron atom (Table 1 and Figure 2) is strongly dependent upon the spin state; that is, the Fe–N bond lengths are much shorter and the distortion parameter is lower in the LS state than in the HS state. This clearly shows that the crystal structure obtained after light irradiation corresponds to HS-2 and is similar to HS-1. For instance, the distortion parameter Σ ¹⁴ as well as the other geometrical parameters of the octahedron appear identical for HS-1 and HS-2 as they are identical for LS at 130 K and LS at 30 K. The main distinction between HS-2 and HS-1 seems to concern the decrease of the Fe–N bond lengths after irradiation. Indeed, the difference between average values for the HS and LS Fe–N bond-lengths is not the same for the photoinduced spin transition, from LS to HS-2 at 30 K, and for the thermal spin transition, from LS at 130 K to HS-1 at 293 K: 0.139(5) Å and 0.164(5) Å, respectively. Thus, the use of the X-ray data from the thermally induced ST may only represent a crude estimation of the Fe–N change induced by light. Such a result is in agreement with the previously reported EXAFS measurements.

[†] Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB).

[‡] Durham University.

Table 1. X-ray Diffraction FeN₆ Octahedron Geometry versus Spin State^a

spin state	experimental conditions	Fe–N1 (Å)	Fe–N2 (Å)	Fe–N3 (Å)	Σ (deg)	d _{Fe–G} (Å)	V _p (Å ³)
LS	30 K	1.990	2.007	1.953	35	0.05	10.3
LS	130 K ¹⁰	2.014	2.005	1.958	36	0.05	10.5
LS	1.0 GPa ^{7b}	1.975	2.003	1.954	35	0.05	10.0
HS-2	30 K	2.177	2.184	2.006	64	0.18	12.7
HS-1	293 K ¹⁰	2.199	2.213	2.057	64	0.18	13.0

^a Σ is defined as the sum of the absolute values of the deviation from 90° of the 12 cis angles in the coordination sphere. Standard deviations are inferior to 0.005 Å on Fe–N bond lengths and estimated to 2° on the distortion parameter Σ. d_{Fe–G} is the distance between the ion and the center of the octahedron, and V_p is the volume of the octahedron.

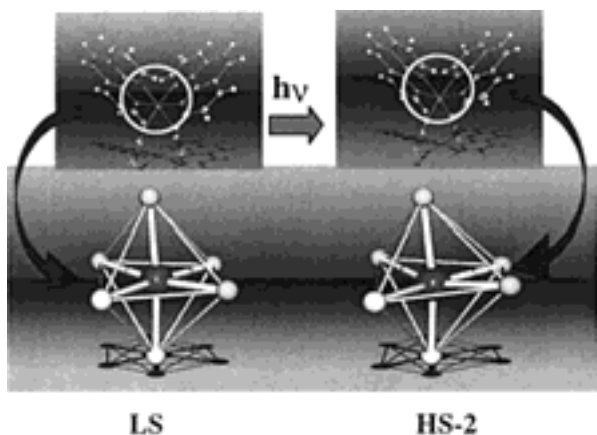


Figure 2. Effect of light irradiation at 30 K: expansion and deformation of the FeN₆ octahedron and consequently of the molecule induced by light at 30 K from LS to HS-2.

An important feature of the LIESST process concerns the absence of any fatigability and the exceptional switching activity in solid state. Our X-ray data demonstrate that the LS → HS-2 unit cell volume variation is, in fact, very small (24 Å³) and corresponds to an increase of the crystal volume of 1.1%. The modification at 30 K is only due to light irradiation and corresponds to the exact amplitude of the ST dilatation, while the volume variation (97 Å³) between the HS-1 and the HS-2 unit cells gives the amplitude of the contraction from 293 to 30 K due to thermal effect only. The X-ray studies of photoinduced states already reported¹⁵ concern tetrazole-built complexes, [Fe(ptz)₆](BF₄) and [Fe(mtz)₆](PF₆), with structural properties very different from the Fe(phen)₂(NCS)₂ ones. In these two cases, the volume modifications due to either the thermal effect or to the light effect are larger than those found in our study.

Let us now consider the cooperativity parameter responsible for instance of the light-induced thermal hysteresis and of the sigmoidal relaxation process. In [Fe(phen)₂(NCS)₂] the cooperativity is linked to the intermolecular interactions network, governed by hydrogen-bond-like contacts between sulfur atoms and carbon atoms of the neighboring entity along *c* and by π-stacking along *b*. Variations of the shortest sulfur–carbon distance as well as the three shortest carbon–carbon intermolecular distances are representative of the global modification of the intermolecular interaction topology.¹⁶ Briefly, from HS-1 to HS-2 all the intermolecular contacts systematically decrease due to the thermal unit cell contraction while

retaining a similar molecular volume. Therefore, from this point of view, the HS-2 crystal structure corresponds to a more cooperative network by far than the HS-1 crystal structure. Consequently, the direct comparison with thermal ST cooperativity, as commonly used in theoretical approach to interpret the photomagnetic properties, may be not adequate.

The present results, which show the crystal structures in both irradiated and nonirradiated states of a photoinduced molecular switch based on the spin-crossover phenomenon, bring relevant information not only in the study of the LIESST effect but also in the field of the general study of photoexcited states in the context of the design of materials for electronic molecular devices.

Acknowledgment. We thank the Alliance Grant and the European community for the TMR network TOSS ERB-FMRX-CT98-0199. A. Beeby and M. Leech (Durham University) for help during the experiments. J.A.K.H. thanks the EPSRC for a Senior Research Fellowship.

Supporting Information Available: X-ray crystallographic files in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) (a) Gütllich, P.; Jung, J.; Goodwin, H. A. *Molecular Magnetism: from Molecular Assemblies to the Devices*; Coronado, E. et al., Eds.; NATO Advance Study Institute Series E321; Plenum: New York, 1996; p 327. (b) Gütllich, P.; Hauser, A. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 1. (c) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993. (d) Hauser, H. *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 17.
- (2) Kahn, O.; Jay Martinez, C. *Science* **1998**, *279*, 44.
- (3) Decurtins, S.; Gütllich, P.; Köhler, C.; Spiering, H.; *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1.
- (4) Hauser, A. *Chem. Phys.* **1986**, *124*, 543.
- (5) Gütllich, P. *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, *44*, 83.
- (6) König, E.; Madeja, K. *Chem. Commun.* **1966**, *3*, 61.
- (7) (a) Ferraro, J. R.; Takemoto, J. *J. Appl. Spectrosc.* **1974**, *28*, 66. (b) T. Granier et al. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5305.
- (8) (a) Decurtins, S.; Gütllich, P.; Hasselbach, K.; Hauser, A.; Spiering, H. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174. (b) Herber, R.; Casson, L. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 847.
- (9) Lee, J. J.; Sheu, H.-s.; Lee, C.-R.; Chen, J.-M.; Lee, J.-F.; Wang, C.-C.; Huang, C.-H.; Wang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5742.
- (10) Gallois, B.; Real, J. A.; Hauw, C.; Zarembovitch, J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1152.
- (11) Real, J. A.; Gallois, B.; Granier, T.; Suez-Panama, F.; Zarembovitch, J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4972.
- (12) Data collections at 30 K were performed using an Oxford Cryosystems Helix open flow He gas cryostat combined with a Bruker SMART-CCD area detector diffractometer using the Mo Kα radiation. The diffraction frames were integrated using the SAINT package.¹⁷ The structures were solved and refined with SHELXL-97.¹⁸ Data for the LS crystal structure at 30 K: *a* = 12.781(5) Å, *b* = 10.073(4) Å, *c* = 17.227(Å), *V* = 2217-(1) Å³, orthorhombic space group *Pbcn*. 1829 unique observed reflections were used to refine 191 atomic parameters and gave a final *R* factor of 0.046. Data for the HS-2 crystal structure at 30 K: *a* = 13.121(3) Å, *b* = 9.954(3) Å, *c* = 17.163(4) Å, *V* = 2241(1) Å³, orthorhombic space group *Pbcn*. 1592 unique observed reflections were used to refine 191 atomic parameters and gave a final *R* factor of 0.060.
- (13) Magnetic susceptibility measurements were carried out using a MPMS-55 Quantum Design SQUID magnetometer.
- (14) Guionneau, P. et al. *C. R. Acad. Sci., Ser II: Chim.* **2001**, *161*.
- (15) (a) Kusz, J.; Spiering, H.; Gütllich, P. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 201. (b) Kusz, J.; Spiering, H.; Gütllich, P. *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 229.
- (16) The shortest S···C intermolecular distance and the three shortest C···C intermolecular distances (Å) are respectively: 3.353 (1), 3.502 (1), 3.537 (1), and 3.546 (1) in LS at 30 K; 3.266 (1), 3.368 (1), 3.543 (1), and 3.546 (1) in HS-2 at 30 K; 3.357 (1), 3.530 (1), 3.617 (1), and 3.580(1) in HS-1 at 293 K.
- (17) SAINT, Version 5.0; Bruker Analytical X-ray Instruments: Madison, WI, 1998.
- (18) Sheldrick, G. M. *Programs for Crystal Structure Analysis*, release 97-2; University of Göttingen: Germany, 1998.

JA016980K

Light-induced excited spin-state trapping of Fe²⁺ observed by electron paramagnetic resonance of Mn²⁺

H. Daubric, R. Berger, and J. Kliava*

*Centre de Physique Moléculaire Optique & Hertzienne, UMR Université Bordeaux I-CNRS 5798,
33405 Talence Cedex, France*

G. Chastanet, O. Nguyen, and J.-F. Létard

*Groupe des Sciences Moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR CNRS 9048,
33608 Pessac Cedex, France*

(Received 11 February 2002; published 19 August 2002)

We report an observation of the light-induced excited spin state trapping effect of Fe²⁺ ions using the electron paramagnetic resonance (EPR) technique. The experiment was carried out with a Mn²⁺-containing molecular crystal of *cis*-bis(thiocyanato)-bis[(*N*-2'-pyridylmethylene)-4-(aminobiphenyl)]-iron(II) phase I. First, the photomagnetic properties of the compound were investigated in order to determine the experimental conditions for a complete low-to-high-spin photoconversion of the Fe²⁺ ions. The photoinduced high-spin fraction and the light-induced thermal Hysteresis studies under light irradiation at 830 nm show that a complete spin photoconversion occurs in the temperature range below 40 K. The Mn²⁺ EPR spectra recorded at these temperatures clearly show two different patterns corresponding to the low-spin state of Fe²⁺ (without light irradiation) and to the metastable high-spin state of this ion (under light irradiation), confirming the complete spin photoconversion. The values of the zero-field splitting parameter *D* for Mn²⁺ in the low-temperature light-induced high-spin structure are determined by computer simulations of the EPR spectra. These values corroborate the temperature dependence of *D* obtained using the superposition model for the high-spin state of the compound above the thermal hysteresis loop.

DOI: 10.1103/PhysRevB.66.054423

PACS number(s): 76.30.Fc, 78.20.Ls, 75.20.Ck

I. INTRODUCTION

The spin conversion phenomenon experienced by transition-metal ions with *d*⁴–*d*⁷ configurations in octahedral ligand fields was discovered by Cambi and Cagnasso¹ for an iron (III)-*N,N*-dialkyldithiocarbamate complex. Most of the spin conversion studies have been carried out on iron (II) molecular materials,^{2,3} mainly because of their possible applications in molecular electronic devices. The spin conversion of the Fe²⁺ ion corresponds to a change of its electronic state from the “normal” paramagnetic high-spin state (HS, *S*=2) to the diamagnetic low-spin state (LS, *S*=0), and can be induced by an external perturbation such as temperature, pressure or light irradiation.⁴ The later transformation, called light-induced excited spin state trapping (LIESST), first observed by Decurtins and co-workers,^{5,6} is particularly promising for information storage. Indeed, as this phenomenon occurs on a molecular scale, one bit of information per molecule can be processed. Using two different light excitation wavelengths, data can be recorded by the LIESST effect and deleted by the reverse-LIESST effect.⁷ Besides, in the absence of a crystallographic phase transition, the LS↔HS transformation occurs without fatigue. Actually, possible technical applications of the LIESST effect are limited, because the optical information can be stored with a sufficiently long lifetime only at low temperatures (typically, below *circa* 50 K). Various synthesis methods, technical characterizations and theoretical considerations are currently employed to identify the parameters which produce a shift of the limiting LIESST temperature towards the domain of potential applications.^{8,9}

Among all experimental techniques (optical, magnetic, Mössbauer effect, etc.) used to study the spin transition and, in particular, the LIESST phenomenon, electron paramagnetic resonance (EPR) is of particular interest, owing to its sensitivity to both the magnetic state of the spin-changing ion and the crystalline structure of the compound. Meanwhile, the Fe²⁺ ion is “EPR-silent” not only in the diamagnetic LS state, but, in most cases of interest, also in the paramagnetic HS state, because of very short spin-lattice relaxation times and/or very large zero-field splitting. Fortunately, the thermal spin transition can be monitored by EPR in an *indirect* way by doping the compound with foreign paramagnetic ions—spin probes.^{10–20} The advantage of the indirect EPR spectroscopy is to provide data not on (more or less trivial) *short-range* transformations in the close environment of the spin-changing ion but rather on concomitant *long-range* transformations involving the whole structure, and, consequently, on the cooperativity between structural units. Such data are particularly interesting, because the cooperativity is a *sine qua non* condition for the existence of a hysteresis loop, required for most technical applications. The Mn²⁺ (*3d*⁵ configuration) ion is certainly the most appropriate paramagnetic probe for such studies, since its EPR spectra, exhibiting both zero-field splitting and hyperfine splitting, yield more data in comparison with other foreign paramagnetic ions. Besides, in the ⁶S_{5/2} ground state of Mn²⁺, no local structure distortion occurs, in contrast to the case, e.g., of the Jahn-Teller Cu²⁺ ion.¹⁶

To our knowledge, up to now only one (unsuccessful) attempt to observe the LIESST effect using the EPR has been

reported. That is, in Mn^{2+} -containing spin transition compounds $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ [$\text{bpp} = 2,6$ -bis(pyrazol-3-yl)pyridine] under a laser irradiation below the thermal spin transition region, Sung and McGarvey¹⁷ observed a color change characteristic of the $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ conversion of Fe^{2+} ions but no change in the Mn^{2+} EPR spectrum. Consequently, these authors have inferred that, in contrast to the thermally induced spin transition, the low temperature light-induced $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ change produces no concomitant transformation in the crystal structure. It should be noted, however, that in this study the light irradiation was done outside the microwave cavity of EPR spectrometer, therefore, one cannot be sure that the $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ back conversion did not occur before recording the spectra. An EPR experiment with *in situ* light irradiation would certainly be more conclusive.

The present work deals with the *cis*-bis(thiocyanato)-bis[(*N*-2'-pyridylmethylene)-4-(aminobiphenyl)]-iron(II), $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ molecular compound, a member of the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ (*L* is a ligand) family.^{21–24} This family is known for exhibiting very different types of magnetic behavior, from incomplete and gradual to complete and more or less abrupt spin transition with or without hysteresis. Among such compounds, the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I (Ref. 21) is particularly interesting, as far as it exhibits an extremely abrupt spin transition, occurring within 1–2 K, with a narrow hysteresis.

The crystal structure of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I has been determined by X-ray diffraction at 298 K (HS state) and 140 K (LS state).^{21,24} In both spin states, this compound crystallizes in the *Pccn* space group and its molecular packing can be described as sheets of molecules parallel to the *ac* plane. The Fe^{2+} ions lay on a two-fold axis and are surrounded by three pairs of nitrogen atoms belonging, respectively, the first one to a NCS^- group in a *cis* position and the two remaining ones to the *PM-BiA* ligand. The $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ transition results in a shortening of the Fe-N bond lengths and a more regular FeN_6 core, all N-Fe-N angles converging to 90° in the LS state.

Preliminary EPR data on the temperature-induced spin transition have shown that in this compound (in the powder form) naturally doped with Mn^{2+} ions the apparent intensity of the X-band EPR spectra is much greater in the LS state than in the HS state of Fe^{2+} ions (due to a less important angular spread of resonance fields).^{19,20} So it is clear that, in order to be observable by EPR, the light-induced $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ transition must be nearly complete. Meanwhile, the recently discovered light-induced thermal hysteresis (LITH) effect in cooperative spin-conversion compounds may limit the efficiency of the $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ photoconversion for a bulk sample.²¹

In this paper the photomagnetic properties of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I are first examined with the aim to determine the experimental conditions for a complete $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ photoconversion. Then, a LIESST experiment monitored by the Mn^{2+} EPR spectroscopy with an *in situ* light irradiation is described and discussed.

II. EXPERIMENT

Magnetic susceptibility measurements were carried with: (i) a Manics DSM-8 fully automatized Faraday-type magne-

tometer equipped with a DN-170 Oxford Instruments continuous-flow cryostat and a BE 15f Bruker electromagnet operating at *circa* 0.8 T and in the 80–300-K temperature range; and (ii) a MPMS-55 Quantum Design SQUID (superconducting quantum interferences device) magnetometer operating at *circa* 2 T in the 2–300-K temperature range. Data were corrected for the magnetization of the sample holder and for diamagnetic contributions. The LIESST experiments were carried out with the SQUID magnetometer coupled to an optical fiber diode laser (the excitation wavelength $\lambda_{\text{exc}} = 830 \pm 15$ nm) or a Kr^+ laser operating on single-line (532 nm) or multiline modes (647.7–676.4 nm). In order to obtain a complete spin conversion, a very thin layer of the compound was used in these experiments. Its weight was determined by comparing its thermal spin transition curve with that recorded with an accurately weighed bulk sample of the same compound. In order to prevent the sample heating, the laser power at the sample surface was limited to *circa* 5 mW/cm^2 . Note that a local rise of the sample temperature would tend to decrease the magnetic response and, consequently, a jump of the signal would be detected when switching the light off, which has not been the case.

The X-band ($\nu \approx 9.3$ GHz) EPR spectra in the 10–177-K range were recorded with a Bruker EMX spectrometer provided with an ER4112HV variable temperature unit. The Q-band ($\nu \approx 34.8$ GHz) EPR spectra were recorded in the 114–293-K range with a Bruker ESP300 spectrometer supplied with an ER4121VT digital temperature control unit. The X-band EPR-monitored LIESST experiments were also carried out on a thin layer of the compound. The sample was deposited in a silica tube of a diameter of 4 mm connected to a T which allowed both a vacuum pumping and an *in situ* irradiation generated by an optical fiber coupled to a laser diode. The optical fiber was adjusted outside the EPR cavity in order to avoid producing a spurious resonance. The signal-to-noise ratio was improved by accumulating the EPR spectra of Mn^{2+} in the light-induced HS structure over 20 magnetic field sweeps.

III. PHOTOMAGNETIC PROPERTIES

Preliminary data on the photomagnetic properties of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I were obtained by irradiating the sample at 10 K with 532- or 647–676.4-nm wavelength light.²¹ The limiting values of $\chi_M T$ (χ_M stands for the molar magnetic susceptibility and *T* for the temperature) reached under irradiation indicated an incomplete photoconversion of *circa* 20%. Recently it has been observed that light irradiation at 830 nm induces a complete $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ conversion. This has been attributed to the presence of a metal-to-ligand charge-transfer absorption band around 640 nm, hindering the light penetration in the bulk of the sample if the irradiation occurs in the visible spectral range.²⁵

Figure 1 illustrates the magnetic and photomagnetic properties of the compound in a broad temperature range. The temperature-induced spin transition, shown in the high-temperature part, occurs with the characteristic temperatures (corresponding to equal amounts of HS and LS Fe^{2+} ions) $T_{1/2\downarrow} = 168$ K in the cooling mode and $T_{1/2\uparrow} = 173$ K in the

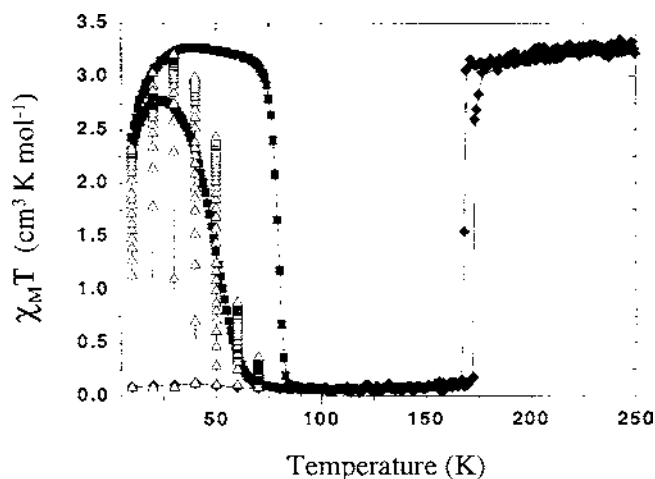


FIG. 1. Temperature dependence of the $\chi_M T$ product for powder sample of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I. The different symbols show data obtained: (\blacklozenge) in the cooling and warming modes without irradiation (the thermally-induced spin transition with hysteresis), (\triangle) with light irradiation at a fixed temperature, and (\blacksquare) in the cooling and warming modes (0.3 K min^{-1}) after the light irradiation was applied for one hour, then turned off (the light-induced thermal hysteresis).

warming mode. The low-temperature part shows the photomagnetic response recorded at 830 nm in both the cooling and warming modes. The sample is first cooled down to 10 K without irradiation, so that a complete thermally induced HS \rightarrow LS conversion of Fe^{2+} ions occurs. Next the sample is irradiated, and a rapid increase of the magnetic response is observed, confirming the LS \rightarrow HS photoconversion. When the photostationary response is reached (usually after 1 h of irradiation), the sample is slowly (0.3 K/min) warmed up to 100 K and then cooled back to 10 K at the same rate. The LITH effect is clearly detected in this experience; the shape of the LITH curve in the cooling mode suggests that a complete photoinduced LS \rightarrow HS conversion is reached only below 20 K. The LITH effect was also observed by Desaix *et al.*²⁶ in a $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound, and has been attributed to a competition between the constant photoexcitation and the self-accelerated thermal relaxation process. The shape of the LITH curve is strongly dependent on the irradiation procedure and particularly on the cooling rate. Figure 1 also shows irradiation experiments performed at 70, 60, 50, 40, 30, and 20 K. At a given temperature, the sample (initially in the LS state) is light irradiated until the saturation of the photomagnetic response. Between two consecutive measurement temperatures the sample is maintained for 5 min at 100 K in the dark in order to eliminate the photoinduced HS ion fraction. One can see that a complete photoinduced LS \rightarrow HS conversion is reached for temperatures below *circa* 40 K.

IV. EPR DATA ON THE THERMALLY INDUCED TRANSITION

The previous EPR experiments have shown that the powder $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I compound was natu-

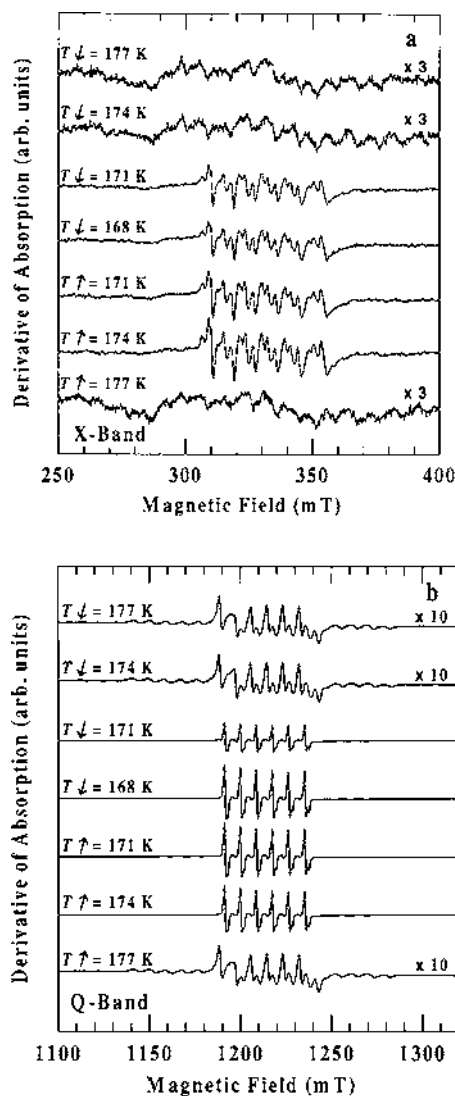


FIG. 2. Transformation of the X-band (a) and Q-band (b) EPR spectra of Mn^{2+} -containing spin transition compound $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I in powder form. The temperature in the cooling ($T \downarrow$) and warming ($T \uparrow$) modes are shown alongside the curves.

rally doped with 0.1% Mn/Fe .^{19,20} Figure 2 illustrates EPR spectra series for the two microwave bands obtained in scanning the temperature range of the spin transition. The spectra only slightly change in cooling down from room temperature to the thermally induced spin transition temperature, then a striking change occurs in the range 174–171 K. At lower temperatures the spectra remain almost temperature-independent. In the warming mode the spectra gradually change from 20 to 174 K, then a marked transformation takes place between 174 and 177 K. Note the two quite different Mn^{2+} spectra patterns, corresponding to the HS and LS structures, observed at the same temperature in the warming and cooling modes. One can see that the thermal hysteresis is at least as clearly observed in the EPR spectra as in the magnetic susceptibility curve (cf. with the right part of Fig. 1).

The EPR spectra can be well described by the orthorhom-

bic spin Hamiltonian including only quadratic zero-field splitting (ZFS) terms, defined within the usual convention that $0 \leq \eta = 3E/D \leq 1$, and the hyperfine (HF) term

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{B}\cdot\mathbf{S} + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + E(S_x^2 - S_y^2) + \mathbf{A}\mathbf{S}\cdot\mathbf{I} \quad (1)$$

where $S = \frac{5}{2}$ and $I = \frac{5}{2}$, and all symbols have their usual meaning. In the Q -band spectra and in the X -band spectra corresponding to the LS state of Fe^{2+} the conditions $|D|, |E|, |A| \ll g\beta B$ hold with a good precision. A quantitative characterization of the EPR spectra transformations throughout the whole temperature range studied, including the spin transition region, has been obtained by numerical simulations using two different laboratory-developed computer simulation codes. The first one is based on Bir's version of the perturbation theory,^{27,28} and allows taking into account all allowed ZFS components ($M \leftrightarrow M \pm 1$) and both allowed ($\Delta m = 0$) and forbidden ($\Delta m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5$) HF components with their corresponding intensities. (The latter components arise because, for comparable absolute values of ZFS and HF parameters, the selection rules governing the intensities of various HF transitions are broken down.^{18,27,28}) However, the perturbation theory code could not be used to simulate X -band Mn^{2+} spectra in the HS compound, because of too high D parameter values in comparison with the X -band microwave quantum. So we have worked out a second simulation code, based on exact diagonalization of the spin Hamiltonian [Eq. (1)] matrix with no HF term; the latter one has been treated as a perturbation. This code is much more time consuming, so, for comparable computing times, it generates much more noisy spectra. Besides, the spectral features of the X -band HS-structure Mn^{2+} spectra, in contrast with the corresponding Q -band spectra, [cf. Figs. 2(a) and 2(b),] are rather poorly resolved because of a superposition of various ZFS components. On the other hand, owing to this superposition, the computer-generated spectra are particularly sensitive to the choice of the ZFS parameters. Indeed, in computer simulating the X -band HS-structure Mn^{2+} spectra with the exact diagonalization code, the best-fit parameters could be reliably deduced from the match of the main spectral feature positions.

The EPR spectra have been computer simulated according to the following expression:²⁸

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(B) = & \sum_{M=-S+1}^S \sum_{m=-I}^I \sum_{\substack{\Delta m=0 \\ |m+\Delta m| \leq I}}^5 \\ & \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi W_{M,m,\Delta m} \left| \frac{dB_{M,m,\Delta m}}{d\nu} \right| \\ & \times F[B - B_{M,m,\Delta m}, \Delta B_{pp}] \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (2) \end{aligned}$$

where $W_{M,m,\Delta m}(D, E, \vartheta, \varphi)$ are the intensities of the corresponding transitions averaged over all directions of the microwave magnetic field and F is the line shape with a peak-to-peak linewidth ΔB_{pp} including broadening due to spin-lattice and spin-spin interactions as well as to static disorder,

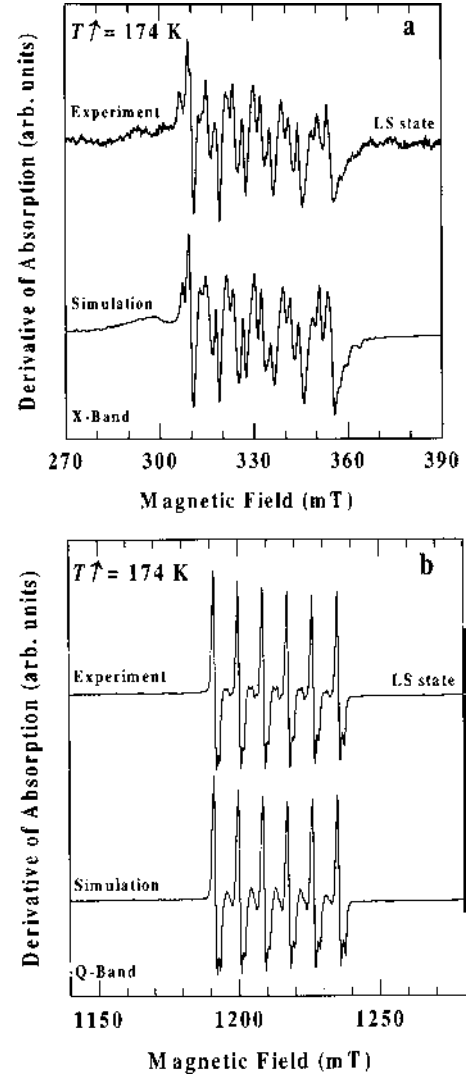


FIG. 3. Computer fits to the EPR spectra of Mn^{2+} -containing $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I at 174 K in the warming mode (the LS state of Fe^{2+}) performed with the perturbation theory code in the X band (a) and the Q band (b). The simulation parameters are the same for the two bands, viz., $g = 2.000$, $D = 162 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $E = 53 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A = -82 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and $\Delta B_{pp} = 0.25 \text{ mT}$.

ϑ and φ are the polar and azimuthal angles of the static magnetic field \mathbf{B} with respect to the axes of the spin Hamiltonian (1), $B_{M,m,\Delta m}(D, E, \vartheta, \varphi)$ are the resonance magnetic fields, and ν is the microwave frequency.

Figure 3 shows simulations of the Mn^{2+} EPR spectrum at 174 K in the warming mode (LS state of Fe^{2+}) using the perturbation theory code. Note that the same set of the simulation parameters has been used in both the X and Q bands. The close fits of the experimental EPR spectra obtained with spin Hamiltonian (1) justify the neglect of all other spin Hamiltonian terms, such as the quartic ZFS terms, as well as the nuclear Zeeman and nuclear quadrupole terms. Figure 4 shows the simulation results of the Mn^{2+} EPR spectrum in the HS state of Fe^{2+} : at 174 K in the cooling mode [(a) and (b)] and at room temperature (c). In the Q -band [(b) and (c)] very convincing fits are obtained. In the X -band spectrum (a), in spite of relatively high noise level in both the experimen-

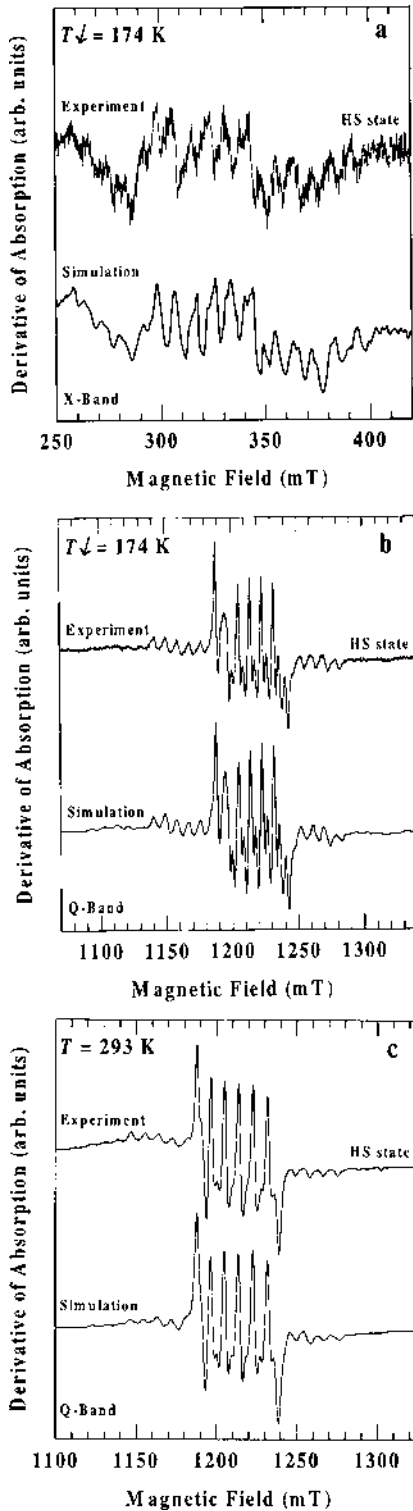


FIG. 4. Computer fits to the EPR spectrum of Mn^{2+} -containing $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I in the HS state of Fe^{2+} : (a) At 174 K in the cooling mode in the X band (with the exact diagonalization code $D=420 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $E=17 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and $\Delta B_{\text{pp}}=1.0 \text{ mT}$). (b) In the same conditions in the Q band (with the perturbation theory code and the same simulation parameters). (c) At room temperature in the Q band (with the perturbation theory code $D=310 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $E=31 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and $\Delta B_{\text{pp}}=1.1 \text{ mT}$). In all cases, $g=2.000$ and $A=-82 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

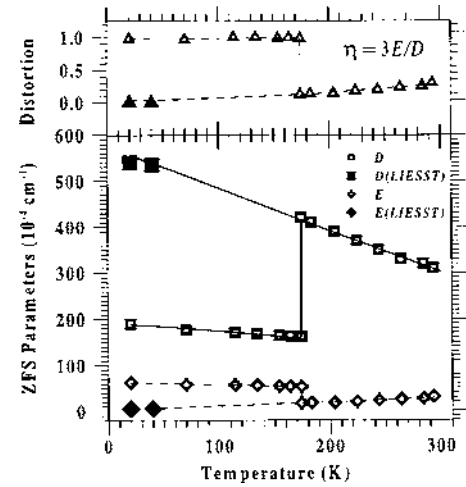


FIG. 5. Temperature dependence of the ZFS parameters for Mn^{2+} ions (symbols) in the two spin states of Fe^{2+} determined by computer simulations of the EPR spectra. The unfilled and filled symbols correspond, respectively, to the thermally induced spin transition and to the light-induced excited spin state of Fe^{2+} . The full lines are computer fits to the temperature dependence of the axial parameter D described by Eq. (3). The dashed lines are guides for the eyes.

tal and computer-generated spectra (the exact diagonalization code has been used here), the main features are satisfactorily reproduced with the same set of simulation parameters as in the Q-band spectrum at the same temperature (b).

The g factor and the HF constant A have been found isotropic with a good accuracy, $g=2.000 \pm 0.003$ and $A=(-82 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. These two values are not appreciably modified in the course of the spin transition; in contrast, quite significant changes occur in the ZFS parameters D and E . The temperature dependence of these parameters, as well as of the rhombic-to-axial parameter ratio $\eta = 3E/D$, deduced from the computer simulations of the EPR spectra, are shown in Fig. 5. It follows that in the HS structure a quasiaxial symmetry is “seen” by the Mn^{2+} ion ($\eta \ll 1$). On the other hand, in the LS structure the Mn^{2+} sites are subject to the maximal degree of rhombic distortion ($\eta \approx 1$).

The intrinsic linewidth ΔB_{pp} is another essential EPR spectra characteristic significantly modified in the course of the LS \rightarrow HS transition. Indeed, we have observed the increase of ΔB_{pp} from 0.2 mT in the LS state to 1 mT in the HS state due to the advent of magnetic interactions between Mn^{2+} and paramagnetic HS Fe^{2+} ions²⁰ [cf. the legends of Figs. 3 and 4 and of Figs. 7(a) and 7(b), *vide infra*].

Assuming that the Mn^{2+} paramagnetic probe substitutes for the Fe^{2+} ions, the temperature dependence of the axial ZFS parameter D can be obtained with the Newman superposition model²⁹ amended for contributions of thermal expansion of the crystal lattice and lattice vibrations.^{30,31} We have fitted the $D(T)$ dependence, as obtained from the computer simulations, by the following expression:

$$D(T) = \frac{1}{2} \bar{b}_2(r_0) \sum_{i=1}^6 \left[\frac{r_0}{r_i(T)} \right]^{t_2} (3 \cos^2 \vartheta_i - 1) + D_{\nu 0} \coth \frac{\Theta}{2T}. \quad (3)$$

The first term on the right-hand side of Eq. (3) is the standard superposition-model expression with $\bar{b}_2(r_0)$ an intrinsic parameter, $r_0=2.101 \text{ \AA}$ a reference metal-ligand distance, $r_i(T)$ and ϑ_i the spherical coordinates of the i th ligand, and t_2 a power-law exponent. The second term accounts for the contribution of the lattice vibrations,^{20,30,31} with $D_{\nu 0}$ proportional to the fundamental phonon frequency at $T=0 \text{ K}$, and Θ the Debye temperature. We assume that in a given spin state the local structure is temperature-independent with respect to the unit cell system, and we allow for a linear thermal expansion of the bond lengths between the metal ion and the j th ligand in proportion to the temperature expansion of the unit cell parameters.²⁰ The Debye temperature values in the LS and HS states are chosen as $\Theta_{\text{LS}}=150 \text{ K}$ and $\Theta_{\text{HS}}=130 \text{ K}$, in accordance with those calculated by Boukheddaden and Varret for a similar compound $\text{Fe(py)}_2\text{bipym}(\text{NCS})_2$.³² With these assumptions, the best fit to the experimental $D(T)$ dependence is obtained for $D_{\nu 0} = -10 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\bar{b}_2(r_0) = -120 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $t_2 = 4$, $D_{\nu 0} = -20 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\bar{b}_2(r_0) = -220 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and $t_2 = 8$, respectively for the LS and HS states, as shown with full lines in Fig. 5. [These $D_{\nu 0}$ and $\bar{b}_2(r_0)$ values are somewhat different with respect to the previously quoted ones²⁰ because of the use of two distinct Debye temperatures for the two spin states.]

The reduction of the power law exponent t_2 in the LS state in comparison with the HS state is consistent with the decrease of the Fe-N bond lengths in the HS to LS transition. As far as the true metal-to-ligand distances are concerned, we note that in the sixfold coordination the ionic radius of the substituting spin probe Mn^{2+} , $R_{\text{Mn}^{2+}}=0.97 \text{ \AA}$, is considerably different from those of the replaced Fe^{2+} ion in both the LS state, $R_{\text{Fe}_{\text{LS}}^{2+}}=0.75 \text{ \AA}$ and the HS state, $R_{\text{Fe}_{\text{HS}}^{2+}}=0.92 \text{ \AA}$.³³ Therefore, the arrangement of the ligands of Mn^{2+} can be somewhat different from that of the Fe^{2+} ions. In particular, the change of the metal-to-ligand distances at the spin conversion temperature is certainly less pronounced for Mn^{2+} , since this ion does not undergo any transition at this temperature. Thus the Mn^{2+} ion is more tightly fitted to the less roomy LS Fe^{2+} sites than to the HS Fe^{2+} sites. One can conclude that the spin transition of Fe^{2+} induces considerable modifications not only in its own close environment but also in the whole crystal structure.

V. LIESST EFFECT OBSERVED BY EPR

The above findings show that the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I compound is a good candidate for a LIESST study using EPR spectroscopy. The experiment is carried out in the temperature range where the complete photoinduced LS \rightarrow HS conversion has been reached, see Sec. III. The sample is first cooled down to a temperature well below the thermally induced spin transition region, *viz.*, 40, 30, 20, and 10 K. In the absence of light irradiation, the X-band EPR spectra recorded at these temperatures are characteristic of the LS compound structure [cf. Figs. 6(a) and 2(a)]. Next the sample is light irradiated at each above-mentioned temperature during *circa* 1 h. The EPR spectra

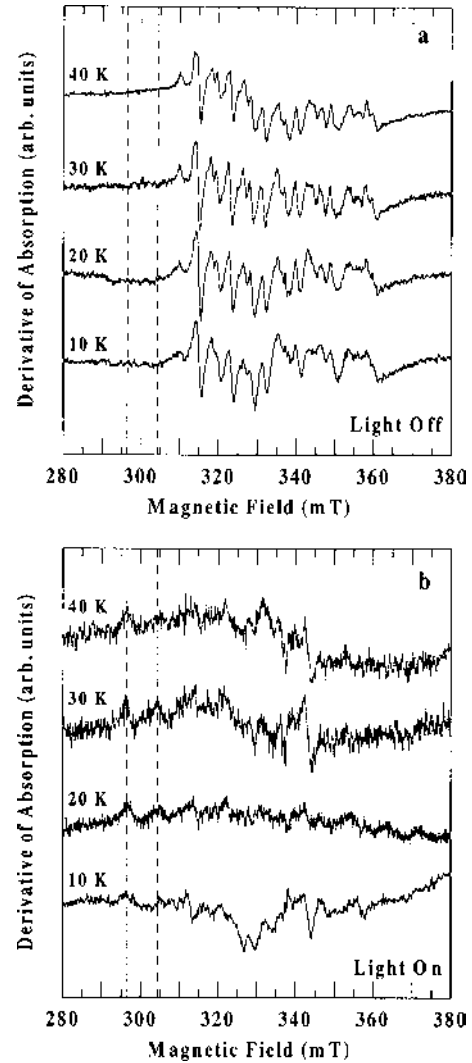


FIG. 6. Experimental X-band EPR spectra of Mn^{2+} -containing $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I at the temperatures shown along side the curves: (a) after cooling down from room temperature without light irradiation; (b) after one hour of light irradiation.

measured just after the irradiation [Fig. 6(b)], show a dramatic change, their shape clearly corresponding to the HS structure. Between two successive low-temperature recordings the sample is warmed up to 100 K and the EPR spectra, recorded after cooling down again, recover the shape observed before the light irradiation. The reversibility of this spectra transformation provides one more proof of the fact that the EPR spectra recorded after light irradiation correspond to the HS structure.

In order to obtain a quantitative characterization of the light-induced X-band EPR spectra, they have been computer simulated. Figure 7 compares the simulation results of the experimental spectra recorded at 20 K without light irradiation [a LS state of Fe^{2+} (a)] and under light irradiation [a HS state of Fe^{2+} (b)]. Note a considerable (*circa* five times) increase of the intrinsic linewidth with respect to the spectrum corresponding to the LS state of Fe^{2+} . The relatively weak signal-to-noise ratio in the experimental Mn^{2+} EPR spectrum in the HS structure is due to the small amount of

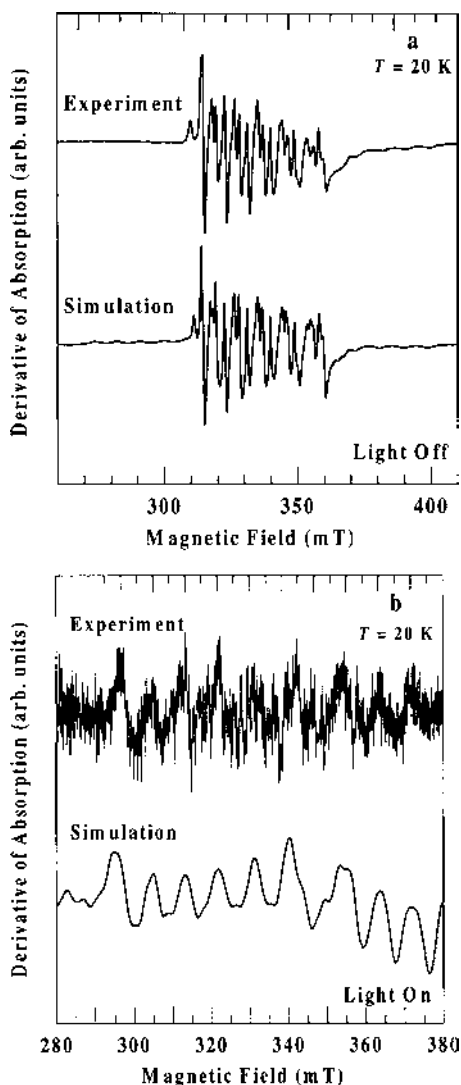


FIG. 7. Computer fits to the X-band EPR spectrum of Mn^{2+} -containing $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I at 20 K: (a) Without light irradiation (the LS state of Fe^{2+}), the simulation parameters (obtained with the perturbation theory code) are $D = 190 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $E = 63 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and $\Delta B_{\text{pp}} = 0.25 \text{ mT}$. (b) Under light irradiation (the HS state of Fe^{2+}), the simulation parameters (obtained with the exact diagonalization code) are $D = 540 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $E = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, and $\Delta B_{\text{pp}} = 1.25 \text{ mT}$. In both cases, $g = 2.000$ and $A = -82 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

the compound used in the experiment in order to obtain a complete light-induced spin conversion. Nevertheless, similarly to the case of high-temperature X-band Mn^{2+} spectrum in the HS structure [see Fig. 4(a)], all the main features in the

experimental spectra are satisfactorily reproduced.

Finally, the ZFS parameters for Mn^{2+} ions in the HS structure, obtained in the EPR-monitored LIESST study under light irradiation, have been adjoined to Fig. 5 (filled symbols). Note that these data fit perfectly well the superposition-model predicted $D(T)$ dependence.

VI. CONCLUSION

This study reports the EPR observation of the LIESST effect. The photomagnetic properties of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I (naturally doped with Mn^{2+}) were investigated in order to determine the experimental conditions for a complete LS \rightarrow HS photoconversion of the Fe^{2+} ions. The LITH curve was recorded and the photoinduced HS fraction was followed in the 10–70 K temperature range. A complete photoconversion was obtained below 40 K with light irradiation at 830 nm. The EPR spectra recorded between 10 and 40 K without and with light irradiation unambiguously show a complete LS \rightarrow HS photoconversion, in agreement with the photomagnetic study. The EPR spectra of the Mn^{2+} ions in the metastable low-temperature photoinduced HS structure were analyzed by computer simulations. The values of the ZFS parameter D in this structure match the $D(T)$ dependence predicted by the superposition model for the corresponding high-temperature HS structure.

The EPR study of the thermal spin transition shows the possibility of separately supervising the magnetic (spin-state) conversion and the related structural change by simultaneously monitoring the intrinsic linewidth and the spin Hamiltonian parameters. It would be interesting to carry out such a study on a spin-changing compound with a slow rate of the LS \rightarrow HS structural transformation. In this case, a light irradiation at temperatures below the spin transition range would produce the HS state of a spin-changing ion in a LS crystalline structure. Thus, by recording time-resolved EPR spectra during light irradiation in the LIESST effect conditions, one could separately supervise the kinetics of the interrelated magnetic and structural transitions involved in this phenomenon.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to G. Villeneuve, Centre de Recherche Appliquée à l'Archéologie de Bordeaux, Université Bordeaux III, for assistance in carrying out the Q-band recordings, and to A. Bousseksou, Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse, for helpful discussions.

*Corresponding author. Email address: jkliava@cribx1.u-bordeaux.fr

¹L. Cambi and A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend.* **13**, 809 (1931).

²P. Gülich, A. Hauser, and H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 2024 (1994).

³O. Kahn, *Molecular Magnetism* (VCH, New York, 1993).

⁴O. Kahn and C. J. Martinez, *Science* **279**, 44 (1988).

⁵S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **105**, 1 (1984).

⁶S. Decurtins, P. Gülich, P. Hasselbach, A. Hauser, and H. Spiering, *Inorg. Chem.* **24**, 2174 (1985).

⁷A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 543 (1986).

⁸J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastenet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real, and O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 115 (1999).

⁹S. Marcén, L. Lecren, L. Capes, H. A. Goodwin, and J.-F. Létard,

- Chem. Phys. Lett. **358**, 87 (2002).
- ¹⁰G. R. Hall and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **15**, 607 (1976).
- ¹¹P. S. Rao, A. Reuveni, B. R. McGarvey, P. Ganguli, and P. Gülich, *Inorg. Chem.* **20**, 204 (1981).
- ¹²A. Ozarowski and B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **28**, 2262 (1989).
- ¹³P. E. Daon and B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **29**, 874 (1990).
- ¹⁴A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, and J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **30**, 3167 (1991).
- ¹⁵Y. Servant, C. Cantin, O. Kahn, and J. Kliava, in *Modern Applications of EPR/ESR* (Springer, Singapore, 1997), p. 346.
- ¹⁶C. Cantin, H. Daubric, J. Kliava, and O. Kahn, *Solid State Commun.* **108**, 17 (1998).
- ¹⁷R. C. W. Sung and B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **38**, 3644 (1999).
- ¹⁸H. Daubric, C. Cantin, C. Thomas, J. Kliava, J.-F. Létard, and O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **244**, 75 (1999).
- ¹⁹J.-F. Létard, H. Daubric, C. Cantin, Y. A. Bouhedja, J. Kliava, O. Nguyen, and O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **335**, 1207 (1999).
- ²⁰H. Daubric, J. Kliava, P. Guionneau, D. Chasseau, J.-F. Létard, and O. Kahn, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 5481 (2000).
- ²¹J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, and O. Kahn, *Inorg. Chem.* **37**, 4432 (1998).
- ²²J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, and O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10 861 (1997).
- ²³P. Guionneau, J.-F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, and O. Kahn, *J. Mater. Chem.* **9**, 985 (1999).
- ²⁴V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.-F. Létard, Y. A. Bouhedja, and O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 545 (1998).
- ²⁵S. Montant, G. Chastanet, E. Freysz, and J.-F. Létard (unpublished).
- ²⁶A. Desaix, O. Roubeau, J. Jętic, J. G. Haasnaoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Nogues, and F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **6**, 183 (1998).
- ²⁷G. L. Bir, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **5**, 2236 (1963) [*Sov. Phys. Solid State* **5**, 1628 (1964)].
- ²⁸J. Kliava, *Phys. Status Solidi B* **134**, 411 (1986).
- ²⁹D. J. Newman, *Adv. Phys.* **21**, 197 (1971).
- ³⁰A. Leclerc and A. Manoogian, *J. Chem. Phys.* **63**, 4456 (1975).
- ³¹R. J. Gleason, J. L. Boldú, E. Cabrera, C. Quintanar, and P. E. Muñoz, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1507 (1997).
- ³²K. Boukheddaden and F. Varret, *Hyperfine Interact.* **72**, 349 (1992).
- ³³R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).

Photomagnétisme de matériaux à transition de spin

Ce travail présente l'étude des propriétés photomagnétiques de composés à transition de spin du Fe(II) en fonction de la nucléarité des complexes et des interactions élastiques intermoléculaires (coopérativité).

L'examen attentif d'édifices mononucléaires a permis de discuter les notions de coopérativité et de stabilité de l'état photo-induit. Diverses études expérimentales et théoriques du T(LIESST) et du domaine de bistabilité photo-induite (LITH) ont été réalisées et les effets non-linéaires de photo-excitation et de relaxation ont été mis en avant. L'étude de systèmes dinucléaires présentant un couplage antiferromagnétique intramoléculaire a montré l'existence de comportements photomagnétiques originaux. Enfin, diverses stratégies de synthèse d'édifices trinucéaires ont été proposées et les premières caractérisations photomagnétiques sont très encourageantes.

Mots clés : Photomagnétisme, transition de spin, électronique moléculaire, bistabilité, coopérativité

Photomagnetism of spin-crossover materials

This work presents a photomagnetic study of iron(II) spin-crossover compounds depending on the complexes nuclearity and the intermolecular elastic interaction (cooperativity).

A careful examination of mononuclear species has allowed to discuss the concepts of cooperativity and light-induced state stability. Various experimental and theoretical studies on the T(LIESST) and the light-induced bistability (LITH) have been conducted and non-linear effects of photo-excitation and relaxation have been underlined. The study of binuclear systems exhibiting intramolecular antiferromagnetic coupling has led to original photomagnetic behaviours. Finally, various strategies to synthesize trinuclear building blocks have been advanced and the first photomagnetic characterisation are cheering.

Keywords : Photomagnetism, spin crossover, molecular electronic, bistability, cooperativity