

N° d'ordre : 2385

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE  
DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Par **M. Hervé DAUBRIC**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR

SPECIALITE : LASERS ET MATIERE DENSE

---

ETUDE PAR R.P.E. DES TRANSITIONS DE SPIN DE L'ION  $\text{Fe}^{2+}$  DANS LES CRISTAUX  
POLYMERES ( $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{TRZ})_3](\text{NO}_3)_2$ ) ET MOLECULAIRES ( $[\text{Fe}(\text{PM-BLA})_2(\text{NCS})_2]$  ;  
 $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ )

---

Soutenue le 7 novembre 2001

Après avis de : MM. **D. Gatteschi** Professeur (Paris VI) Rapporteurs  
**A. Bousseksou** Chargé de recherche (Toulouse III)

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. <b>J. Rouch</b>	Professeur	Président
<b>R. Berger</b>	Professeur	Rapporteur
<b>D. Gatteschi</b>	Professeur (Paris VI)	Examineurs
<b>A. Bousseksou</b>	Chargé de recherche (Toulouse III)	
<b>C. Moonen</b>	Directeur de recherche (Bordeaux II)	
<b>D. Chasseau</b>	Professeur	
<b>J.-F. Létard</b>	Chargé de recherche	
<b>J. Kliava</b>	Professeur	



*Je dédie ces recherches à la mémoire du Professeur O. KAHN, Membre de L'Académie des Sciences, qui avait proposé l'étude par R.P.E. des complexes ferreux à transition de spin. Il a suivi avec beaucoup d'intérêt et d'enthousiasme la progression de mon travail. Je manifeste ici mon profond respect pour l'être humain et l'homme de Sciences qu'il a toujours été.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. KLIAVA qui a dirigé mes recherches avec beaucoup de compétence, de gentillesse, d'efficacité et un soutien de tous les instants. Qu'il soit remercié également pour la confiance qu'il m'a sans cesse témoignée. L'intérêt qu'il a porté à cette étude, les conseils qu'il m'a prodigués et les fructueuses discussions quotidiennes ont permis l'aboutissement de ce travail.*

*Monsieur le Professeur R. BERGER, responsable de l'équipe R.P.E. du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, a participé depuis le début à l'élaboration de ce travail et m'a toujours accordé son amicale attention durant mes recherches. Son dévouement, son amabilité et ses encouragements ont été pour moi du plus grand réconfort. Qu'il soit vivement remercié.*

*Je remercie Monsieur le Professeur A. DUCASSE, initialement Directeur du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir permis de mener à bien ces recherches.*

*Je tiens également à remercier Monsieur J.-C. RULLIERE, actuel Directeur du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, de m'avoir permis de poursuivre ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur D. GATTESCHI, Professeur à l'Université Paris VI, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce mémoire en qualité de rapporteur et de participer à mon jury de thèse ; qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Que Monsieur A. BOUSSEKSOU, Chargé de Recherche au CNRS à l'Université Toulouse III, soit remercié pour avoir accepté d'être rapporteur et membre du jury. Il a examiné avec attention mon manuscrit et a contribué grâce à ses compétences scientifiques à son amélioration. Je lui en suis profondément reconnaissant.*

*Monsieur le Professeur J. ROUCH, Responsable de la formation doctorale Lasers et Matière Dense, a accepté de juger ce travail et m'a fait l'honneur de présider le jury. Je le prie d'accepter mes sentiments respectueux.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur C. MOONEN, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université Bordeaux II qui m'a fait l'honneur d'examiner ce mémoire et de participer au jury.*

*Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur D. CHASSEAU pour avoir bien voulu juger mon travail et participer à mon jury de thèse. Je le remercie également d'avoir fourni toutes les données cristallographiques nécessaires à mes recherches.*

*Je tiens à manifester ma profonde reconnaissance à Monsieur J.-F. LETARD, Chargé de Recherche au CNRS dans le groupe des Sciences Moléculaires de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux pour l'accueil qu'il m'a toujours réservé et pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à mes recherches. Je le remercie vivement pour tous les composés qu'il a mis à ma disposition et pour toutes les mesures de susceptibilité et les nombreuses données dont il m'a gracieusement fait profiter. Je lui suis également reconnaissant d'avoir accepté d'être membre de mon jury.*

*Ce travail de recherche est le fruit d'une collaboration avec le groupe des Sciences Moléculaires de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Je tiens vivement à remercier tous les membres ou anciens membres de ce groupe, en particulier, N. DARO et O. NGUYEN, pour leur disponibilité et leur amabilité, Y. A. BOUHEDJA pour la synthèse de nombreux composés supramoléculaires dopés nécessaires à mes recherches, L. SOMMIER pour ses composés polymères et ses mesures optiques et enfin P. GUIONNEAU pour sa disponibilité, ses compétences et ce qu'il a apporté à l'aspect structural de ce travail.*

*J'exprime également ma profonde reconnaissance à Messieurs J.-M. BASSAT et E. MARQUESTAUT pour m'avoir fait profiter sans aucune réserve de l'utilisation du spectromètre de R.P.E. de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et pour m'avoir constamment soutenu dans mes recherches.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements chaleureux à Monsieur le Professeur G. VILLENEUVE, à V. BAIETTO et à M. DUTTINE, qui ont mis généreusement à ma disposition, pour l'intégralité des mesures en bande Q de mon travail, le spectromètre de R.P.E. du Centre de Recherche Appliquée à l'Archéologie de Bordeaux III, tout en me faisant profiter de leur connaissance, de leur expérience et de leur constante disponibilité.*

*Ma plus vive reconnaissance va également aux membres de l'équipe de R.P.E. du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne que je n'ai pas déjà cités et qui ont partagé les vicissitudes de ces années de thèse, à savoir Monsieur J.-C. BISSEY, Maître de Conférences, pour sa disponibilité et sa gentillesse et avec une mention spéciale pour Monsieur P. BEZIADÉ, Ingénieur, qui m'a apporté son soutien quotidien et ses compétences techniques et pour les anciens Doctorants C. CANTIN et N. FILLOLEAU pour l'aide qu'ils m'ont apportée de part leur expérience et leur convivialité.*

*Enfin, je remercie mes parents et toute ma famille pour son soutien affectif et moral, en particulier ma soeur Elise pour son aide permanente et ses bons petits plats fort appréciés quand je rentrais du laboratoire. Je remercie également tous mes amis, Jo, Toff, Jim, Lolotte, Isa, Philou, Modj, Youd, Seb Mytho, LN, David, Cristelle, Arnaud, Marion, Beber, Cathy, Marc-----, Cécile, Fab, Samia, Ptit Seb, Franck, Philo, Eric, Karine, Léo, Sylvie et tant d'autres qui m'ont encouragé tous à leur façon, Manu et Alex mes sympathiques voisins de bureau ainsi que tous mes collègues de l'ABS.*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	1
<b>CHAPITRE 1 : TRANSITIONS DE SPIN THERMO-INDUITES ET R.P.E. ....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. GENERALITES .....</b>	<b>7</b>
1.1.1. Les différentes techniques expérimentales .....	7
1.1.2. Les différents types de transition de spin .....	8
<b>1.2. APPROCHES THEORIQUES .....</b>	<b>11</b>
1.2.1. Approches microscopiques.....	11
1.2.2. Approches thermodynamiques .....	15
1.2.3. Modèles thermodynamiques.....	19
<b>1.3. ETUDES DES TRANSITIONS DE SPIN PAR R.P.E.....</b>	<b>23</b>
1.3.1. Etude directe par R.P.E. ....	23
1.3.1.1. Les composés de $Fe^{3+}$ ( $3d^5$ ).....	24
1.3.1.2. Les composés de $Ni^{3+}$ ( $3d^7$ ).....	27
1.3.1.3. Les composés de $Co^{2+}$ ( $3d^7$ ).....	27
1.3.2. Etude indirecte par R.P.E. : composés du $Fe^{2+}$ ( $3d^6$ ) .....	29
1.3.2.1. Composés dopés au $Cu^{2+}$ .....	29
1.3.2.2. Composés dopés au $Mn^{2+}$ .....	30
<b>REFERENCES .....</b>	<b>33</b>
<b>CHAPITRE 2 : TRANSITION DE SPIN DANS UN CRISTAL POLYMERE : ETUDE DE</b>	
<b>    <b>[Fe(NH<sub>2</sub>TRZ)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> PAR R.P.E. DE L'ION Cu<sup>2+</sup> .....</b></b>	<b>41</b>
<b>2.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>43</b>
<b>2.2. STRUCTURE DU COMPOSE [Fe(NH<sub>2</sub>TRZ)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> .....</b>	<b>43</b>
<b>2.3. DETECTION OPTIQUE DE LA TRANSITION DE SPIN .....</b>	<b>44</b>
<b>2.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX DE R.P.E.....</b>	<b>48</b>
<b>2.5. DETERMINATION DES PARAMETRES DE L'HAMILTONIEN DE SPIN .....</b>	<b>54</b>
2.5.1. Simulations numériques .....	54
2.5.2. Paramètres de l'hamiltonien de spin du $Cu^{2+}$ .....	55
<b>2.6. DISCUSSION .....</b>	<b>58</b>
2.6.1. Mise en évidence de la transition de spin par l'étude de R.P.E. des sondes $Cu^{2+}$ et $Mn^{2+}$ .....	58
2.6.2. Comportement spectral en dessous de la transition de spin : effet Jahn-Teller statique et dynamique..	61
<b>REFERENCES .....</b>	<b>67</b>

<b>CHAPITRE 3 : TRANSITION DE SPIN DANS UN CRISTAL MOLECULAIRE POSSEDANT UNE LARGE HYSTERESIS THERMIQUE : ETUDE DE <math>[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]</math> PAR R.P.E. DE L'ION <math>\text{Mn}^{2+}</math></b> .....		<b>71</b>
<b>3.1. INTRODUCTION</b> .....		<b>73</b>
<b>3.2. PARTIE EXPERIMENTALE</b> .....		<b>74</b>
3.2.1. Préparation des échantillons .....		74
3.2.1.1. Synthèse des ligands PM-L .....		75
3.2.1.2. Synthèse du ligand PM-PEA .....		75
3.2.1.3. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ .....		76
3.2.1.4. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ dopé au $\text{Mn}^{2+}$ .....		77
3.2.2. Résultats expérimentaux .....		77
3.2.2.1. Susceptibilité magnétique .....		77
3.2.2.2. Spectres de R.P.E. .....		79
<b>3.3. SIMULATIONS NUMERIQUES</b> .....		<b>81</b>
3.3.1. Support théorique .....		81
3.3.1.1. Hamiltonien de spin et champs de résonance .....		81
3.3.1.2. Intensités des transitions .....		83
3.3.2. Résultats de simulations .....		85
<b>3.4. DISCUSSION</b> .....		<b>89</b>
3.4.1. Hystérésis et paramètres magnétiques de $\text{Mn}^{2+}$ .....		89
3.4.2. Largeur de raie intrinsèque dans l'état de spin fort de $\text{Fe}^{2+}$ .....		91
3.4.3. Mécanisme de la transition de spin .....		92
<b>3.5. CONCLUSION</b> .....		<b>96</b>
<b>REFERENCES</b> .....		<b>97</b>
 <b>CHAPITRE 4 : TRANSITION DE SPIN DANS UN CRISTAL MOLECULAIRE POSSEDANT UNE TRES ETROITE HYSTERESIS THERMIQUE : ETUDE DE <math>[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]</math> PAR R.P.E. DE L'ION <math>\text{Mn}^{2+}</math></b> .....		<b>99</b>
<b>4.1. INTRODUCTION</b> .....		<b>101</b>
<b>4.2. PARTIE EXPERIMENTALE</b> .....		<b>102</b>
4.2.1. Préparation des échantillons .....		102
4.2.1.1. Synthèse du ligand PM-BiA .....		102
4.2.1.2. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ .....		102
4.2.1.3. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ dopé au $\text{Mn}^{2+}$ .....		103
4.2.2. Résultats expérimentaux .....		103
4.2.2.1. Susceptibilité magnétique .....		103
4.2.2.2. Diffraction X .....		105
4.2.2.3. Spectres de R.P.E. .....		107
4.3. Simulations numériques .....		115
<b>4.4. ANALYSE PAR LE MODELE DE SUPERPOSITION</b> .....		<b>120</b>
<b>4.5. DISCUSSION</b> .....		<b>125</b>
4.5.1. $\text{Mn}^{2+}$ comme sonde de la transition de spin .....		125
4.5.2. Déductions structurales .....		126
<b>4.6. CONCLUSION</b> .....		<b>127</b>

REFERENCES .....	129
CHAPITRE 5 : EFFET LIESST OBSERVE PAR R.P.E. DANS LE COMPOSE [Fe(PM- BIA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] .....	131
5.1. EFFET LIESST (LIGHT-INDUCED EXCITED SPIN STATE TRAPPING).....	133
5.2. PARTIE EXPERIMENTALE .....	137
5.2.1. Dispositif expérimental .....	137
5.2.2. Résultats expérimentaux.....	139
5.2.2.1. Propriétés photomagnétiques.....	139
5.2.2.2. Spectres de R.P.E. ....	142
5.3. DISCUSSION.....	145
5.4. CONCLUSION.....	149
REFERENCES .....	151
CONCLUSION GENERALE .....	153
<i>ANNEXE 1: PRINCIPES DE LA R.P.E</i> .....	159
I.1. INTRODUCTION A LA R.P.E. ....	159
I.2. HAMILTONIEN DE SPIN .....	161
I.3. ETUDE DE R.P.E. DE L'ION Cu <sup>2+</sup> (S = 1/2, I = 3/2) .....	164
I.4. ETUDE DE R.P.E. DE L'ION Mn <sup>2+</sup> (S = 5/2, I = 5/2).....	169
I.5. FORME ET LARGEUR DE RAIE.....	172
REFERENCES .....	175
<i>ANNEXE 2: SIMULATIONS DES SPECTRES DE R.P.E. DE Mn<sup>2+</sup></i> .....	177
PROGRAMME DE SIMULATION EN FORTRAN 77 .....	178
LISTE DES FIGURES .....	187
LISTE DES TABLEAUX .....	191



# INTRODUCTION GENERALE

Dans les champs de ligands octaédriques, les ions de transition ayant des configurations  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  et  $d^7$  adoptent un arrangement électronique de spin fort (HS pour high-spin) ou de spin faible (LS pour low-spin), selon que l'énergie du champ cristallin est, respectivement, plus faible ou plus forte que l'énergie moyenne d'appariement des spins. Pour de nombreux composés l'énergie de l'état de spin faible et l'énergie de l'état de spin fort sont proches de tel façon que leur différence est de l'ordre de  $kT$ . Ainsi, une transition entre les deux états de spin peut se produire sous l'influence d'une perturbation externe telle qu'une irradiation lumineuse, une variation de température ou de pression. Le défi principal offert par des matériaux contenant de tels ions est la possibilité de les utiliser dans l'informatique pour le stockage de données ou comme dispositifs d'affichages et dans les applications d'optiques non linéaires.

Les transitions de spin induites par changement de température ont été très étudiées depuis plus de trente ans. Selon que les propriétés magnétiques et structurales de ces composés varient graduellement ou au contraire brutalement avec la température, les transitions de spin sont dites, respectivement, continues ou discontinues.

Les techniques expérimentales utilisées pour étudier les transitions de spin peuvent nous fournir les caractéristiques électroniques du matériau mais, par contre, pas ou peu d'information sur la structure cristallographique. Elles peuvent aussi nous donner les caractéristiques structurales mais sont insensibles à la structure "magnétique". L'utilisation de la Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.), qui est une technique de *spectroscopie magnétique* et en même temps une méthode d'analyse *sensible à la structure*, est particulièrement adaptée à des études de ce type. Au cours de la transition de spin, la R.P.E. fournit sur les modifications des interactions entre les ions paramagnétiques plus de renseignements que toute expérience de magnétisme statique. Comme méthode de recherche structurale, la R.P.E. peut aussi donner des résultats sur les transformations structurales fines de l'environnement de l'ion utilisé comme sonde.

Dans le cas de l'ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ), l'étude *directe* par R.P.E. de la transition de spin est impossible car les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne donnent pas lieu à un signal de R.P.E. dans leur état diamagnétique de spin faible ( $S = 0$ ), et ils ne donnent pas non plus de signal de R.P.E.

mesurable dans leur état paramagnétique de spin fort ( $S = 2$ ), à cause d'un temps de relaxation spin-réseau très court et/ou de grand dédoublement de niveaux magnétiques.

Par contre le dopage de la matrice par une faible quantité d'autres ions paramagnétiques permet l'étude *indirecte* de la transition de spin par R.P.E.. De cette façon, on peut non seulement détecter la transition de spin, mais aussi obtenir des informations précieuses sur les transformations structurales du polyèdre de coordination de  $\text{Fe}^{2+}$  qui accompagnent cette transition. Dans ce contexte, l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S=5/2, I=5/2$ ) est assurément la sonde paramagnétique la mieux adaptée puisque ses spectres de R.P.E. montrent habituellement la structure fine et la structure hyperfine, fournissant plus de données sur la structure locale que d'autres ions paramagnétiques courants. D'ailleurs, cet ion à l'état fondamental  ${}^6S_{5/2}$  ne produit aucun effet Jahn-Teller observable qui pourrait obscurcir les données structurales déduites par R.P.E., ce qui est souvent le cas avec la sonde  $\text{Cu}^{2+}$ .

Dans l'état solide, la conversion de spin peut devenir coopérative et produire des transitions de spin abruptes avec hystérésis. L'origine de cette coopérativité demeure incertaine car les modifications chimiques fines peuvent considérablement modifier le comportement magnétique des composés à changement de spin. Le phénomène d'hystérésis est en relation avec la forte coopérativité entre les unités moléculaires. Dans les composés polymères, la coopérativité augmente quand les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont reliés entre eux par des ligands pontants. En particulier, le dérivé du  $\text{Fe}^{2+}$ -triazole,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  possédant une structure triplement pontée, montre des transitions abruptes au dessus ou autour de la température ambiante, avec une largeur d'hystérésis de 30-40 K. Il est surprenant qu'une large hystérésis puisse aussi être obtenue dans des composés moléculaires où la coopérativité se fait à travers des interactions de type Van der Waals entre les unités moléculaires. La famille des composés ferreux  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ , basée sur des dérivés de 2'-pyridylméthylène 4-amino avec différentes unités aromatiques est une bonne illustration de ce phénomène. En dépit de leur similitude structurale, ces composés présentent des propriétés magnétiques très différentes : de la conversion de spin incomplète à la transition très abrupte avec hystérésis (cas du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ ). L'empilement des cycles aromatiques permet la formation de cristaux simples. Les données de diffraction de rayons X suggèrent que la forte coopérativité soit liée au caractère bidimensionnel de la structure cristalline résultant des contacts étroits entre les cycles aromatiques appartenant aux molécules adjacentes. En effet, par empilement de cycles aromatiques, un large cycle d'hystérésis de 37 K a été récemment obtenu dans des monocristaux du dérivé mononucléaire à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ .

Le présent mémoire comporte cinq chapitres.

Le **chapitre 1** propose tout d'abord le rappel des différents types de transition de spin et des différentes techniques utilisées pour les caractériser, ainsi que les résultats des études antérieures portant sur celles-ci. Ensuite, sont présentés les approches microscopiques et thermodynamiques de ce phénomène, et les principaux modèles thermodynamiques prenant en compte la coopérativité.

Le **chapitre 2** présente la structure du composé polymère à base de triazole  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  et la caractérisation préliminaire de la transition de spin par des mesures optiques. La R.P.E. dans ce composé dopé au cuivre (1 et 10% Cu/Fe) ou au manganèse (1% Mn/Fe) est étudiée à différentes températures au voisinage de la transition de spin et au-dessous de la transition de spin faible à spin fort des ions de  $\text{Fe}^{2+}$ . Des simulations numériques ont été réalisées pour aboutir à la discussion et à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Dans le **chapitre 3**, nous rapportons des études de susceptibilité magnétique et de R.P.E. en bande X et en bande Q de la transition de spin de  $\text{Fe}^{2+}$  dans le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  dopé au  $\text{Mn}^{2+}$  (0,01% Mn/Fe) possédant un cycle thermique d'hystérésis particulièrement large (environ 60 K). Un programme de simulation tenant compte de toutes les transitions hyperfines permises et interdites des ions  $\text{Mn}^{2+}$  (en tout 180 transitions) a été élaboré afin d'obtenir des données sur la transformation structurale ayant lieu au cours de la transition de spin des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

Le **chapitre 4** traite de la R.P.E. du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ . Des études préliminaires de R.P.E. et de diffraction de rayons X sur poudre ont été réalisées sur les phases I et II de ce composé *naturellement* dopés au  $\text{Mn}^{2+}$  (0,1% de Mn/Fe) et sur ce composé en phase I *intentionnellement* dopé au  $\text{Mn}^{2+}$  (1% de Mn/Fe). Par la suite, nous nous intéressons principalement à la dépendance en température des spectres de R.P.E. de la phase I (naturellement dopée) en fonction de la dépendance en température des paramètres de maille. Le modèle de superposition de Newman est appliqué afin de relier les paramètres de structure fine à la structure cristalline.

Le **chapitre 5** présente le cas d'une transition de spin induite par la lumière. Les premiers résultats de l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State-Trapping) étudié par R.P.E. pour le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BzA})_2(\text{NCS})_2]$  sont ici rapportés et sont discutés en comparaison avec les résultats obtenus dans le chapitre 4 sur la transition de spin thermo-induite de ce même composé.

# CHAPITRE 1

## *TRANSITIONS DE SPIN THERMO-INDUITES ET R. P. E.*

*Le changement de spin subi par les composés ferreux ( $Fe^{2+}$ , de la configuration  $3d^6$ ) a été étudié au cours des trois dernières décennies. Le défi principal offert par de tels matériaux est la possibilité de leur utilisation dans l'informatique pour le stockage de données ou comme dispositifs d'affichages et dans les applications d'optiques non linéaires. Le changement de l'état électronique de  $Fe^{2+}$  de spin fort à spin faible peut être induit par une variation de température, de pression ou par irradiation lumineuse.*

*Ce chapitre propose tout d'abord le rappel des différents types de transition de spin et des différentes techniques utilisées pour les caractériser, ainsi que les résultats des études antérieures.*

*Ensuite, seront présentés les approches microscopiques et thermodynamiques de ce phénomène, et les principaux modèles thermodynamiques prenant en compte la coopérativité.*



## 1.1. GENERALITES

### 1.1.1. Les différentes techniques expérimentales

Une transition de spin dépendant de la température peut être caractérisée par une courbe qui représente la fraction molaire à spin fort  $x_{\text{HS}}$  en fonction de la température  $T$ . Différentes techniques conduisant à des réponses différentes suivant que le spin est fort ou faible, sont couramment employées pour déterminer la fraction molaire à spin fort en fonction de la température afin d'obtenir de telles courbes.

- La méthode la plus utilisée consiste à mesurer la dépendance thermique de la **susceptibilité magnétique** statique molaire  $\chi_M$ . Si le complexe est paramagnétique dans les deux états de spin, avec des constantes de Curie différentes de  $(\chi_M T)_{\text{HS}}$  pour le spin fort et de  $(\chi_M T)_{\text{LS}}$  pour le spin faible, en négligeant la contribution diamagnétique et le paramagnétisme de Van Vleck,  $x_{\text{HS}} = f(T)$  peut être alors déduit directement de l'expression :

$$x_{\text{HS}} = \frac{\chi_M T - (\chi_M T)_{\text{LS}}}{(\chi_M T)_{\text{HS}} - (\chi_M T)_{\text{LS}}}. \quad (1.1)$$

Pour les complexes dont l'état de spin faible est diamagnétique, comme ceux contenant du  $\text{Fe}^{2+}$ , l'expression (1.1) se réduit à :

$$x_{\text{HS}} = \frac{\chi_M \cdot T}{(\chi_M \cdot T)_{\text{HS}}}. \quad (1.2)$$

- **La spectroscopie Mössbauer** a été particulièrement utilisée pour les composés du fer. Si les états de spin ont une durée de vie supérieure à  $10^{-7}$  s, le spectre Mössbauer montre deux doublets quadrupolaires bien résolus, dont les intensités dépendent de la température. Un de ces doublets est associé aux molécules à spin fort et l'autre aux molécules à spin faible. La fraction molaire à spin fort est obtenue à partir des intensités relatives de ces doublets quadrupolaires.

- **Les spectroscopies optiques** sont également utilisables pour étudier la transition de spin. En spectroscopie infrarouge, les quanta de vibration de déformation métal-ligand sont systématiquement plus hauts en énergie dans l'état de spin faible que dans l'état de spin fort.

• **La spectroscopie d'absorption électronique** constitue une autre méthode d'étude du changement d'état de spin : le nombre de bandes permises ainsi que leur longueur d'onde diffèrent suivant l'état de spin.

• La variation de  $x_{\text{HS}}$  en fonction de  $T$  peut être également déduite de l'intensité  $\mathcal{G}$  des signaux de **Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.)** dont l'expression est donnée par :

$$\mathcal{G} = \int_{-\infty}^{+\infty} F(B)dB, \quad (1.3)$$

où  $F(B)$  est le spectre d'absorption paramagnétique en fonction du champ magnétique appliqué  $B$ .

Dans tous les cas où le temps de relaxation spin-réseau est suffisamment long pour que le signal de R.P.E. soit observable, l'intensité  $\mathcal{G}$  de ce signal est proportionnelle à la susceptibilité magnétique statique  $\chi$ . Il en résulte que les équations (1.1) et (1.2) sont alors transposables à la R.P.E. sous les formes suivantes :

$$x_{\text{HS}} = \frac{\mathcal{G} \cdot T - (\mathcal{G} \cdot T)_{\text{LS}}}{(\mathcal{G} \cdot T)_{\text{HS}} - (\mathcal{G} \cdot T)_{\text{LS}}}, \quad (1.4)$$

et

$$x_{\text{HS}} = \frac{\mathcal{G} \cdot T}{(\mathcal{G} \cdot T)_{\text{HS}}}. \quad (1.5)$$

L'utilisation du graphe  $\mathcal{G} \cdot T$  en fonction de  $T$  permet aussi l'étude détaillée de la transition de spin.

### 1.1.2. Les différents types de transition de spin

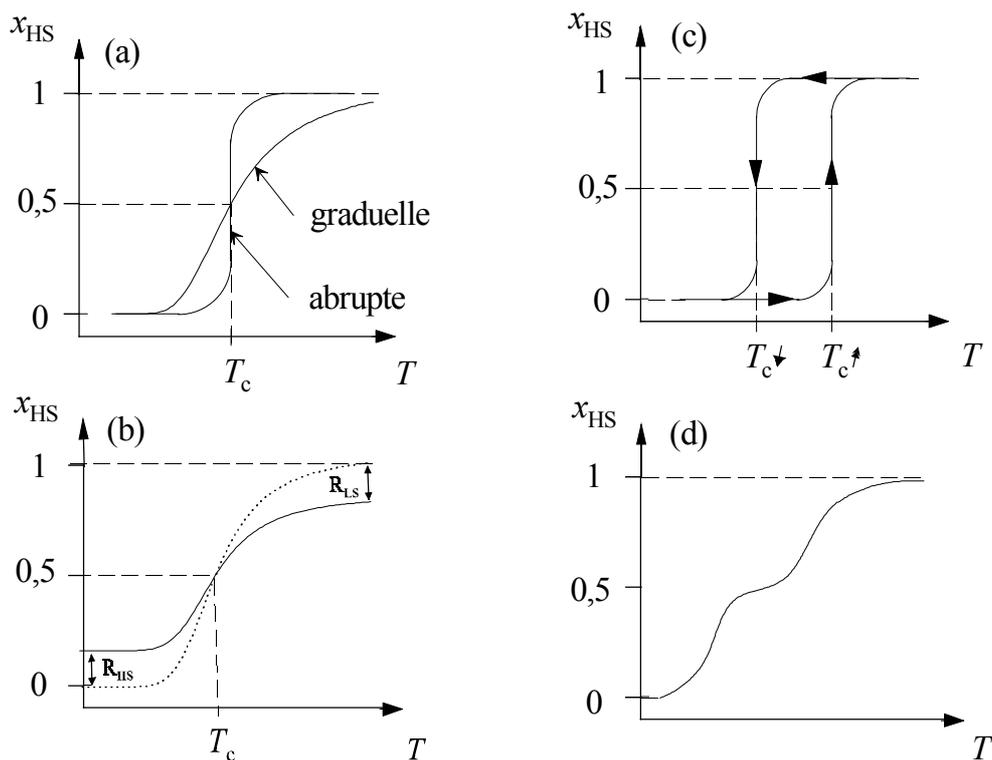
1) Les transitions *abruptes* ou *discontinues* qui s'effectuent sur un très court intervalle de température (moins d'une dizaine de kelvins), de sorte qu'on peut déterminer une température spécifique de transition appelée température critique  $T_c$ , pour laquelle les isomères de spin sont en proportions égales ( $x_{\text{HS}} = 0,5$ ), ou les transitions *graduelles* ou *continues* qui s'effectuent sur un large intervalle de températures (figure 1.1.a) [1.1].

Pour expliquer ces deux types de comportement, un examen structural du système à transition de spin nous fournit un premier élément de réponse. Pour que les molécules à spin fort ou à spin faible puissent demeurer au sein d'un même réseau cristallographique, le solide doit être capable de s'adapter aux variations de la longueur de liaison métal-ligand au cours de la transition de spin thermo-induite [1.2]. On a observé que les transitions de spin abruptes sont accompagnées de variations discontinues des paramètres de maille, pouvant entraîner une transition de phase cristallographique [1.3, 1.4], tandis que les transitions de spin graduelles sont accompagnées de variations continues des paramètres de maille au sein d'un même réseau [1.5, 1.6].

Toutefois la différence fondamentale entre les deux types de transitions de spin provient vraisemblablement de la distribution des deux états de spin dans le réseau. Dans les deux cas, le processus commence à partir de la formation de centres de nucléation dans la phase de produit considérée, probablement localisés en particulier sur les sites des défauts, les joints de grains et sur la surface des cristallites. Les fortes interactions coopératives entraînent la croissance de domaines de molécules de même état de spin à partir de ces noyaux, conduisant à des transitions de spin abruptes alors que les faibles interactions coopératives ne permettent pas à la plupart des noyaux d'atteindre la taille critique requise pour un développement ultérieur. En conséquence, les sites de changement de spin sont répartis principalement de façon aléatoire, ce qui aboutit aux transitions de spin graduelles [1.7].

2) Les transitions *complètes*, au cours desquelles  $x_{\text{HS}}$  varie entre 0 et 1 (abrupte comme pour le composé ferreux  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [1.8, 1.9], ou graduelle comme pour  $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]\text{X}_2$  [1.10, 1.11]), ou *incomplètes* avec  $x_{\text{HS}} > 0$  au dessous de  $T_c$  ou/et  $x_{\text{HS}} < 1$  au dessus de  $T_c$  (figure 1.1.b). Le paramagnétisme résiduel aux basses températures observé pour les composés ferreux  $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{ClO}_4)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{bts})_2(\text{NCS})_2]$  à transitions de spin respectivement abrupte et graduelle [1.12], est la situation la plus courante.

3) Les transitions caractérisées par *un cycle d'hystérésis* de largeur  $\Delta T = T_c^\uparrow - T_c^\downarrow$ ,  $T_c^\uparrow$  et  $T_c^\downarrow$  désignant respectivement les températures critiques dans les modes de chauffage et de refroidissement, comme pour le composé ferreux  $[\text{Fe}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$  [1.13] (figure 1.1.c). Ce phénomène semble directement lié aux interactions intermoléculaires de nature coopérative.



**Figure 1.1.** Représentation schématique des différents types de transition de spin dépendant de la température.  $x_{HS}$  est la fraction molaire de molécules à spin fort et  $T$  la température [1.14] : (a) transition de spin complète, graduelle ou abrupte,  $T_c$  est la température critique de transition définie pour  $x_{HS} = 0,5$  ; (b) transition de spin incomplète ;  $R_{LS}$  et  $R_{HS}$  désignent respectivement les fractions molaires résiduelles à spin faible et à spin fort ; (c) transition de spin avec cycle d'hystérésis,  $T_{c\uparrow}$  et  $T_{c\downarrow}$  désignent respectivement les températures critiques de transition dans les modes de chauffage et de refroidissement ; (d) transition de spin à deux étapes.

Il existe des cas plus compliqués, par exemple une transition - très rare - qui s'effectue en *deux étapes* avec un plateau intermédiaire plus ou moins étendu. Le premier composé ferreux présentant un tel comportement  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2]\cdot\text{EtOH}$  a été découvert en 1982 par Köppen *et al.* [1.15] (figure 1.1.d). On peut également observer une transition très intéressante en deux étapes avec cycle d'hystérésis dans le composé  $\text{Fe}[\text{5NO}_2\text{-sal-(1, 4, 7, 10)}]$  [1.16, 1.17].

Une abondante collection de données expérimentales s'est accumulée sur des composés présentant de telles anomalies magnétiques [1.18-1.23], et l'intérêt pour ce phénomène s'est étendu de la chimie inorganique à la physique du solide. La plupart des exemples concernent des complexes de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ), qui ont reçu de loin la plus grande attention, immédiatement suivis par des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ). D'autres exemples concernent des complexes de  $\text{Mn}^{2+}$  ( $d^5$ ) [1.24-1.27],  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ) [1.28, 1.29],  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ) [1.30],  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ) [1.31, 1.32],  $\text{Mo}^{2+}$  ( $d^4$ ) [1.33] et de

$\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ ) [1.34, 1.35], des solides inorganiques contenant  $\text{Mn}^{3+}$  [1.36],  $\text{Fe}^{2+}$  [1.37],  $\text{Ni}^{3+}$  ( $d^7$ ) [1.38] et  $\text{Co}^{3+}$  [1.39-1.42], et des agrégats de niobium [1.43].

Dans la littérature, ce phénomène a reçu les appellations suivantes : transition de spin spin-*fort*-spin-*faible*, conversion de spin et croisement de spin [1.44], le dernier terme faisant référence au croisement des termes énergétiques fondamentaux décrits par les diagrammes de Tanabe-Sugano [1.45-1.47].

A partir des premières analyses quantitatives réalisées par Ewald *et al.* [1.48] sur des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$ , par Barraclough [1.49], Stouffer *et al.* [1.50] et Williams *et al.* [1.51] sur des complexes de  $\text{Co}^{2+}$  et par König et Kremer [1.52-1.54] sur des complexes de  $\text{Fe}^{2+}$ , de nombreux modèles théoriques ont été élaborés.

La conversion entre les deux états de spin peut se produire sous l'influence d'une perturbation externe telle qu'une variation de température, de pression, ou une irradiation par la lumière. Les transitions de spin dépendant de la température (ou "thermo-induites") sont de loin les plus étudiées [1.55], et depuis une trentaine d'années, des articles de revue couvrent régulièrement le sujet [1.7, 1.24, 1.56-1.67].

Actuellement, l'intérêt croissant pour des études de ce genre est certainement dû aux possibilités d'utilisation des systèmes à transition de spin dans l'affichage, le stockage et le traitement de l'information [1.68-1.69]. En particulier, les complexes ferreux qui présentent une transition de spin abrupte avec un large cycle d'hystérésis centré sur la température ambiante semblent voués à un avenir prometteur, car ils peuvent être utilisés comme des matériaux à mémoire, qui sont d'une part inscriptibles et effaçables thermiquement, et d'autre part lisibles optiquement.

## 1.2. APPROCHES THEORIQUES

### 1.2.1. Approches microscopiques

Sans aucune référence à des diagrammes de niveaux d'énergie, il est possible de déterminer si un ion donné  $d^n$  dans un environnement octaédrique a seulement un état de spin ou au contraire plusieurs, et quels sont ces états.

Les cinq orbitales  $d$  réelles  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ , dégénérées dans l'ion libre, sont toutes de forme différente. Dans un champ cristallin cubique (octaédrique ou tétraédrique) ces

orbitales forment deux séries : les orbitales  $t_{2g}$  qui sont orientées entre les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , et les orbitales  $e_g$  qui se dirigent le long de ces axes (figure 1.2).

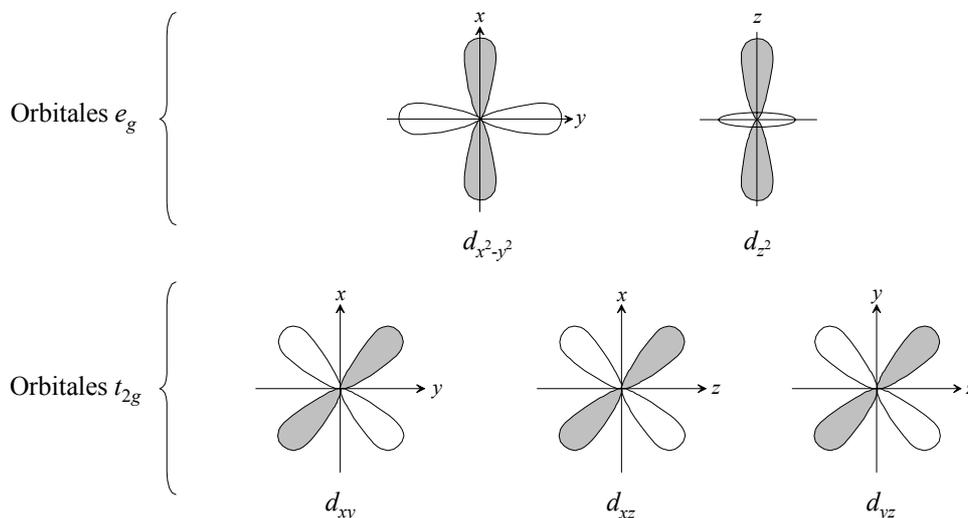


Figure 1.2. Orbitales  $d$ .

Si l'on considère un ion positif, entouré de ligands négatifs disposés aux six sommets d'un octaèdre sur lesquels pointent les trois axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , les électrons de cet ion subissent des forces répulsives de la part des électrons des ligands. Ils vont alors occuper les orbitales  $d$  situées le plus loin possible de la direction d'approche des ligands.

Dans la théorie du champ cristallin, l'attraction entre l'ion central et les ligands est considérée comme purement électrostatique. L'approche d'un ligand le long de  $x$ ,  $y$  et  $z$ , augmente l'énergie des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ , beaucoup plus que celle des orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  [1.70].

Ainsi sous l'influence d'un champ électrostatique octaédrique créé par des charges négatives, l'ensemble des cinq orbitales  $d$  se divise en un sous-ensemble triplement dégénéré  $t_{2g}$  et un sous-ensemble doublement dégénéré  $e_g$ , dont les énergies respectives par rapport au niveau initial sont traditionnellement notées  $-4Dq$  et  $6Dq$ ,  $Dq$  étant le paramètre du champ cristallin. La séparation de ces deux sous-ensembles qui vaut alors  $10Dq$ , peut être prise comme une mesure de l'interaction de l'ion avec son environnement. Cette situation est représentée sur la figure 1.3 [1.71]. Ainsi, si nous considérons l'ensemble des orbitales  $d$  à un électron, l'énergie requise pour

promouvoir un électron occupant une orbitale du sous-ensemble  $t_{2g}$  dans une orbitale vacante du sous-ensemble  $e_g$  est  $10Dq$ .

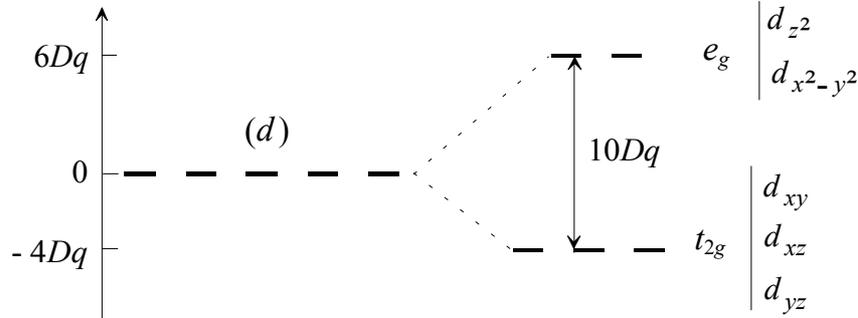


Figure 1.3. Séparation des orbitales atomiques  $d$  dans un champ cristallin octaédrique.

Quand un électron se trouve placé dans l'ensemble des orbitales  $d$ , il faut donc considérer les deux termes d'énergie. Si l'électron fait partie du sous-ensemble  $t_{2g}$ , il est plus stable d'une quantité  $10Dq$  que s'il fait partie du sous-ensemble  $e_g$ . Cependant, si pour intégrer le sous-ensemble  $t_{2g}$ , il doit entrer dans une orbitale déjà occupée par un électron, il acquiert une énergie  $P$  appelée énergie de couplage des spins. Si cette énergie est plus grande que  $10Dq$ , l'électron entre dans une orbitale  $e_g$ . Donc la valeur critique  $10Dq$  équivaut approximativement à  $P$ . En tenant compte de ces considérations, nous pouvons énoncer les principes suivants au sujet des distributions des électrons  $d$  pour les différentes configurations  $d^n$  dans les environnements octaédriques [1.72].

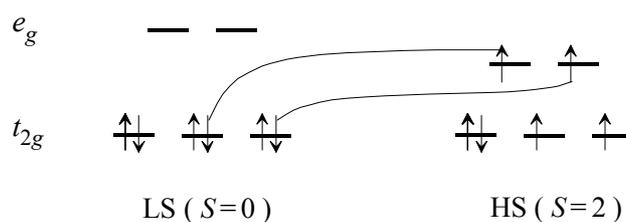
Pour les ions  $d^1$ ,  $d^2$  et  $d^3$ , les électrons peuvent entrer dans les orbitales  $t_{2g}$  sans que cela nécessite aucune double occupation d'une orbitale quelconque. Ces ions auront donc respectivement un, deux et trois électrons non appariés. Les configurations  $d^8$  ou  $d^9$  nécessitent une double occupation de trois ou quatre orbitales respectivement ; leurs états fondamentaux seront  $t_{2g}^6 e_g^2$  ou  $t_{2g}^6 e_g^3$ . Donc les états fondamentaux des ions  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^8$  et  $d^9$  dans les environnements octaédriques ont toujours le maximum d'électrons non appariés indépendamment de la grandeur de  $10Dq$ .

En revanche, pour les ions  $d^4$  à  $d^7$ , les distributions électroniques dépendent de la grandeur de  $10Dq$  comparée à  $P$  [1.72]. Si  $10Dq < P$  (situation du champ cristallin faible), il y a le

maximum d'électrons non appariés conformément aux règles de remplissage de Hund, d'où une valeur du spin  $S$  maximale. Ces ions adoptent la configuration dite à spin fort. Par contre, si  $10Dq > P$  (situation du champ cristallin fort), les électrons sont confinés prioritairement dans les orbitales  $t_{2g}$ , d'où une valeur du spin  $S$  minimale ; ces mêmes ions adoptent alors la configuration dite à spin faible.

Ainsi, si l'énergie de l'état de spin faible et l'énergie de l'état de spin fort sont proches, une conversion entre les deux états de spin pourra se produire sous l'effet d'une perturbation.

A l'échelle microscopique, la transition de spin correspond à un transfert *intra-ionique* d'électrons avec un renversement des spins des électrons transférés. Des électrons transférés depuis les orbitales  $t_{2g}$  vers les orbitales  $e_g$  restent au voisinage immédiat de l'ion métallique. Dans le cas d'un composé octaédrique de  $Fe^{2+}$  ( $d^6$ ), ce transfert concerne deux électrons et la variation de spin  $\Delta S$ , est égale à deux comme l'indique la figure 1.4.



**Figure 1.4.** Mécanisme de la transition de spin à l'échelle microscopique dans le cas d'un ion  $Fe^{2+}$  en champ cristallin octaédrique [1.68].

Puisque l'occupation des orbitales  $e_g$  est plus forte dans l'état de spin fort, la transition du spin faible au spin fort se caractérise par un affaiblissement des liaisons, c'est-à-dire une augmentation des distances métal-ligand. Ainsi, la transition de spin s'accompagne toujours de modifications structurales du polyèdre de coordination et donc également de la maille élémentaire, ce qui peut conduire à un changement de groupe d'espace cristallographique.

Les variations les plus importantes de la longueur de liaison métal-ligand  $\Delta d$ , s'échelonnant de 0,14 à 0,24 Å [1.7], sont observées pour les complexes de  $Fe^{2+}$ , ce qui s'explique par le fait que les deux orbitales  $e_g$  de  $Fe^{2+}$  sont vides dans l'état de spin faible. Si l'énergie d'orbitales hybrides vacantes  $\pi$  des ligands – c'est-à-dire celles qui possèdent un plan nodal contenant l'axe de liaison – est légèrement supérieure à l'énergie des orbitales  $d$  de l'ion de

transition, un transfert électronique depuis cet ion vers les ligands peut se produire grâce au peuplement des orbitales vacantes. Ce phénomène connu sous le nom de rétrocoordination diminue également les distances métal-ligand [1.73].

Le problème de la structure électronique d'un ion de transition dans un environnement donné est en fait bien résolu pour certaines symétries (octaédrique et tétraédrique), grâce à la théorie du champ cristallin. La méthode consiste à considérer les ligands qui entourent l'ion de transition positif comme de simples charges ponctuelles négatives dont le seul effet est de produire un champ électrostatique qui lève partiellement la dégénérescence des niveaux électroniques du cation central.

Toutefois ce modèle qui sert à construire les diagrammes des niveaux d'énergie présente de sérieuses limitations. Sans entrer dans les détails de ce modèle, nous pouvons dire que les diagrammes de Tanabe-Sugano donnent seulement une idée du domaine de valeurs de  $10Dq$  pour lequel un ion  $d^4$  à  $d^7$  en environnement octaédrique est susceptible de changer d'état de spin. En effet, on peut définir un domaine de valeurs de l'énergie de couplage des spins  $P$  pour lequel un complexe octaédrique est susceptible de présenter une transition de spin :

$$(10Dq)_{HS} < P < (10Dq)_{LS}. \quad (1.6)$$

En revanche, ces diagrammes ne nous permettent pas de caractériser le passage d'un état de spin à un autre [1.14, 1.74, 1.75].

Un développement naturel du modèle du champ cristallin serait la théorie des orbitales moléculaires. A notre connaissance, cette théorie n'a pas encore été appliquée au problème des transitions de spin. Une théorie quantique complète de ce phénomène n'existant toujours pas, on est amené à utiliser l'approche thermodynamique.

### 1.2.2. Approches thermodynamiques

Une approche thermodynamique va mettre en relief certains facteurs dominants dans le mécanisme de la transition de spin dépendant de la température. Un système (une mole) qui a atteint son état d'équilibre, est caractérisé par son énergie libre de Gibbs  $G$  (encore appelée enthalpie libre) :

$$G = F + pV = H - TS = U + pV - TS, \quad (1.7)$$

où  $F$  est l'énergie libre de Helmholtz,  $H$  l'enthalpie,  $T$  la température,  $S$  l'entropie,  $U$  l'énergie interne,  $p$  la pression et  $V$  le volume.

Dans le cas d'une transformation *monotherme*, lorsque le système n'échange de la chaleur qu'avec un seul thermostat, à pression constante, une variation élémentaire de  $G$  peut s'écrire :

$$dG = -SdT, \quad (1.8)$$

d'où l'on déduit :

$$S = -\frac{dG}{dT}, \quad (1.9)$$

de sorte qu'en tenant compte de (1.9), la relation (1.7) peut s'écrire :

$$G = H + T\left(\frac{dG}{dT}\right), \quad (1.10)$$

qui est connue sous le nom d'équation de Gibbs-Helmholtz.

Dans ce qui suit, on désignera par  $H_{\text{LS}}$ ,  $S_{\text{LS}}$ ,  $G_{\text{LS}}$  l'enthalpie, l'entropie, l'énergie libre de Gibbs d'une mole à spin faible et par  $H_{\text{HS}}$ ,  $S_{\text{HS}}$ ,  $G_{\text{HS}}$  l'enthalpie, l'entropie, l'énergie libre de Gibbs d'une mole à spin fort. On posera :

$$\Delta H = H_{\text{HS}} - H_{\text{LS}}, \quad \Delta S = S_{\text{HS}} - S_{\text{LS}}, \quad \Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{LS}}. \quad (1.11)$$

En écrivant l'équation (1.9) pour une mole à spin fort et pour une mole à spin faible, on obtient :

$$S_{\text{HS}} = -\frac{dG_{\text{HS}}}{dT}, \quad S_{\text{LS}} = -\frac{dG_{\text{LS}}}{dT}, \quad (1.12)$$

d'où par différence membre à membre :

$$\Delta S = -\frac{d(\Delta G)}{dT}. \quad (1.13)$$

De même, en écrivant l'équation (1.10) pour une mole à spin fort et pour une mole à spin faible, il vient :

$$G_{\text{HS}} = H_{\text{HS}} + T\left(\frac{dG_{\text{HS}}}{dT}\right), \quad G_{\text{LS}} = H_{\text{LS}} + T\left(\frac{dG_{\text{LS}}}{dT}\right), \quad (1.14)$$

d'où par différence membre à membre :

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT}, \quad (1.15)$$

qu'on peut également qualifier d'équation de Gibbs-Helmholtz.

Finalement, en rapprochant les relations (1.13) et (1.15), on peut écrire [1.76] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.16)$$

La température critique  $T_c$  pour laquelle les états de spin sont en proportions égales ( $x_{\text{HS}} = 1/2$ ), est définie par  $\Delta G = 0$ , ce qui nous conduit, d'après (1.16), à :

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \quad (1.17)$$

Puisque  $T_c$  exprimée en Kelvin (K) est toujours positive, l'égalité (1.17) impose à  $\Delta S$  et à  $\Delta H$  d'avoir le même signe.

Si nous négligeons les interactions intermoléculaires,  $\Delta S$  peut être décomposée en deux contributions :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{él}} + \Delta S_{\text{vib}}. \quad (1.18)$$

L'indice *él* fait référence au changement de l'entropie *électronique*. Quant à la contribution indiquée *vib*, elle tient compte des changements des caractéristiques *vibrationnelles*.

$\Delta S_{\text{él}}$  se subdivise en deux nouvelles contributions  $\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}}$  et  $\Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}}$  qui mesurent respectivement les différences des dégénérescences de spin et orbitale [1.58] :

On pourrait facilement montrer qu'au cours de la transition du spin faible au spin fort,  $\Delta S_{\text{él}} \geq 0$  et  $\Delta S_{\text{vib}} > 0$  [1.77], la relation (1.18) entraîne que  $\Delta S > 0$ . D'autre part,  $T_c$  étant toujours positive, la relation (1.17) impose à  $\Delta H$  de l'être également.

En conséquence, pour qu'une transition du spin faible au spin fort puisse avoir lieu, les courbes d'énergie relatives à l'ion de transition dans les états de spin faible et de spin fort doivent présenter les caractéristiques de la figure 1.5 [1.78] :

- $d_{\text{HS}} - d_{\text{LS}} = \Delta d > 0$ , où  $d_{\text{HS}}$  et  $d_{\text{LS}}$  sont les distances métal-ligand dans les états de spin fort et faible, respectivement,

- $E_{\text{HS}} - E_{\text{LS}} \approx \Delta H > 0$ , où  $E_{\text{HS}}$  et  $E_{\text{LS}}$  sont les énergies des états fondamentaux de spin fort et faible, respectivement,

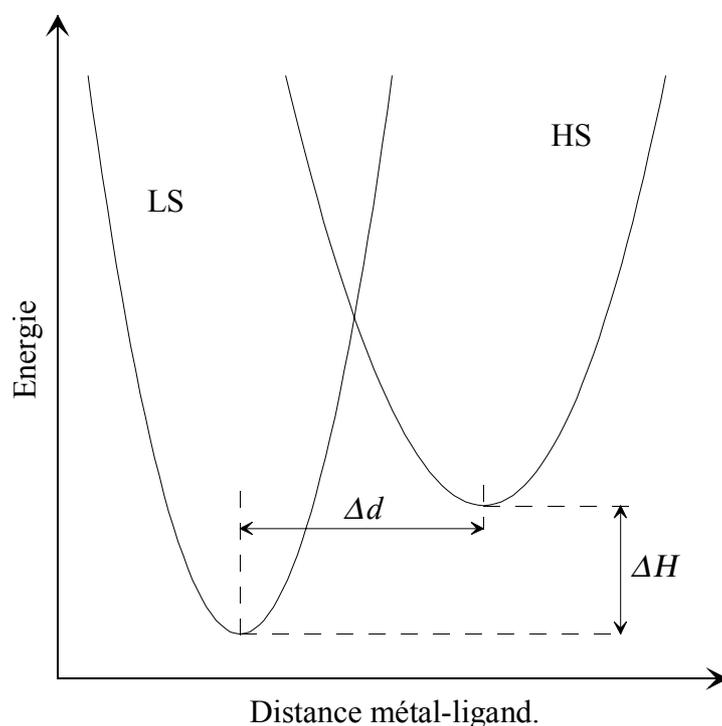
- la différence d'énergie  $\Delta E \approx \Delta H$  est faible, de l'ordre de  $\mathcal{N}k_B T$ ,  $\mathcal{N}$  étant le nombre d'Avogadro.

Grâce à la relation (1.16), nous aboutissons aux résultats suivants concernant l'état de spin de l'ion de transition en fonction de la température :

- si  $T < T_c$ , on a  $\Delta H > T\Delta S$  d'où  $\Delta G > 0$ . L'état de spin faible possède donc une énergie libre de Gibbs  $G_{LS}$  plus faible que celle du spin fort  $G_{HS}$  et est par conséquent plus stable. L'état fondamental de l'ion de transition est donc celui du spin faible,

- si  $T = T_c$ , les quantités  $\Delta H$  et  $T\Delta S$  sont égales d'où  $\Delta G = 0$ . Les deux états de spin sont iso-énergétiques et sont donc présents dans les mêmes proportions,

- si  $T > T_c$ , on a  $T\Delta S > \Delta H$  d'où  $\Delta G < 0$ . L'état de spin fort est plus stable que celui de spin faible. L'état fondamental de l'ion de transition est donc celui de spin fort.



**Figure 1.5.** Courbes d'énergie d'un ion de transition dans les états de spin faible (LS) et de spin fort (HS) dans un composé à transition de spin.  $\Delta d$  et  $\Delta H$  désignent respectivement les variations de la longueur moyenne de la liaison métal-ligand et d'enthalpie associées à la transition de spin [1.58].

### 1.2.3. Modèles thermodynamiques

Afin d'expliquer de façon quantitative les différents types de variation de  $x$  en fonction de la température, différents modèles thermodynamiques ont été proposés. Ils s'appuient tous sur l'hypothèse fondamentale selon laquelle l'origine de la transition de spin s'explique aussi bien par des propriétés intramoléculaires du matériau considéré que par des interactions intermoléculaires. Il est difficile en fait de considérer un ion de transition sans envisager son interaction avec l'environnement. Le passage de l'état de spin faible à celui de spin fort modifie non seulement la distribution des électrons dans les orbitales  $d$ , mais eu égard à l'augmentation du rayon ionique  $r$  d'un même ion qu'il entraîne [1.79-1.82], il exerce sur le proche environnement une pression locale qui se transmet en s'atténuant au reste du réseau. Il apparaît ainsi que tout changement d'état de spin dépend non seulement de la nature des ligands mais engendre des phénomènes à caractère mécanique (compression, vibrations, ...) qui peuvent modifier à leur tour le phénomène lui-même. Les interactions intermoléculaires de nature électrostatique (échange) ou magnétique sont également modifiées lors de la transition de spin. Pour tenir compte de l'effet coopératif, deux principaux modèles thermodynamiques ont été élaborés. L'un de ces modèles est basé sur l'hypothèse des domaines indépendants et l'autre s'appuie sur la théorie des solutions régulières. Dernièrement un troisième modèle, basé sur l'hypothèse des domaines dépendants a été développé [1.83].

A pression constante, à la température  $T$ , la fraction molaire à spin fort, que nous noterons désormais  $x$  au lieu de  $x_{\text{HS}}$  afin d'alléger l'écriture, est obtenue à partir de la condition d'équilibre thermodynamique, qui se traduit par le minimum de l'énergie libre de Gibbs  $G_T$  [1.58], soit :

$$G_T'(x) = \frac{dG_T(x)}{dx} = 0 \quad \text{et} \quad G_T''(x) = \frac{d^2G_T(x)}{d^2x} > 0. \quad (1.19)$$

Si dans un ensemble de  $\mathcal{N}$  molécules présentant une transition de spin, nous négligeons les interactions intermoléculaires,  $G_T$  s'écrit pour une mole de composé [1.58] :

$$G_T(x) = (1-x)G_{\text{LS}} + xG_{\text{HS}} - TS_{\text{mix}}, \quad (1.20)$$

où  $x$  et  $1-x$  sont respectivement les fractions molaires à spin fort et faible, et  $S_{\text{mix}}$  l'entropie de mélange.

Désignons par le terme "entité", un ensemble constitué de  $n$  molécules de spin identique. En supposant que les  $\mathcal{N}$  molécules se distribuent uniformément dans  $N$  entités,  $S_{\text{mix}}$  tient

compte du nombre de façons de répartir les  $Nx$  entités à spin fort et les  $N(1-x)$  entités à spin faible au sein des  $N$  entités. Son expression est donnée par :

$$S_{\text{mix}} = k_{\text{B}} \ln \Omega, \quad (1.21)$$

où  $\Omega$  est le nombre d'états accessibles tel que :

$$\Omega = \frac{N!}{(Nx)! [N(1-x)]!}. \quad (1.22)$$

Compte tenu des relations (1.21) et (1.22),  $S_{\text{mix}}$  s'écrit :

$$S_{\text{mix}} = k_{\text{B}} \{ \ln N! - \ln(Nx)! - \ln[N(1-x)]! \}. \quad (1.23)$$

En supposant que  $N$  soit un grand nombre, on peut simplifier l'expression (1.23) en employant la formule de Stirling,

$$\ln N! \approx N \ln N - N, \quad (1.24)$$

de sorte que, à la même approximation :

$$S_{\text{mix}} = k_{\text{B}} \{ N \ln N - Nx \ln(Nx) - N(1-x) \ln[N(1-x)] \}, \quad (1.25)$$

soit :

$$S_{\text{mix}} = -Nk_{\text{B}} \{ x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \}. \quad (1.26)$$

• Le **modèle des domaines indépendants** a été développé la première fois par Soraï et Seki en 1974 [1.84]. Ces auteurs ont supposé que les molécules à spin fort et à spin faible n'étaient pas réparties de façon aléatoire dans un système à  $\mathcal{N}$  molécules, mais qu'au contraire elles formaient des domaines indépendants de taille identique, caractérisés par un même état de spin. Ils ont considéré que le système à  $\mathcal{N}$  molécules comportait  $N$  domaines contenant chacun d'eux  $n > 1$  molécules. Le nombre  $N$  de domaines est donc donné par :

$$N = \mathcal{N}/n. \quad (1.27)$$

L'entropie de mélange donnée en (1.26) s'écrit alors :

$$S_{\text{mix}} = -(R/n) [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (1.28)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits définie par :

$$R = \mathcal{N}k_{\text{B}}. \quad (1.29)$$

En portant dans (1.20) l'expression de  $S_{\text{mix}}$  donnée par (1.28), on obtient :

$$G_T(x) = (1-x)G_{\text{LS}} + xG_{\text{HS}} + (RT/n)[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)]. \quad (1.30)$$

Quelques améliorations ont été apportées au modèle des domaines de Sorai et Seki.

En 1984, Purcell et Edwards [1.85] ont supposé que les complexes ferreux étaient constitués de chaînes de domaines comportant un nombre fixe de molécules indépendantes, de même longueur. Ils ont alors introduit les énergies d'interaction entre domaines de même spin, l'énergie d'interaction entre domaines de spin différent, ainsi que les énergies d'interaction interne aux domaines de même spin.

En 1992, Jakobi *et al.* [1.86] ont assimilé leurs échantillons polycristallins  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(2\text{-pic}_3)\text{Cl}_2]\cdot\text{EtOH}$  ( $x = 1 ; 0,73$ ) à des sphères, de façon à pouvoir décrire les ondes de densité des molécules à spin fort par des harmoniques sphériques.

• **Le modèle des solutions régulières** a été proposé en 1972 par Slichter et Drickamer [1.87, 1.88], qui ont ajouté un terme d'interaction intermoléculaire  $\Gamma(x)$ , à l'expression de  $G_T(x)$  donnée en (1.20) :

$$G_T(x) = (1-x)G_{\text{LS}} + xG_{\text{HS}} - TS_{\text{mix}} + \Gamma(x). \quad (1.31)$$

Les auteurs ont supposé que les  $\mathcal{N}x$  molécules à spin fort et les  $\mathcal{N}(1-x)$  molécules à spin faible étaient réparties de façon aléatoire dans un système à  $\mathcal{N}$  molécules.

L'expression de  $S_{\text{mix}}$  déduite de (1.26) en remplaçant  $N$  par  $\mathcal{N}$  et  $\mathcal{N}k_B$  par  $R$ , est donc :

$$S_{\text{mix}} = -R[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)]. \quad (1.32)$$

$\Gamma(x)$  est définie par :

$$\Gamma(x) = \gamma x(1-x), \quad (1.33)$$

où  $\gamma$  est un paramètre d'interaction entre les fractions molaires à spin fort et faible, supposé indépendant de la température.

En tenant compte de (1.32) et (1.33), l'expression de  $G_T(x)$  donnée en (1.31) devient

$$G_T(x) = (1-x)G_{\text{LS}} + xG_{\text{HS}} + RT[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)] + \gamma x(1-x). \quad (1.34)$$

Quelques améliorations ont également été apportées au modèle des solutions régulières de Slichter et Drickamer.

En 1977, Zimmermann et König [1.89] ont introduit deux facteurs supplémentaires susceptibles de modifier le changement de configuration électronique : l'anisotropie du site cationique et le couplage spin-orbite.

En 1981, Rao *et al.* [1.59, 1.90] ont repris le modèle précédent, et en ont donné une version simplifiée, dans laquelle ils ont travaillé avec l'expression complète du terme d'interaction.

En 1992, Real *et al.* [1.91] ont adapté le modèle de Slichter et Drickamer pour expliquer le croisement de spin à deux étapes du composé binucléaire  $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$ .

Bien que la compréhension de la physique développée dans le modèle des domaines soit aisée, et que les expressions mathématiques de la fraction molaire à spin fort  $x$  et du nombre de molécules  $n$  par domaine en fonction des paramètres thermodynamiques, soient particulièrement simples, ce modèle présente une limitation sévère car il ne peut expliquer la présence d'une transition de spin avec hystérésis. En revanche, le grand mérite du modèle des solutions régulières, est qu'il peut être appliqué, aussi bien pour les transitions de spin continues que discontinues. Ce modèle est notamment capable de prévoir un cycle d'hystérésis, mais un doute subsiste quant à sa condition d'existence  $\gamma > 2RT_c$  [1.88]. Celle-ci doit en effet être considérée comme nécessaire, mais non comme suffisante. Actuellement, à notre connaissance, ce problème complexe n'a pas pu être encore complètement résolu.

- Dans le **modèle des domaines dépendants**, on suppose que la répartition des  $\mathcal{N}$  molécules d'un système thermodynamique n'est pas aléatoire, mais qu'au contraire, il y a regroupement des molécules de spin identique par paquets de  $n$ . Toutefois plutôt que de considérer comme Soraï et Seki que les domaines sont indépendants entre eux [1.84], le modèle proposé introduit l'existence d'une interaction entre ces domaines. Cette interaction a d'ailleurs été mise en évidence par les expériences de König *et al.* en 1990 [1.92].

L'expression de l'énergie libre de Gibbs servant à décrire le système est alors obtenue en ajoutant à l'expression (1.30), un terme d'interaction  $\Gamma(x)$  entre les différents domaines :

$$G_T(x) = (1-x)G_{\text{LS}} + x G_{\text{HS}} + \frac{RT}{n} [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + \Gamma(x). \quad (1.35)$$

Comme par hypothèse, tous ces domaines contiennent un même nombre d'ions, les fractions molaires des domaines à spin fort ou faible sont respectivement égales à celles des ions à spin fort ou faible.

Dans ces conditions, le terme d'interaction entre les différents domaines aura la même forme qu'en l'absence de domaines. Toutefois, plutôt que de considérer l'expression (1.33) donnée par Slichter et Drickamer [1.87], l'expression générale suivante est utilisée :

$$\Gamma(x) = \gamma_{LL}(1-x)^2 + 2\gamma_{LH}x(1-x) + \gamma_{HH}x^2, \quad (1.36)$$

où  $\gamma_{LL}$  est le paramètre d'interaction entre les domaines à spin faible,  $\gamma_{LH}$  entre les domaines à spin faible et à spin fort et  $\gamma_{HH}$  entre les domaines à spin fort [1.90].

Ce modèle des domaines dépendants est capable d'expliquer aussi bien les transitions de spin graduelles que celles qui sont abruptes avec hystérésis. Même si ce modèle induit un surdimensionnement de la largeur du cycle d'hystérésis, il a le mérite de montrer que les transitions du spin faible au spin fort dans le mode de chauffage, et du spin fort au spin faible dans le mode de refroidissement, sont d'autant plus brutales et complètes que la taille des domaines est grande. De plus, l'analyse de ce modèle a également mis en évidence la possibilité de transitions de spin *irréversibles*.

Pour conclure, à l'échelle microscopique, le mécanisme réel de la coopérativité dans un ensemble de molécules présentant une transition de spin, est encore mal compris. Bien que les différentes interactions conduisant à ce phénomène aient été largement discutées en termes de couplage intermoléculaire des distorsions intramoléculaires de type Jahn-Teller [1.93-1.96], d'interactions élastiques entre les molécules de spins différents [1.97-1.100], ou encore en termes de couplage électron-phonon [1.101, 1.102], les données expérimentales actuelles ne permettent pas de déterminer laquelle de ces hypothèses est la plus appropriée.

### 1.3. ETUDES DES TRANSITIONS DE SPIN PAR R.P.E.

#### 1.3.1. Etude directe par R.P.E.

En raison de la possibilité d'obtenir deux signaux distincts pour les ions à spin fort et à spin faible, ainsi que des informations importantes sur les états électroniques fondamentaux impliqués dans la transition de spin, la R.P.E. (les généralités sur la R.P.E. sont présentées en *Annexe I*) a été

largement utilisée dans l'étude *directe* de la transition de spin de  $\text{Fe}^{3+}$  dans des composés octaédriques. Ce genre d'étude a également été réalisée sur des composés octaédriques de  $\text{Ni}^{3+}$ , mais très rarement en raison du degré d'oxydation inhabituel de cet ion et de sa stabilisation préférentielle dans l'état de spin faible. Pour les composés octaédriques de  $\text{Co}^{2+}$ , notons que le spectre de R.P.E. de ces ions à spin fort n'est observable qu'aux basses températures.

### 1.3.1.1. Les composés de $\text{Fe}^{3+}$ ( $3d^5$ )

Le spectre de R.P.E. de spin fort ( $S = 5/2$ ) est décrit par un hamiltonien de spin qui comprend les termes de structure fine axiale et rhombique, respectivement  $D$  et  $E$ . En champ cristallin fort, le facteur  $g$  effectif a pour valeurs principales  $g_{//} = 2$  et  $g_{\perp} = 6$  dans le cas d'une symétrie axiale ( $E = 0$ ), alors qu'il prend pour valeur  $g_{\text{ef}} = 30/7 \approx 4,3$  dans le cas d'une symétrie rhombique caractérisée par  $3E/D = 1$ . Ainsi l'observation d'un facteur  $g$  effectif supérieur ou égal à 4,3 est la manifestation de l'état de spin fort.

Dans l'état de spin faible, le spectre de R.P.E. est concentré autour de  $g_{\text{ef}} \approx 2$ . Notons toutefois qu'un signal à  $g_{\text{ef}} \approx 2$  peut être également dû au  $\text{Fe}^{3+}$  à spin fort dans un champ cristallin faible ou intermédiaire.

En 1973, Flick et Gelerinter [1.103] ont réalisé la première étude de R.P.E. à température ambiante et à 127 K, sur une série de complexes octaédriques de  $\text{Fe}(\text{dte})_3$ , pour laquelle Cambi et Cagnasso [1.104] avaient observé un comportement magnétique anomal en fonction de la température. Les spectres de R.P.E. ont révélé la présence de deux ensembles distincts de raies qui évoluaient de façon contraire avec la température. Le premier ensemble comprenant une raie large asymétrique à  $g_{\text{ef}} = 4,3$  et un multiplet formé de deux raies étroites proches de  $g_{\text{ef}} = 2$  diminuait avec la température et fut attribué aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  à spin fort ( $S = 5/2$ ). Le deuxième ensemble formé d'une raie unique située à quelques dizaines de mT avant le multiplet et plus large que celui-ci, augmentait au contraire avec la température et fut attribué aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  à spin faible ( $S = 1/2$ ).

En 1976, Flick *et al.* [1.105] ont identifié la raie large à bas champ des spectres de R.P.E. à température ambiante de quelques complexes ferriques  $\text{Fe}(\text{dte})_3$  à transition de spin, comme étant due à l'état  $S = 5/2$  et en 1980, Gelerinter *et al.* [1.106] ont étudié par des mesures de R.P.E.

depuis 113 K jusqu'à la température ambiante, la transition de spin de  $\text{Fe}^{3+}$  dans des complexes de  $\text{Fe}(n\text{-bu}_2\text{dte})_3$  avec ou sans solvate de chlorobenzène.

En 1981, Haddad *et al.* [1.107] ont étudié par R.P.E. la transition de spin abrupte et quasi-complète de  $\text{Fe}^{3+}$  dans le complexe  $[\text{Fe}(3\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2]\text{PF}_6$  depuis 290 jusqu'à 77 K.

A température ambiante, le spectre de R.P.E. est caractéristique des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à spin fort en symétrie presque axiale. Par ailleurs, aux basses températures, un signal résiduel de spin fort est visible à  $g_{\text{ef}} \approx 4,3$ , montrant que l'environnement microscopique de l'ion dans son état de spin fort est également rhombique. Les mêmes auteurs [1.108] ont montré que le broyage et le dopage du système précédent conduisaient à une transition de spin plus graduelle et incomplète.

En 1983, Ohshio *et al.* [1.109] ont réalisé l'étude thermique par R.P.E. des échantillons polycristallins  $[\text{Fe}(\text{acen})\text{dpp}](\text{BPh}_4)$ ,  $[\text{Fe}(\text{acen})(\text{pic})_2](\text{BPh}_4)$  et  $[\text{Fe}(\text{acen})(\text{lut})_2](\text{BPh}_4)$  qui présentent une transition de spin graduelle entre 100 et 300 K. A 297 K, deux signaux larges sont présents, l'un à  $g_{\text{ef}} \approx 4,1$  et l'autre à  $g_{\text{ef}} \approx 2,1$ . La présence du signal à  $g_{\text{ef}} \approx 4,1$  indique que la symétrie du site de  $\text{Fe}^{3+}$  à spin fort est rhombique. Quand la température diminue, le signal à  $g_{\text{ef}} \approx 2,1$  dû aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  à spin faible éclate en trois composantes, conduisant à une situation analogue à celle décrite dans [1.107].

En 1984, Federer et Hendrickson [1.110] ont analysé par R.P.E. les échantillons  $\text{Fe}(\text{SalAPA})_2\text{ClO}_4$  (désigné par FeP) et  $[\text{Fe}(\text{SalAEA})_2]\text{ClO}_4$  (désigné par FeE) à l'état solide et en solutions gelées. Dans l'échantillon initial FeP, le spectre de R.P.E. entre 301 et 108 K se compose d'un signal large isotrope à  $g_{\text{ef}} \approx 4,3$  dû aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  à spin fort, et d'un signal rhombique à  $g_{\text{ef}} \approx 2$  dû aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  à spin faible. L'évolution de leur intensité relative met en évidence une transition de spin graduelle et incomplète. Dans le cas de FeE, les seules mesures de susceptibilité magnétique statique ne donnent pas une preuve irréfutable de la transition de spin. Par contre, l'utilisation de la R.P.E. met en évidence la présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  à spin faible.

Au cours de la même année, ces auteurs [1.111] ont étudié par R.P.E. l'échantillon solvaté  $\text{FeP} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  de 301 à 77 K. La solvation abaisse notablement la température critique de transition de spin. Le broyage augmente l'intensité relative du signal à spin fort, tout comme la largeur de raie du signal à spin faible à toutes les températures. Cet élargissement suggère que les complexes résiduels à spin fort sont distribués aléatoirement dans les mêmes cristallites, et ne sont pas dans des domaines distincts de taille appréciable.

Toujours en 1984, Maeda *et al.* [1.112] ont utilisé la R.P.E. pour étudier la transition de spin graduelle entre 100 et 300 K de  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

En 1985, Timken *et al.* [1.113] ont étudié par R.P.E. de 300 à 132 K, les transitions de spin graduelles et quasi-complètes de  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $[\text{Fe}(3\text{-OEt-SalBzen})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (I) et  $[\text{Fe}(3\text{-OEt-SalBzen})_2]\text{BPh}_4$  (III). A partir de leurs observations, les auteurs ont postulé que le rapport  $3E/D$  demeurait constant tout au long de la transition de spin. Ceci est compatible avec la présence de domaines dans la transition de spin.

En 1986, Timken *et al.* [1.114] ont réalisé une étude par R.P.E. de 298 à 77 K de la transition de spin graduelle et presque complète de  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $[\text{Fe}(3\text{-OEt-SalAPA})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ . Les signaux à spin faible ( $g_{\text{ef}} \approx 2$ ) et à spin fort ( $g_{\text{ef}} \approx 4$ ) sont très semblables à ceux trouvés dans [1.110].

En 1987, Kennedy *et al.* [1.115] ont étudié par R.P.E. la transition de spin graduelle et complète de  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $[\text{Fe}(\text{acen})(\text{N-Me-imd})_2]\text{BPh}_4$ . A 295 K, le spectre présente un profil complexe avec  $g_{\text{ef}} \approx 8,4$  et 4 attribuable à un complexe de  $\text{Fe}^{3+}$  à spin fort dans un environnement distordu, et aussi un signal à  $g_{\text{ef}} \approx 2$ . Les auteurs précisent que la relaxation et/ou les interactions d'échange sont responsables de l'aspect inhabituel du spectre à température ambiante, ou encore que la relaxation entre les états de spin fort et de spin faible peut être extrêmement rapide ( $\sim 10^{-10}$  s), conduisant à un spectre moyenné.

En 1988, Mohan *et al.* [1.116] ont réalisé l'étude par R.P.E. de 298 à 78 K des deux composés  $[\text{Fe}(3\text{-CH}_3\text{OSPH})_2]\text{PF}_6$  et  $[\text{Fe}(3\text{-CH}_3\text{OSPH})_2]\text{BPh}_4$ , qui présentent une transition de spin graduelle et complète. A 298 K, on observe deux raies, l'une à  $g \approx 4,2$  et l'autre à  $g \approx 2,0$ . A basse température, le signal à  $g \approx 2,0$  est bien résolu et quand la température diminue, son intensité augmente jusqu'à dépasser celle de l'autre signal.

En 1990, Costes *et al.* [1.117] ont étudié par R.P.E. la transition de spin graduelle et quasi-complète du complexe ferrique  $[\text{Fe}(\text{AE})_2]\text{BPh}_4$ . Le spectre de R.P.E. à température ambiante se compose d'un signal large symétrique à  $g \approx 4$  attribuable aux espèces à spin fort, et d'une raie très faible à  $g \approx 2$ . A 90 K, on observe les signaux à spin faible et à spin fort. Aux températures proches de l'hélium liquide, la résolution du spectre est suffisante pour permettre l'observation d'un profil majoritaire de spin faible à  $g_x = 2,42$ ,  $g_y = 2,18$ ,  $g_z = 1,97$ , et de très faibles signaux de spin fort à  $g = 4,38$ ,  $g = 4,08$  et  $g = 1,46$ .

Plus récemment, la R.P.E. a été utilisée par Conti *et al.* (1993) dans  $[\text{Fe}(\text{3-OEt-SalAPA})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  [1.118], et par Brewer *et al.* (1995) dans  $[\text{Fe}(\text{5MeO-salen})(\text{NiL}^1)\text{Cl}]$  [1.119] et  $\text{Fe}(\text{amben})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [1.120], pour caractériser les transitions de spin de  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 1.3.1.2. Les composés de $\text{Ni}^{3+}$ ( $3d^7$ )

Le spectre de R.P.E. du spin fort ( $S = 3/2$ ) se réduit à une raie anisotrope, avec  $g = \frac{5}{3}g_s - \frac{2}{3}g_\ell$ , où  $g_s = 2$  et  $g_\ell = -3/2$ , de sorte que  $g = 13/3 = 4,33$ . Le spectre de R.P.E. du spin faible ( $S = 1/2$ ) consiste en une raie isotrope ou anisotrope avec  $g \approx 2$ . De même que dans le cas précédent (§1.3.1.1.), un facteur  $g$  apparent proche de 4,3 est la manifestation du spin fort tandis qu'un facteur  $g$  apparent proche de 2 est la manifestation du spin faible.

En 1982, Demazeau *et al.* [1.121] ont réalisé une étude de R.P.E., de 293 à 6 K, de la transition de spin très graduelle du  $\text{Ni}^{3+}$  dans l'oxyde  $\text{BaLaNiO}_4$ . A température ambiante, le spectre de R.P.E. est principalement constitué d'une raie à spin fort anisotrope, caractéristique du  $\text{Ni}^{3+}$  dans un environnement octaédrique allongé, avec un facteur  $g$  apparent proche de 4,3 et d'une raie minoritaire à spin faible à  $g \approx 2$ .

Quand la température diminue, l'intensité de la raie de spin faible augmente jusqu'à dépasser celle de la raie de spin fort. A 6 K, on observe seulement un signal anisotrope ( $g_{//} = 2,04$ ,  $g_{\perp} = 2,15$ ), qui peut être attribué aux ions  $\text{Ni}^{3+}$  à spin faible. Le faible excès de  $g_{\perp}$  par rapport à  $g_{//}$  caractérise un environnement tétragonal quasi-octaédrique.

### 1.3.1.3. Les composés de $\text{Co}^{2+}$ ( $3d^7$ )

Zarembowitch et Kahn [1.122] ont obtenu les spectres de R.P.E. de deux complexes de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{en})(\text{py})_2$  à spin faible et  $\text{Co}(\text{H}_2(\text{fsa})_2-(1,3\text{-pn}))(\text{py})_2$  à spin fort.

Le spectre de R.P.E. de spin faible consiste habituellement en une raie anisotrope ( $g_x = 2,289$ ,  $g_y = 2,206$ ,  $g_z = 2,046$ ), dont la valeur moyenne du facteur  $g$  n'est pas très différente de 2.

Le spectre de R.P.E. de spin fort ( $S = 3/2$ ) n'est observable qu'aux basses températures en raison du temps de relaxation spin-réseau très court des ions de  $\text{Co}^{2+}$  à spin fort. Ce spectre

présente clairement une distorsion rhombique ( $g_x = 5,75$ ,  $g_y = 4,54$ ,  $g_z = 2,22$ ). La valeur moyenne du facteur  $g$  à spin fort (4,17) est proche de celle ( $\sim 4,3$ ) des cas précédents (§1.3.1.1. et §1.3.1.2.).

En 1985, Zarembowitch *et al.* [1.123] ont étudié par R.P.E., de 230 à 4 K, le complexe  $\text{Co}(\text{H}_2\text{fsa}_2\text{phn})(\text{H}_2\text{O})_2$  qui présente une transition de spin avec un cycle d'hystérésis dont les températures critiques de descente et de montée du cycle sont respectivement  $T_c \downarrow \sim 101$  K et  $T_c \uparrow \sim 105$  K.

Aux environs de 230 K, un signal large apparaît à  $g = 2,3$ . Aux températures plus basses, ce signal se décompose en deux composantes (à  $\sim 130$  K), puis en trois (à  $\sim 80$  K). Les valeurs principales de  $g$  ( $g_x = 2,44$ ,  $g_y = 2,32$ ,  $g_z = 2,06$ ) sont caractéristiques de  $\text{Co}^{2+}$  dans l'état de spin faible. Elles sont typiques d'un doublet de spin dans un environnement allongé quasi-axial, ce qui suggère que l'électron non apparié se trouve principalement dans une orbitale de type  $z^2$ . Au dessous de 70 K, on observe un signal large à  $g \approx 5,11$ , caractéristique de  $\text{Co}^{2+}$  dans l'état de spin fort. Bien que l'état de spin fort soit majoritaire depuis la température ambiante jusqu'à 70 K, son signal de R.P.E. n'apparaît qu'aux températures proches de 4 K, en raison du temps de relaxation spin-réseau court dans l'état  $S = 3/2$ .

Toujours en 1985, Zarembowitch *et al.* [1.124] ont une nouvelle fois utilisé les mesures de R.P.E. en fonction de la température, pour étudier le complexe  $\text{Co}(\text{H}_2\text{fsa}_2\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2$  à transition de spin avec hystérésis à  $T_c \downarrow \sim 81,5$  K et  $T_c \uparrow \sim 84,6$  K. Les spectres de R.P.E. ont été obtenus en refroidissant l'échantillon de 300 à 4 K. Les résultats sont proches de ceux obtenus dans [1.123].

En 1986, Thuéry et Zarembowitch [1.125] ont étudié par R.P.E. les complexes  $\text{Co}(\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{en})(4\text{-Mepy})_2$  (G) et  $\text{Co}(\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{en})(4\text{-t-Bupy})_2$  (H) qui présentent une transition de spin dépendant de la température. Le composé G présente une transition de spin très graduelle et incomplète, alors que le composé H présente une transition de spin avec un cycle d'hystérésis à  $T_c \downarrow \sim 138$  K et  $T_c \uparrow \sim 154$  K.

En 1994, Faus *et al.* [1.126] ont confirmé par une étude de R.P.E. de 293 à 5 K la transition de spin graduelle et incomplète de  $\text{Co}^{2+}$  dans  $[\text{Co}(\text{dmvi})(\text{phen})_2\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ . A température ambiante, le spectre de R.P.E. des espèces à spin faible se réduit à un signal faible presque symétrique à  $g = 2,15$ . Son intensité augmente de façon significative quand la température diminue et révèle progressivement une symétrie axiale. A 5 K, un signal faible attribuable aux espèces résiduelles à spin fort apparaît, ce qui montre que la transition n'est pas complète.

### 1.3.2. Etude indirecte par R.P.E. des transitions de spin : composés du $\text{Fe}^{2+}$ ( $3d^6$ )

Il est difficile, sinon impossible, d'observer directement des transitions de spin par R.P.E. dans les composés ferreux, car l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est indétectable par R.P.E., non seulement dans son état diamagnétique de spin faible ( $S = 0$ ), mais aussi dans son état paramagnétique de spin fort ( $S = 2$ ), à cause d'un temps de relaxation spin-réseau très court et/ou d'une décomposition à champ nul très importante.

Cependant, on peut détecter par R.P.E. la transition de spin de  $\text{Fe}^{2+}$  de manière *indirecte*, à partir d'une analyse des modifications des spectres de R.P.E. de certaines sondes paramagnétiques qui sont des ions paramagnétiques étrangers incorporés dans la matrice. Notons qu'il peut y avoir deux causes différentes de telles modifications : d'une part, les interactions spin-spin entre les ions étrangers et  $\text{Fe}^{2+}$  à l'état de spin fort, d'autre part un changement de structure dans la matrice au cours de la transition de spin.

Dans le cas d'ions paramagnétiques étrangers, les modifications causées par ce changement de structure sont d'un intérêt particulier, puisqu'elles fournissent des données non pas sur les transformations plus ou moins triviales d'ordre à courte distance dans l'environnement des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , mais plutôt sur les transformations à longue distance qui impliquent la matrice complète. Notons aussi que le dopage des composés à transition de spin par des espèces étrangères peut modifier leurs caractéristiques, notamment les températures de transition et les paramètres du cycle d'hystérésis, ce qui peut se révéler très intéressant du point de vue de leurs applications techniques.

Jusqu'à présent, on a utilisé majoritairement les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) et  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5$ ) pour doper les composés ferreux à transition de spin.

#### 1.3.2.1. Composés dopés au $\text{Cu}^{2+}$

En 1987, Vreugdenhil *et al.* [1.127, 1.128] ont mis en évidence par des mesures de R.P.E. à température croissante, la transition de spin avec un cycle d'hystérésis à  $T_c \downarrow \sim 123,5$  K et  $T_c \uparrow \sim 144,5$  K dans le complexe ferreux bidimensionnel  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{btr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  dopé au  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2, I = 3/2$ ). Dans l'état de spin faible de  $\text{Fe}^{2+}$  (phase diamagnétique), le spectre de R.P.E. de  $\text{Cu}^{2+}$  est caractéristique d'un environnement tétragonal allongé ( $g_{//} = 2,29$ ,  $g_{\perp} = 2,05$ ), et

montre une structure hyperfine ainsi qu'une structure superhyperfine à neuf composantes due aux quatre atomes d'azote ( $I = 1$ ) des ligands pontants triazole situés dans le plan équatorial. Dans l'état de spin fort de  $\text{Fe}^{2+}$  (phase paramagnétique), la résolution du spectre de R.P.E. est limitée par les élargissements dipolaires et d'échange à cause des distances minimales faibles entre ions paramagnétiques.

En 1989, Ozarowski et McGarvey [1.129] ont étudié la R.P.E. de monocristaux du complexe  $[\text{Fe}(\text{PTZ})_6](\text{BF}_4)_2$  qui présente une transition de spin avec hystérésis à  $T_c \downarrow \sim 128$  K et  $T_c \uparrow \sim 134$  K. Le spectre de  $\text{Cu}^{2+}$  dans la phase paramagnétique est moyenné par l'effet Jahn-Teller dynamique ( $g = 2,16$ ). Cependant, il montre encore une structure hyperfine résolue parce que les distances entre ions paramagnétiques ( $\sim 1,086$  nm) sont plus longues que dans les autres complexes à transition de spin dopés avec du cuivre. Dans la phase diamagnétique, l'effet Jahn-Teller est bloqué et  $\text{Cu}^{2+}$  donne un spectre typiquement anisotrope ( $g_{//} = 2,303$ ,  $g_{\perp} = 2,076$ ), avec des structures hyperfine et superhyperfine bien résolues, semblables à celles signalées dans [1.127, 1.128]. Deux phases diamagnétiques différentes, l'une refroidie rapidement (I) et l'autre refroidie lentement (II), ont pu être détectées en utilisant  $\text{Cu}^{2+}$  comme sonde.

En 1991, Ozarowski *et al.* [1.130] ont suggéré, grâce aux études de R.P.E. sur des monocristaux de  $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{SeCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dopés au  $\text{Cu}^{2+}$  (pour ce dernier  $T_c \downarrow \sim 215$  K et  $T_c \uparrow \sim 220$  K), que la phase diamagnétique de ces composés avait une structure cristalline différente de celle de la phase paramagnétique.

### 1.3.2.2 Composés dopés au $\text{Mn}^{2+}$

En 1981, Rao *et al.* [1.131] ont utilisé pour la première fois la sonde paramagnétique  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$ ), afin de mettre en évidence par R.P.E. les transitions de spin dans les poudres  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $T_c = 182$  K et 121 K, respectivement). Dans  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ , les spectres de R.P.E. aux diverses températures sont très larges et la structure hyperfine est très difficile à déceler. Dans  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , au dessous de la température critique de transition de spin, on observe un spectre de poudre typique où la structure fine est plus faible que le terme Zeeman, et les raies sont suffisamment étroites pour que la structure hyperfine soit bien résolue. Au cours de la transition de spin, aucun changement ne se produit pour les paramètres  $D$  et  $E$ , si ce n'est une faible dépendance en température observée pour des systèmes qui ne subissent pas une telle transition. Ainsi, les auteurs concluent que tout

changement structural accompagnant la transition de spin concerne l'ordre à courte distance (à l'intérieur du complexe de  $\text{Fe}^{2+}$ ) et non l'ordre à longue distance impliquant la totalité du réseau.

En 1988, Ozarowski *et al.* [1.132] ont étudié par R.P.E. des monocristaux de  $\text{Mn}^{2+}$  dans l'une des deux formes cristallines de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2]$ , qui subit une transition de spin avec hystérésis entre 171,2 et 180,9 K. Les signaux de R.P.E. obtenus sont bien résolus et typiques d'un terme de structure fine comparable au terme Zeeman. Dans la phase diamagnétique, les composantes hyperfines sont très étroites, alors que dans la phase paramagnétique, elles sont beaucoup plus larges et tendent à s'élargir lorsqu'on abaisse la température. Cet élargissement est attribué aux champs magnétiques engendrés par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  à l'état de spin fort, ou à des effets de tension à l'origine d'une distribution des paramètres de structure fine dans le cristal de  $\text{Mn}^{2+}$ . Les faibles largeurs des raies dans la phase diamagnétique sont également observées dans le cas de la coexistence de domaines à spin faible et à spin fort. Dans les domaines de  $\text{Fe}^{2+}$  à spin faible formés dans les monocristaux au cours de la transition de spin, la largeur de raie de R.P.E. de  $\text{Mn}^{2+}$  indique que ces domaines sont plus grands (plus de cinquante molécules), que dans les poudres.

En 1989, Ozarowski et McGarvey [1.129] ont étudié par R.P.E. des monocristaux de  $\text{Mn}^{2+}$  dans  $[\text{Fe}(\text{PTZ})_6](\text{BF}_4)_2$  (voir le paragraphe précédent pour les résultats concernant le  $\text{Cu}^{2+}$ ).

La transition du spin fort au spin faible est indiquée par un rétrécissement soudain de largeur de raie de  $\text{Mn}^{2+}$  ainsi que par une diminution très rapide de la valeur de  $D$  quand la température décroît. On observe également à partir des spectres de R.P.E. de  $\text{Mn}^{2+}$ , l'existence de deux phases diamagnétiques distinctes : la phase rapidement refroidie (I) et la phase lentement refroidie (II). Sur la base de ces résultats, les auteurs ont conclu que la transition du spin fort au spin faible dans un seul et même système pouvait se produire aussi bien avec un changement de phase cristalline (si la phase II se forme) que sans un tel changement (si la phase I se forme), et que généralement le changement de phase cristalline est le résultat plutôt que la cause de la transition de spin.

En 1990, Dohan et McGarvey [1.133] ont réalisé une étude de R.P.E. de monocristaux de  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  dopés au  $\text{Mn}^{2+}$ . L'interprétation de l'élargissement des raies donnée par Rao *et al.* [1.131] (voir au début de ce paragraphe) a été disqualifiée parce qu'on a trouvé que l'élargissement de raie de R.P.E. dans la région de la transition de spin augmentait proportionnellement au champ magnétique, excluant tout mécanisme dipolaire magnétique. Les

transformations du spectre de R.P.E. observées au cours de la transition de spin ont été réinterprétées comme étant dues à la coexistence dans la matrice-hôte d'au moins trois domaines : (i) tout à l'état de spin fort, (ii) moitié à l'état de spin fort et moitié à l'état de spin faible, (iii) tout à l'état de spin faible, chacun de ces domaines étant caractérisé par un ensemble particulier de paramètres de structure fine de  $Mn^{2+}$ .

En 1991, Ozarowski *et al.* [1.130] ont étudié par R.P.E. des monocristaux de  $[Fe(btr)_2(SCN)_2] \cdot H_2O$  dopés au  $Mn^{2+}$  (voir paragraphe précédent pour les résultats concernant le  $Cu^{2+}$ ). Les spectres de  $Mn^{2+}$  obtenus leur ont permis de déterminer les paramètres  $D$  et  $a$ . A 170 K (état de spin fort de  $Fe^{2+}$ ),  $D = 0,066 \text{ cm}^{-1}$ ,  $a = 0$  tandis qu'à 110 K et 77 K (état de spin faible de  $Fe^{2+}$ ),  $D = 0,11 \text{ cm}^{-1}$ ,  $a = -0,0018 \text{ cm}^{-1}$  et  $D = 0,12 \text{ cm}^{-1}$ ,  $a = -0,0018 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Une telle différence des paramètres confirme l'existence d'une transformation structurale accompagnant la transition de spin.

La R.P.E. est certainement une technique trop complexe pour ne servir simplement qu'à la détection d'une transition de spin. Son utilisation se justifie essentiellement dans le cas où elle est capable de détecter des changements structuraux accompagnant cette transition.

Jusqu'à présent, on a seulement réalisé quelques études indirectes des transitions de spin par R.P.E., mais cette technique d'analyse pourrait certainement être appliquée à d'autres systèmes, en particulier ceux contenant des ions de transition autres que  $Fe^{2+}$ , comme par exemple  $Co^{3+}$ .

Comme nous allons le voir dans les chapitres suivants, en ce qui concerne le choix des sondes paramagnétiques pour les études de R.P.E. des transitions de spin, l'utilisation d'ions de transition avec une décomposition à champ nul tels que  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  devrait être privilégiée chaque fois que cela est possible, car les paramètres de l'hamiltonien sont très sensibles à la structure et la symétrie de l'environnement d'autant plus que ces ions ne subissent aucun effet Jahn-Teller.

## RÉFÉRENCES

- [1.1] W. Federer and D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3861.
- [1.2] M.D. Timken, A.M. Abdel-Mawgaud and D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 160.
- [1.3] E. König, J. Ritter, W. Irlner and H.A. Goodwin, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4681.
- [1.4] M.D. Timken, D.N. Hendrickson and E. Sinn, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3947.
- [1.5] M.D. Timken, C.E. Strouse, S.M. Soltis, S.A. Daverio, D.N. Hendrickson, A.M. Abdel-Mawgaud and S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 395.
- [1.6] E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha and S.M. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1924.
- [1.7] J. Zarembowitch, *New J. Chem.* **16** (1992) 255.
- [1.8] W.A. Baker and H.M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1184.
- [1.9] A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K. Boukheddaden and F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **13** (2000) 451.
- [1.10] H.A. Goodwin and R.N. Sylva, *Aust. J. Chem.* **21** (1968) 83.
- [1.11] J. Fleisch, P. Gütlich, K.M. Hasselbach and E.W. Müller, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 1184.
- [1.12] E. König, G. Ritter and S.K. Kulshreshtha, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1144.
- [1.13] E. König and G. Ritter, *Solid State Commun.* **18** (1976) 279.
- [1.14] P. Gütlich and A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **97** (1990) 1.
- [1.15] H. Köppen, E.W. Müller, C.P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner and P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* **91** (1982) 348.
- [1.16] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden and F. Varret, *J. Phys. I* **2** (1992) 1381.
- [1.17] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden and F. Varret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **234** (1993) 269.
- [1.18] L. Cambi and A. Cagnasso, *Atti Acad. Lincei* **13** (1931) 809.
- [1.19] A.H. White, R. Roper, E. Kokot, H. Waterman and R.L. Martin, *Aust. J. Chem.* **17** (1964) 294.

- [1.20] R.R. Heikes, R.C. Miller and R. Mazelsky, *Physica* **30** (1964) 1600.
- [1.21] R.N. Sylva and H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **20** (1967) 479.
- [1.22] D.L. Williams, D.W. Smith and R.C. Stouffer, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 590.
- [1.23] P.S.K. Chia and S.E. Livingstone, *Aust. J. Chem.* **22** (1969) 1825.
- [1.24] J.H. Ammeter, R. Bucher and N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7833.
- [1.25] J.H. Ammeter, *J. Magn. Reson.* **30** (1978) 299.
- [1.26] J.H. Ammeter, L. Zoller, J. Bachmann, E. Baltzer, E. Gamp, R. Bucher and E. Deiss, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 1063.
- [1.27] N. Hebedanz, F.H. Kölher, G. Müller and J. Riede, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3281.
- [1.28] P.G. Sim and E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 241.
- [1.29] M.E. Switzer, R. Wang, M.F. Rettig and A.H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7669.
- [1.30] E.K. Barefield, D.H. Busch and S.M. Nelson, *Quart. Rev., Chem. Soc.* **22** (1968) 457.
- [1.31] W. Kläui, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979) 700.
- [1.32] P. Gütllich, B.R. McGarvey and W. Kläui, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3704.
- [1.33] M.H. Chisholm, E.M. Kober, D.J. Ironmonger and P. Thornton, *Polyhedron* **4** (1985) 1869.
- [1.34] L. Sacconi, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 161.
- [1.35] W. Kläui, K. Schmidt, A. Bockmann, P. Hofmann, H.R. Schmidt and P. Stauffert, *J. Organomet. Chem.* **286** (1985) 407.
- [1.36] S. Haneda, K. Noriaki, Y. Yamaguchi and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan* **42** (1977) 31.
- [1.37] M. Eibschütz and M.E. Lines, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 726.
- [1.38] G. Demazeau, J.-L. Marty, B. Buffat, J.-M. Dance, M. Pouchard, P. Dordor et B. Chevalier, *Mat. Res. Bull.* **17** (1982) 37.
- [1.39] G. Demazeau, M. Pouchard, Z.-L. Ming and P. Hagenmuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **555** (1987) 64.
- [1.40] G. Demazeau, S.-H. Byeon, J.-M. Dance, J.-H. Choy, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) 283.
- [1.41] S. Ramasesha, T.V. Ramakrishnan and C.N.R. Rao, *J. Phys.* **C12** (1979) 1307.
- [1.42] P.M. Raccach and J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **155** (1967) 932.

- [1.43] H. Imoto and A. Simon, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 308.
- [1.44] E. König and K. Madeja, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 48.
- [1.45] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* **9** (1954) 753.
- [1.46] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* **9** (1954) 766.
- [1.47] M.F. Purcell and J.C. Kötzt, *Inorganic Chemistry* (Holt Saunders International Edition, Philadelphia) 1977, pp. 584-585.
- [1.48] A.H. Ewald, R.L. Martin, I.G. Ross and A.H. White, *Proc. Roy. Soc. London* **A280** (1964) 235.
- [1.49] C.G. Barraclough, *Trans. Faraday Soc.* **62** (1966) 1033.
- [1.50] R.C. Stoufer, D.W. Smith, E.A. Clevenger and T.E. Norris, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1167.
- [1.51] D.L. Williams, D.W. Smith and R.C. Stoufer, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 590.
- [1.52] E. König and S. Kremer, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **20** (1971) 143.
- [1.53] E. König and S. Kremer, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **22** (1971) 45.
- [1.54] E. König and S. Kremer, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **26** (1972) 311.
- [1.55] J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.-P. Itie, A. Pollian and M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **234** (1993) 234.
- [1.56] R.L. Martin and A.H. White, *Trans. Metal Chem.* **4** (1968) 113.
- [1.57] H.A. Goodwin, *Coord. Chem. Revu* **18** (1976) 293.
- [1.58] P. Gütllich, *Struct. and Bonding* **44** (1981) 83.
- [1.59] C.N.R. Rao, *Int. Revu Phys. Chem.* **4** (1985) 19.
- [1.60] E. König, G. Ritter and S.K. Kulshreshtha, *Chem. Revu* **85** (1985) 219.
- [1.61] E. König, *Progr. Inorg. Chem.* **35** (1987) 527.
- [1.62] J.K. Beattie, *Adv Inorg. Chem.* **32** (1988) 1.
- [1.63] M. Bacci, *Coord. Chem. Revu* **86** (1988) 245.
- [1.64] H. Toftlund, *Coord. Chem. Revu* **94** (1989) 67.
- [1.65] P. Gütllich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 2024.
- [1.66] P. Gütllich and J. Jung, *Nuovo Cimento* **18D** (1996) 107.

- [1.67] Y. Servant, C. Cantin, J. Kliava and O. Kahn, dans : *1st Asia-Pacific EPR/ESR Symposium, Programme and Abstracts* (City University of Hong Kong, 20-24 January 1997), p. 181.
- [1.68] O. Kahn, J. Kröber and C. Jay, *Adv Mater.* **4** (1992) 718.
- [1.69] O. Kahn and C. Jay Martinez, *Science* **279** (1998) 44.
- [1.70] J.D. Lee, *Précis de chimie minérale* (Dunod, Paris) 1973, pp. 240-244.
- [1.71] C.J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory* (Mc Graw-Hill, New-York) 1962, pp. 62-69.
- [1.72] F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* (Wiley Interscience, New-York) 1971, pp. 269-272.
- [1.73] P. Thuéry, J. Zarembowitch, A. Michalowicz and O. Kahn, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 851.
- [1.74] O. Kahn, *Structure électronique des éléments de transition : ions et molécules complexes* (Presses Universitaires de France, Paris) 1977, pp. 64-65.
- [1.75] S.W. Biernacki, *Phys. Stat. Sol. (b)* **118** (1983) 525.
- [1.76] P. Fleury et J.P. Mathieu, *Chaleur, thermodynamique, états de la matière* (Editions Eyrolles, Paris) 1961, pp. 283-302.
- [1.77] C. Cantin, (Thèse instrumentations et mesures, Université de Bordeaux I) 1997, p. 25.
- [1.78] J.H. Ammeter, *Nouv. J. Chim.* **4** (1980) 631.
- [1.79] J.H. Van Santen and J.S. Van Wieringen, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **71** (1952) 420.
- [1.80] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B25** (1969) 925.
- [1.81] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B26** (1970) 1046.
- [1.82] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [1.83] C. Cantin, J. Kliava, A. Marbeuf and D. Mikailitchenko, *Eur. Phys. J.* **B12** (1999) 525.
- [1.84] H. Sorai and S. Seki, *J. Chem. Phys. Solids* **35** (1974) 555.
- [1.85] K.F. Purcell and M.F. Edwards, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2620.
- [1.86] R. Jakobi, H. Spiering, P. Gülich, *J. Phys. Chem. Solids* **53** (1992) 267.
- [1.87] C.P. Slichter and H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 2142.
- [1.88] O. Kahn, *Molecular Magnetism* (VCH Publishers, Inc., New-York) 1993, pp. 60-65.
- [1.89] R. Zimmermann and E. König, *J. Phys. Chem. Solids* **38** (1977) 779.

- [1.90] S. Usha, K. Srinivasan, C.N.R. Rao, *Chem. Phys.* **100** (1985) 447.
- [1.91] J.-A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret and J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 4650.
- [1.92] E. König, B. Kanellapoulos, B. Powietzka and H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4944.
- [1.93] T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 4199.
- [1.94] T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 4557.
- [1.95] N. Sasaki and T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 3472.
- [1.96] N. Sasaki and T. Kambara, *Phys. Rev* **B40** (1989) 2442.
- [1.97] R.A. Bari and J. Silvadiere, *Phys. Rev* **B5** (1972) 4466.
- [1.98] S. Ohnishi and S. Sugano, *J. Phys.* **C14** (1981) 39.
- [1.99] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E.W. Muller and P. Gülich, *Chem. Phys.* **68** (1982) 65.
- [1.100] P. Adler, L. Wiehl, E. Meissner, C.P. Köhler, H. Spiering and P. Gülich, *J. Phys. Chem. Solids* **48** (1987) 517.
- [1.101] S. Ramasesha, T.V. Ramakrishnan and C.N.R. Rao, *J. Phys.* **C12** (1979) 1307.
- [1.102] R. Zimmermann, *J. Phys. Chem. Solids* **44** (1983) 151.
- [1.103] C. Flick and E. Gelerinter, *Chem. Phys. Lett.* **23** (1973) 422.
- [1.104] L. Cambi and A. Cagnasso, *Atti Acad. Lincei* **13** (1931) 809.
- [1.105] C. Flick, E. Gelerinter, J.B. Zimmerman and N.V. Duffy, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2945.
- [1.106] E. Gelerinter, M.E. Stefanov, T.E. Lockhart, D.P. Ringer and N.V. Duffy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 1137.
- [1.107] M.S. Haddad, M.W. Lynch, W.D. Federer and D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 123.
- [1.108] M.S. Haddad, M.W. Lynch, W.D. Federer and D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 131.
- [1.109] H. Ohshio, Y. Maeda and Y. Takashima, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2684.
- [1.110] W.D. Federer and D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3861.

- [1.111] W.D. Federer and D.N. Hendrickson, *ibid.* 3870.
- [1.112] Y. Maeda, N. Tsutsumi and Y. Takashima, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2440.
- [1.113] M.D. Timken, D.N. Hendrickson and E. Sinn, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3947.
- [1.114] M.D. Timken, C.E. Strouse, S.M. Soltis, S.A. Daverio, D.N. Hendrickson, A.M. Abdel-Mawgoud and S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 395.
- [1.115] B.J. Kennedy, A.C. McGrath, K.S. Murray, B.W. Skelton and A.H. White, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 483.
- [1.116] M. Mohan, N.S. Gupta, L. Chandra, N.K. Jha and R.S. Prasad, *Inorg. Chim. Acta* **141** (1988) 185.
- [1.117] J.P. Costes, F. Dahan and J.P. Laurent, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2448.
- [1.118] A.J. Conti, R.K. Chadha, K.M. Sena, A.L. Rheingold and D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 2670.
- [1.119] C.T. Brewer, G. Brewer, G.B. Jameson, P. Kamaras, L. May and M. Rapta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1** (1995) 37.
- [1.120] C.T. Brewer, J. Jasinski, W. Mahany, L. May and S. Prytkov, *Inorg. Chim. Acta* **232** (1995) 183.
- [1.121] G. Demazeau, J.-M. Marty, B. Buffat, J.-M. Dance, M. Pouchard, P. Dordor et B. Chevalier, *Mat. Res. Bull.* **17** (1982) 37.
- [1.122] J. Zarembowitch and O. Kahn, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 589.
- [1.123] J. Zarembowitch, R. Claude and P. Thuéry, *Nouv. J. Chim.* **9** (1985) 467.
- [1.124] J. Zarembowitch, R. Claude and O. Kahn, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1576.
- [1.125] P. Thuéry and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2001.
- [1.126] J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J.A. Real and J. Sletten, *Inorg. Chem.* **33** (1994) 5535.
- [1.127] W. Vreugdenhil, J.G. Haasnoot, O. Kahn, P. Thuéry and J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5272.
- [1.128] W. Vreugdenhil, J.H. Van Diemen, R.A.G. De Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, A.M. Van Der Kraan, O. Kahn and J. Zarembowitch, *Polyhedron* **9** (1990) 2971.
- [1.129] A. Ozarowski and B.R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2262.

[1.130] A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B.R. McGarvey, A. Mislankar and J.E. Drake, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3167.

[1.131] P.S. Rao, A. Reuveni, B.R. McGarvey, P. Ganguli and P. Gülich, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 204.

[1.132] A. Ozarowski, B.R. McGarvey, A.B. Sarkar and J.E. Drake, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 628.

[1.133] P.E. Doan and B.R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 874.



# CHAPITRE 2

## *TRANSITION DE SPIN DANS UN CRISTAL POLYMERE : ETUDE DE $[Fe(NH_2TRZ)_3](NO_3)_2$ PAR R.P.E. DE L'ION $Cu^{2+}$*

*La résonance paramagnétique électronique dans un composé polymère fer(II)-1,2,4-triazole  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé au cuivre ou au manganèse est étudiée à différentes températures au voisinage de la transition de spin et au-dessous de la transition de spin faible à spin fort des ions  $Fe^{2+}$ . Des spectres anisotropes typiques de  $Cu^{2+}$  sont observés entre les températures de l'hélium liquide et de l'azote liquide dans une configuration Jahn-Teller statique, alors que les spectres à température ambiante subissent une moyenne dynamique. Aux températures intermédiaires les spectres anisotropes et moyennés coexistent. Ces résultats sont expliqués par l'existence d'une distribution gaussienne de la différence  $\Delta$  d'énergie entre les vallées inférieures et supérieures des surfaces d'énergie Jahn-Teller, due au désordre de structure cristalline. Les paramètres de la distribution sont évalués comme suit : 0,021 eV valeur moyenne de  $\Delta$  et 0,0066 eV écart type.*



## 2.1. INTRODUCTION

Les systèmes polymères fer(II)-4-R substitué par 1,2,4-triazole (R étant un substituant) subissent des transitions thermo-induites de spin faible à spin fort des ions  $Fe^{2+}$  très abruptes [2.1]. Ces transitions se produisent avec des cycles d'hystérésis larges au voisinage de la température ambiante ou à des températures plus élevées et sont accompagnées d'un changement important de couleur, de rose dans l'état de spin faible au blanc dans l'état de spin fort de  $Fe^{2+}$ , rendant ces matériaux intéressants en raison de leur utilisation possible en tant que dispositifs électroniques moléculaires pour l'enregistrement et le traitement de l'information.

Afin d'appliquer la technique de la R.P.E. (voir annexe I) aux études des transitions de spin, les composés fer(II)-1,2,4-triazole ont été dopés avec des sondes paramagnétiques de  $Cu^{2+}$  et de  $Mn^{2+}$  [2.2-2.4]. Ce chapitre traite un aspect particulièrement intéressant de la R.P.E. de  $Cu^{2+}$  dans ces composés concernant les manifestations de l'effet de Jahn-Teller (JT) dans  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ , à savoir, une coexistence des spectres R.P.E. JT anisotropes et isotropes dans une certaine gamme de températures. Un comportement semblable a été observé dans de nombreux cristaux mais n'a jamais été expliqué d'une manière satisfaisante, voir par exemple [2.5-2.11]. Ici nous proposons une explication de ces résultats en termes de modèle simple faisant intervenir des distributions des contraintes aléatoires dans le cristal.

## 2.2. STRUCTURE DU COMPOSE $[Fe(NH_2TRZ)_3](NO_3)_2$

Le complexe ferreux  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  sous forme de poudre a été synthétisé au Laboratoire des Sciences Moléculaires de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (LSM-ICMCB), par l'équipe d'Olivier Kahn. Ce composé possède un réseau avec une molécule formée d'un complexe où le  $Fe^{2+}$  est associé à un ligand 4-amino-1,2,4-triazole (en abrégé  $NH_2trz$ ) et à un anion  $(NO_3^-)_2$ .

De par sa capacité à ponter par les azotes qui ne portent pas les atomes d'hydrogène, le ligand  $NH_2trz$  forme souvent des composés polymères. Les données de diffraction de rayons X [2.12, 2.13] indiquent que ce composé est mal cristallisé, ce qui rend difficile la détermination de sa structure. Néanmoins, les données d'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) obtenues par M. Verelst *et al* [2.14] suggèrent fortement que dans l'état de spin faible, les ions  $Fe^{2+}$  forment une chaîne linéaire dans laquelle deux ions ferreux adjacents sont triplement pontés

par les azotes en position 1 et 2 des ligands  $\text{NH}_2\text{trz}$ . En outre, les données d'EXAFS indiquent une distance inter-chaîne plus longue et une longueur de corrélation relativement courte probablement due à un certain degré de flexibilité des chaînes. L'absence de déprotonation des ligands aminotriazole exclut la possibilité d'une coordination par trois azotes. L'environnement du fer de coordinence 6 est représenté sur la figure 2.1.

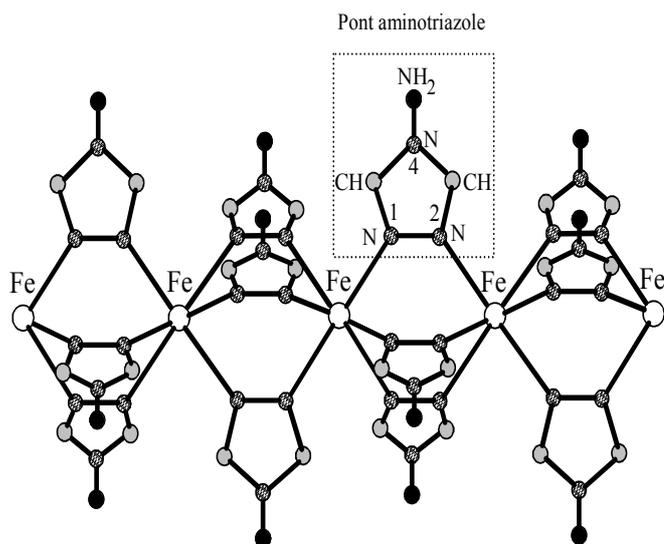


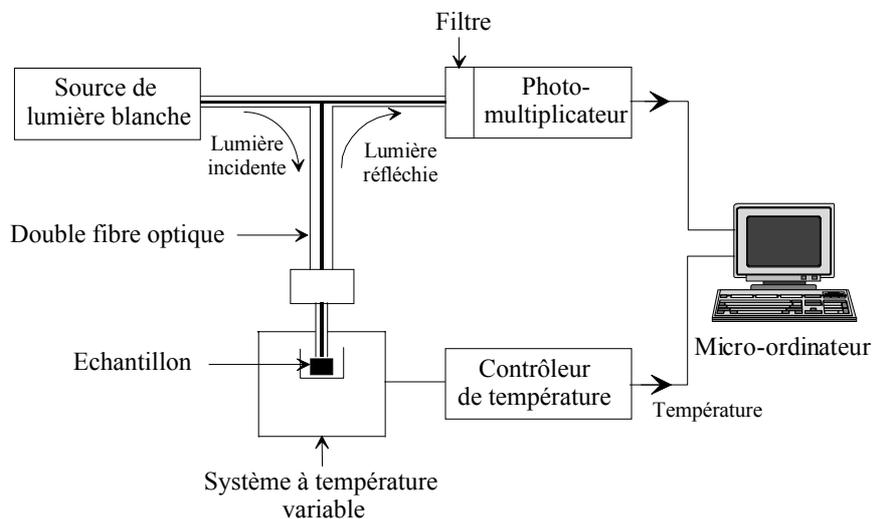
Figure 2.1. Structure du composé polymère  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ .

### 2.3. DETECTION OPTIQUE DE LA TRANSITION DE SPIN

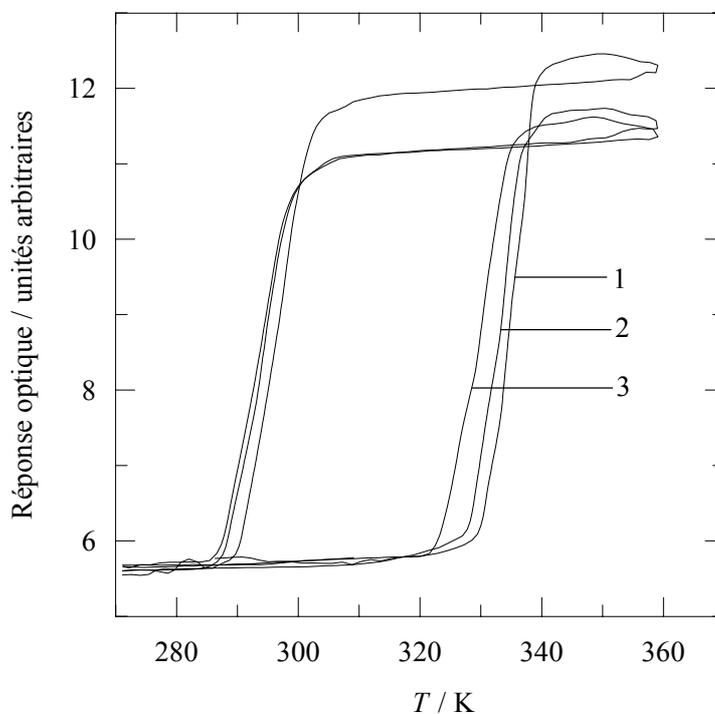
Pour les composés à base moléculaire contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  entourés de dérivés 1,2,4-triazoles, la transition de spin thermo-induite s'accompagne d'un changement brutal de couleur, du rose vif dans l'état de spin faible de  $\text{Fe}^{2+}$  à blanc crayeux dans l'état de spin fort de  $\text{Fe}^{2+}$ . Cet effet thermochrome peut être observé par un dispositif optique décrit par Kahn et Codjovi [2.15] (figure 2.2).

Un porte-échantillon, contenant environ 50 mg de poudre polycristalline, est monté sur la terminaison d'une double fibre optique et plongé dans un système à température variable. La température augmente ou diminue à raison d'un degré par minute. Un photomultiplicateur muni d'un filtre interférentiel à 520 nm, convertit la lumière réfléchie par l'échantillon en un courant électrique dont la variation traduit le changement de couleur. Etant donné que le composé à transition de spin n'absorbe à 520 nm que dans son état de spin faible, le courant est nul pour la

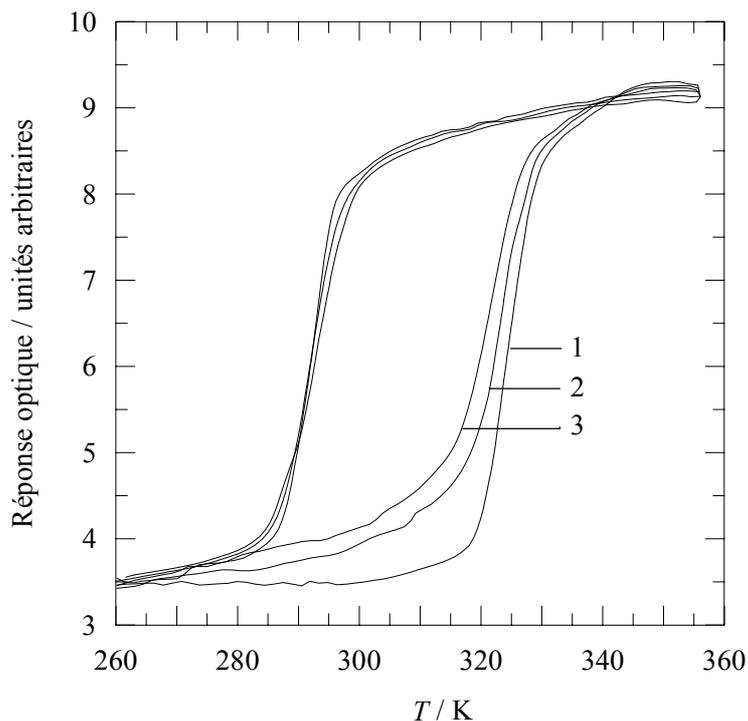
couleur rose vif correspondant au spin faible, et au contraire maximal pour la couleur blanche correspondant au spin fort. Un micro-ordinateur contrôle le bon déroulement de l'analyse et enregistre les données.



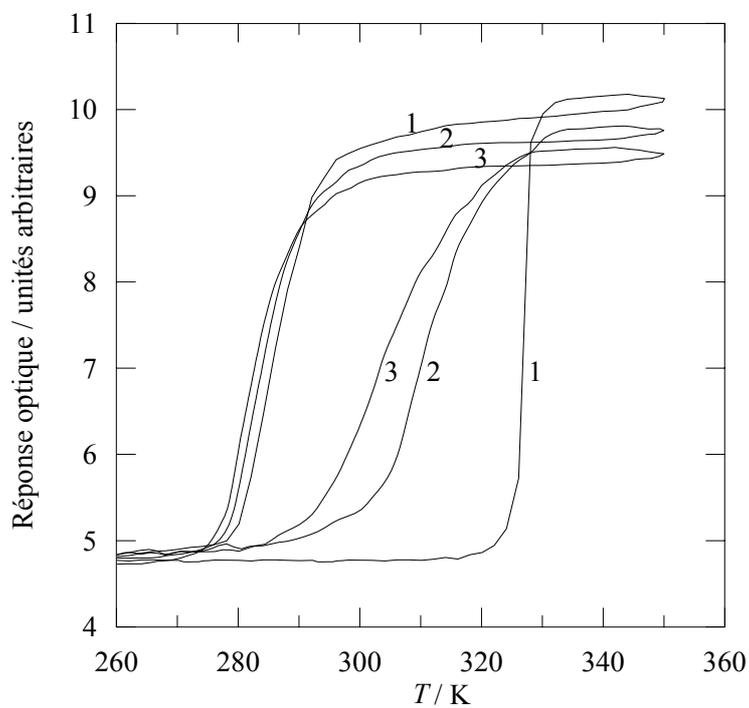
**Figure 2.2.** Dispositif utilisé pour la détection optique de la transition de spin dans les composés dérivés du  $Fe(II)$ -1,2,4-triazole (d'après la réf. [2.16]).



**Figure 2.3.** Détection optique de la transition de spin de  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% de  $Cu/Fe$ . Les cycles thermiques successifs sont indiqués 1, 2 et 3.



**Figure 2.4.** Détection optique de la transition de spin de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dopé avec 10% de Cu/Fe. Les cycles thermiques successifs sont indiqués 1, 2 et 3.



**Figure 2.5.** Détection optique de la transition de spin de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dopé avec 1% de Mn/Fe. Les cycles thermiques successifs sont indiqués 1, 2 et 3.

Deux composés  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopés avec 1 et 10% Cu/Fe ainsi qu'un composé  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% Mn/Fe ont été préparés au LSM-ICMCB par l'équipe d'Olivier Kahn. Pour chacun d'eux, on observe un changement radical de couleur, du rose vif dans l'état de spin faible des ions  $Fe^{2+}$  à blanc crayeux dans l'état de spin fort de ces mêmes ions.

Les résultats de la réponse optique pour les composés dopés avec 1 et 10% de Cu/Fe et le composé dopé avec 1% Mn/Fe sont donnés respectivement, par les figures 2.3, 2.4 et 2.5 [2.17].

Pour les cycles thermiques successifs du composé dopé avec 1% de Cu/Fe, la température critique de transition dans le mode de refroidissement qui est  $T_{c\downarrow} = 297$  K pour le premier cycle, diminue légèrement, pour se stabiliser aux environs de 294 K pour les cycles suivants. En revanche, la température critique de transition dans le mode de chauffage diminue à chaque cycle, passant par les valeurs  $T_{c\uparrow} = 336, 334$  et 330 K.

Pour le composé dopé avec 10% de Cu/Fe, on observe une évolution similaire des températures critiques de transition. Initialement de 294 K, la température critique de transition dans le mode de refroidissement se stabilise à  $T_{c\downarrow} = 293$  K, alors que celle dans le mode de chauffage diminue légèrement à chaque cycle, passant par les valeurs  $T_{c\uparrow} = 324, 323$  et 321 K.

Pour les cycles thermiques successifs du composé dopé avec 1% de Mn/Fe, la température critique de transition dans le mode de refroidissement est  $T_{c\downarrow} = 286$  K pour le premier cycle, puis elle se stabilise aux environs de 283 K pour les cycles suivants. En revanche, la température critique de transition dans le mode de chauffage diminue de façon importante à chaque cycle, passant par les valeurs  $T_{c\uparrow} = 327, 311$  et 304 K.

L'augmentation du niveau de dopage au  $Cu^{2+}$  affecte peu la température critique de transition dans le mode de refroidissement, où elle passe de 294 à 293 K dans le troisième cycle thermique des composés dopés avec 1 et 10% de Cu/Fe, respectivement. En revanche elle modifie de façon sensible la température critique de transition dans le mode de chauffage qui diminue alors de 9 K, passant ainsi de 330 K à 321 K, c'est-à-dire une température plus proche encore de l'ambiante. On obtient ainsi un cycle d'hystérésis centré sur 307 K au lieu de 312 K initialement. Notons toutefois que l'effet bénéfique du dopage avec 10% de Cu/Fe est contrebalancé par un affaiblissement de la largeur du cycle, qui ne vaut plus alors que 28 K, au lieu de 36 K, et que le passage d'un état de spin vers un autre se fait moins brutalement.

Les températures critiques de transition situées au voisinage de la température ambiante et les largeurs de cycles stabilisés importantes font que le composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  est très intéressant pour des applications industrielles.

Le dopage au  $\text{Mn}^{2+}$  au lieu de  $\text{Cu}^{2+}$  affecte considérablement les paramètres du cycle d'hystérésis. Les températures critiques du troisième cycle dans les modes de chauffage et de refroidissement qui, pour le composé à 1% de Cu/Fe valaient respectivement  $T_{c\uparrow} = 330$  K et  $T_{c\downarrow} = 294$  K, laissent place à des valeurs beaucoup plus faibles,  $T_{c\uparrow} = 304$  K et  $T_{c\downarrow} = 283$  K, pour le composé à 1% de Mn/Fe, soit une largeur du cycle d'hystérésis de 21 K seulement.

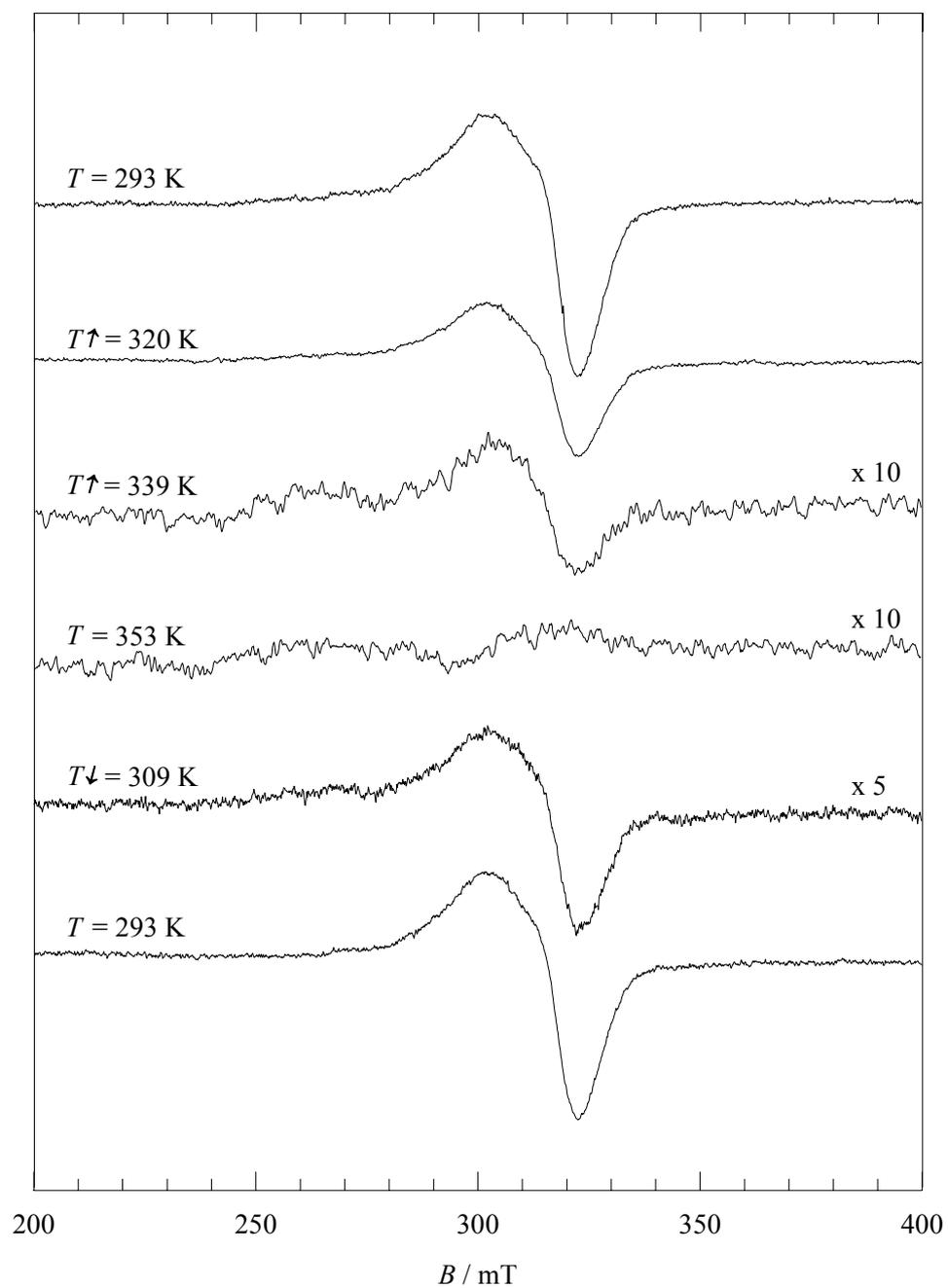
## 2.4. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE R.P.E.

Les spectres de R.P.E. ont été enregistrés avec un spectromètre (Varian) en bande X (9,5 GHz) utilisant une double cavité rectangulaire de mode  $\text{TE}_{102}$ . Le DPPH,  $g_{\text{DPPH}} = 2,00366 \pm 0,00004$ , et le MgO : solution solide de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $g_{\text{MgO}} = 2,0014 \pm 0,0001$ ,  $A_{\text{MgO}} = (81,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , ont été utilisés comme repères du champ.

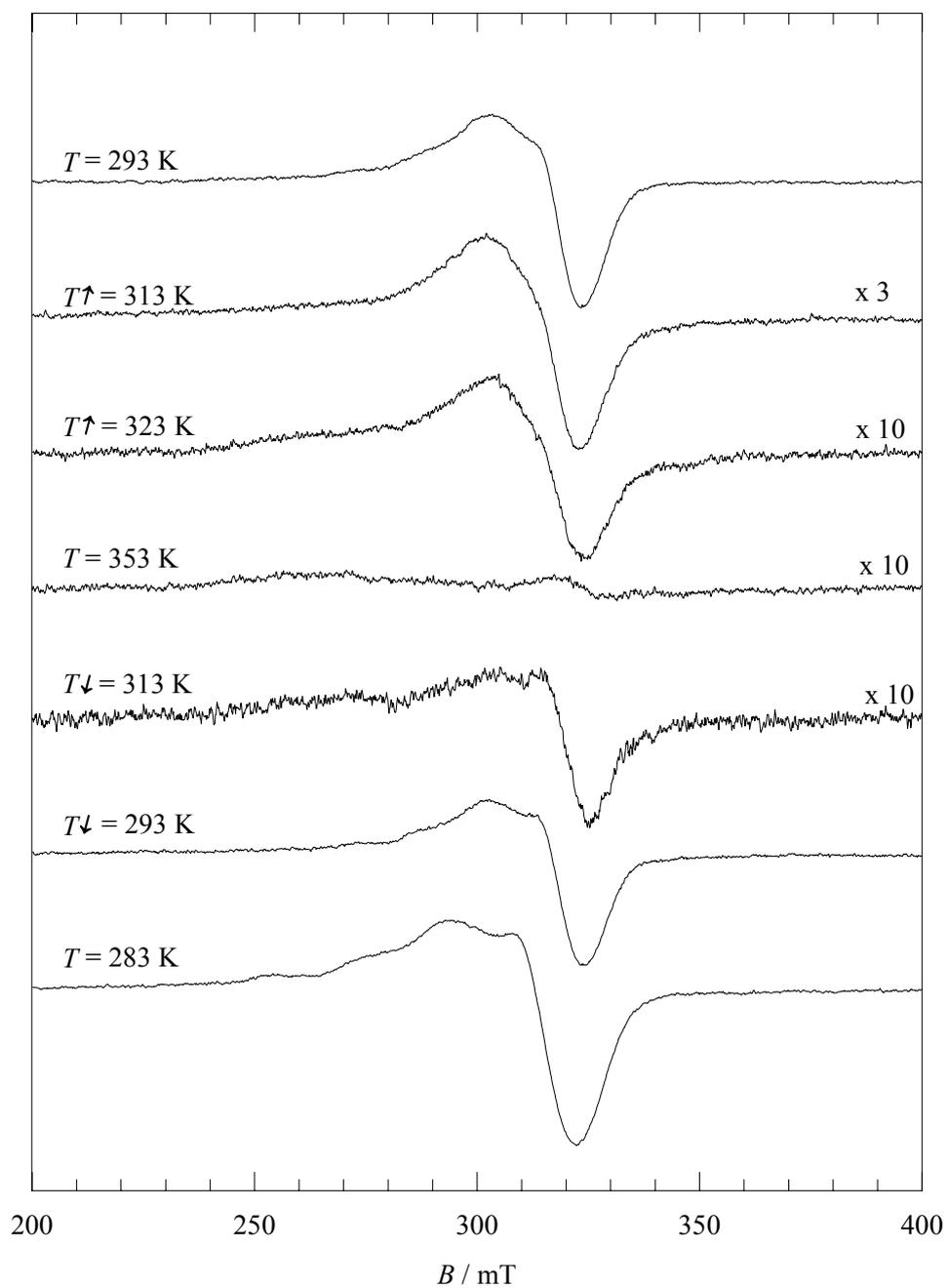
Les spectres de R.P.E. du composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dopé avec 1 puis 10 % de Cu/Fe, ainsi que ceux obtenus pour le même composé dopé avec 1% de Mn/Fe, ont été mesurés dans les modes de chauffage et de refroidissement entre 268 et 353 K, pour le deuxième cycle d'hystérésis (figures 2.6 à 2.8 respectivement) [2.4].

Dans le mode de chauffage, tant que la température est inférieure à la température critique, on observe pour l'échantillon dopé au cuivre le spectre de R.P.E. de  $\text{Cu}^{2+}$  à  $g_{\text{ef}} \approx 2$ . Pour l'échantillon dopé au manganèse, les spectres de R.P.E. dans l'état de spin faible de  $\text{Fe}^{2+}$  présentent une structure fine, témoignant d'une basse symétrie des sites de  $\text{Mn}^{2+}$ , notamment une singularité faible à  $g_{\text{ef}} \approx 4,3$  typique des ions  $S = 5/2$  dans un champ cristallin fort [2.18]. Au cours de la transition du spin faible au spin fort, les signaux de R.P.E. de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  s'élargissent jusqu'à devenir inobservables lorsque tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont dans leur état paramagnétique.

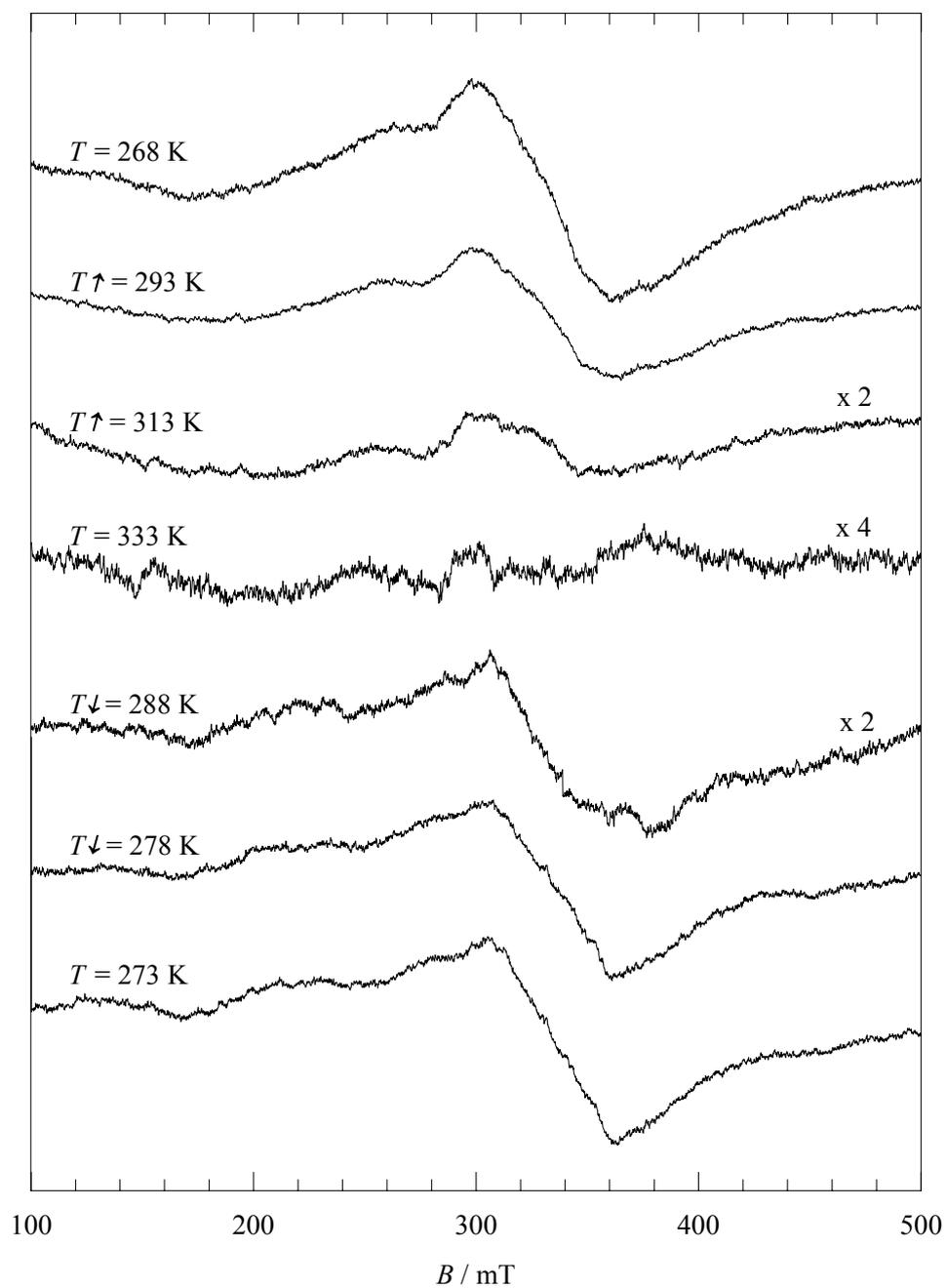
Dans le mode de refroidissement, lorsque la température diminue au dessous de la température critique, la transition du spin fort au spin faible se produit et la forme initiale des signaux de R.P.E. est approximativement restaurée.



**Figure 2.6.** Spectres de R.P.E. en bande X pour  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% de Cu/Fe dans les modes de chauffage ( $T \uparrow$ ) et de refroidissement ( $T \downarrow$ ).

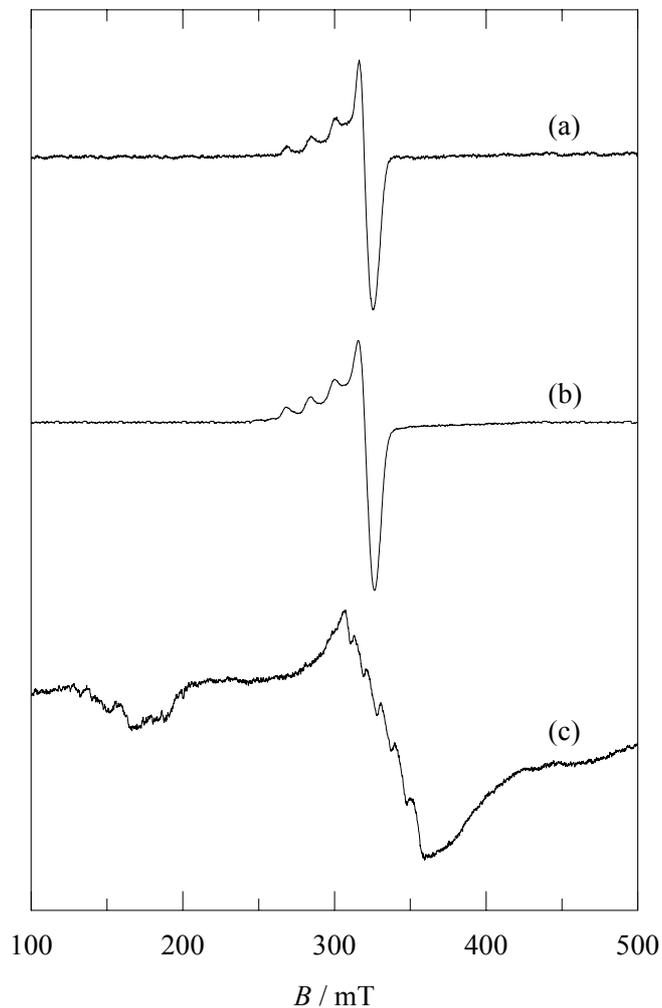


**Figure 2.7.** Spectres de R.P.E. en bande X pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dopé avec 10% de Cu/Fe dans les modes de chauffage ( $T\uparrow$ ) et de refroidissement ( $T\downarrow$ ).



**Figure 2.8.** Spectres de R.P.E. en bande X pour  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% de Mn/Fe dans les modes de chauffage ( $T \uparrow$ ) et de refroidissement ( $T \downarrow$ ).

Lorsqu'on abaisse la température jusqu'à 113 K, le signal de  $\text{Mn}^{2+}$  varie peu, tandis que celui de  $\text{Cu}^{2+}$  se transforme radicalement (figure 2.9).



**Figure 2.9.** Spectres de R.P.E. à 113 K pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dopé avec : (a) 1% de  $\text{Cu}/\text{Fe}$  ; (b) 10% de  $\text{Cu}/\text{Fe}$  ; (c) 1% de  $\text{Mn}/\text{Fe}$ .

Dans le spectre de R.P.E. de  $\text{Mn}^{2+}$ , on observe le sextet hyperfin bien résolu dans sa composante centrale à  $g_{\text{cf}} \approx 2,0$ . L'écart moyen entre raies consécutives du sextet hyperfin vaut 9,1 mT, ce qui constitue une valeur typique de la constante hyperfine de cet ion. Sur le spectre enregistré à 4 K (non présenté ici), on voit clairement une raie étroite supplémentaire au milieu de la singularité à  $g_{\text{cf}} \approx 4,3$  de  $\text{Mn}^{2+}$  qui peut être attribuée à des traces de  $\text{Fe}^{3+}$  présentes dans l'échantillon.

Dans le spectre de R.P.E. de  $Cu^{2+}$ , l'anisotropie du facteur  $g$  augmente et le quadruplet hyperfin qui n'était pas initialement résolu dans l'orientation parallèle est désormais bien visible.

La transition du spin faible au spin fort de  $Fe^{2+}$  est détectée par la disparition du signal R.P.E. de  $Cu^{2+}$  [2.4]. En raison du caractère complet et abrupt de la transition de spin [2.1], quelques Kelvins au-dessous de la température caractéristique de transition, il ne reste pratiquement que des ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin faible, de sorte que les spectres R.P.E. de  $Cu^{2+}$  en ces conditions sont caractéristiques des ions de cuivre magnétiquement dilués.

A de basses températures (entre 7 et 100 K) on observe des spectres de R.P.E. typiques d'ions  $Cu^{2+}$  sujet aux déformations statiques Jahn-Teller. Ces spectres montrent une anisotropie du facteur  $g$  marquée et un quadruplet hyperfin bien résolu dans l'orientation parallèle du champ magnétique appliqué  $B$ , et peuvent être décrits par l'hamiltonien de spin :

$$\mathcal{H} = \beta S \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + S \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}. \quad (2.1)$$

Contrairement à quelques autres composés moléculaires à transition de spin [2.19], aucune structure superhyperfine provenant des ions d'azote voisins n'est résolue. On n'observe aucune modification des spectres à des températures situées au dessus de la boucle d'hystérésis.

Quand on augmente ultérieurement la température, des changements prononcés se produisent dans la forme des spectres de R.P.E., comme on peut le voir sur la figure 2.10. Il est tentant d'attribuer ces changements au rétrécissement dynamique du spectre à basse température, néanmoins, le caractère des transformations des spectres avec la température est peu commun. En effet, on n'observe pas le rapprochement progressif des raies spectrales, au centre du spectre, caractéristique de la moyenne dynamique due aux "sauts" rapides du complexe de JT entre les différentes vallées d'énergie (par exemple, cf. [2.9-2.11, 2.20, 2.21]). Au lieu de cela, un nouveau signal légèrement asymétrique ne montrant aucune structure hyperfine résolue, surgit et remplace graduellement celui observé à basses températures. Les raies appartenant à ce dernier signal diminuent en intensité mais ne subissent aucun élargissement ou décalage apparent. Les vestiges de ces raies sont encore présents jusqu'au début de la transition de spin faible à spin fort (320 K).

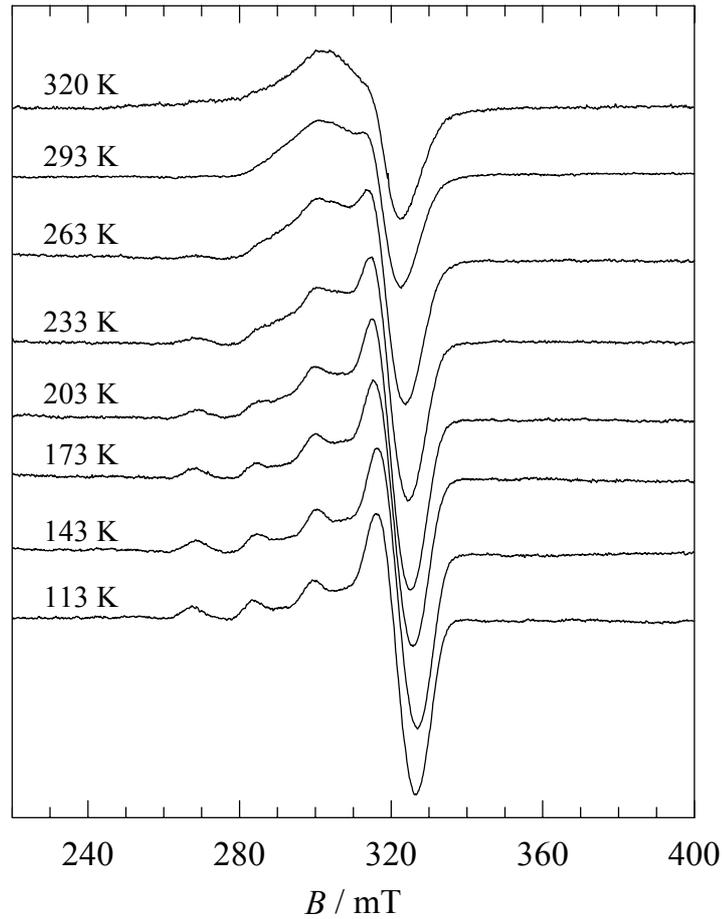


Figure 2.10. Spectres de R.P.E. en bande X pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dopé avec 1% de Cu/Fe à température variable en dessous de l'hystérésis.

## 2.5. DETERMINATION DES PARAMETRES DE L'HAMILTONIEN DE SPIN

### 2.5.1. Simulations numériques

Les simulations numériques des spectres de R.P.E. ont été effectuées en utilisant un logiciel développé au laboratoire (voir annexe II). Les spectres à basses et à hautes températures ont été simulés au moyen de la relation suivante [2.18] :

$$\mathcal{F}(B) = \sum_{l=1}^2 a_l \sum_{m=-\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \overline{W}_m(g_x, g_y, g_z, \vartheta, \varphi) \left| \frac{dB_{\text{res}l}}{dh\nu} \right| F\left(\frac{B - B_{\text{res}l}}{DB_l}\right). \quad (2.2)$$

Ici la première somme tient compte de la présence des deux isotopes de cuivre,  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$ , avec les abondances isotopiques naturelles respectives  $a_l$  de 69,1% et 30,9%. La deuxième somme tient compte des quatre raies hyperfines permises, le nombre quantique  $m$  variant de

$-3/2$  à  $+3/2$ . Les intégrales sur  $\vartheta$  et  $\varphi$  tiennent compte des orientations aléatoires des sites paramagnétiques par rapport à la direction du champ magnétique directeur.  $\overline{W}_m(g_x, g_y, g_z, \vartheta, \varphi)$  est la probabilité de transition,  $B_{resl}$  est le champ magnétique de résonance,  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence micro-ondes du spectromètre. Une forme de raie Gaussienne  $F[(B - B_{resl})/\Delta B_l]$ , avec une largeur dépendante de l'orientation est choisie afin de rendre compte des différents mécanismes d'élargissement, à savoir, le désordre statique, la structure superhyperfine non résolue, etc..[2.18].

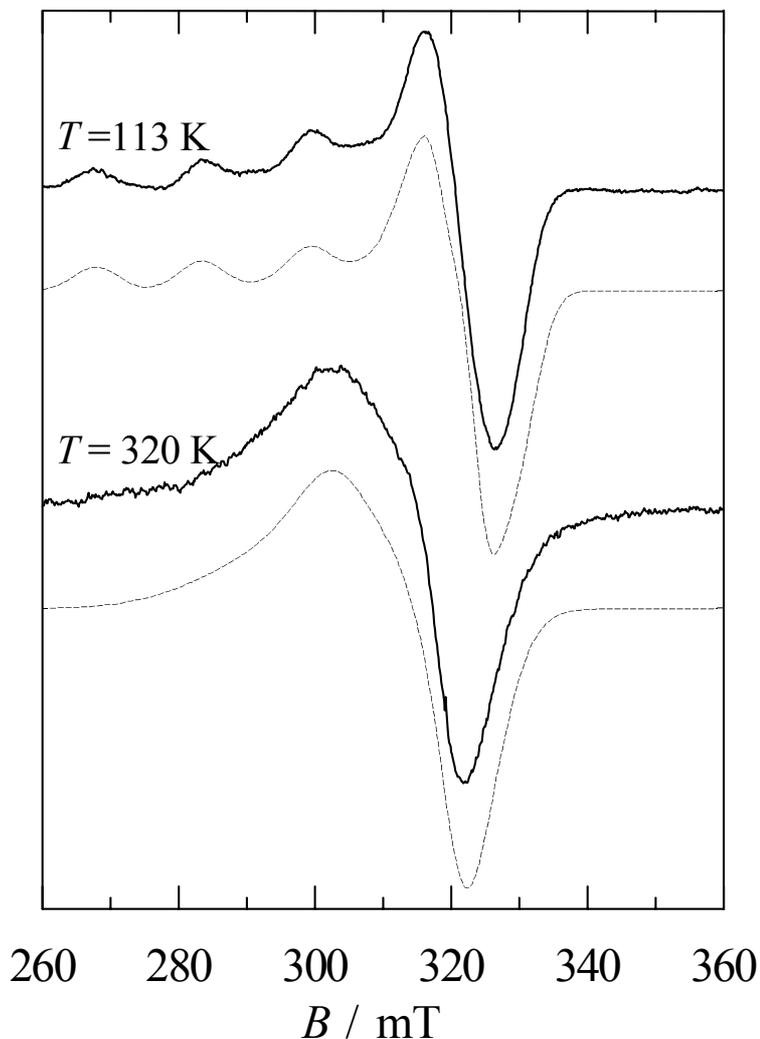
### 2.5.2. Paramètres de l'hamiltonien de spin de $Cu^{2+}$

Les simulations du spectre expérimental de R.P.E. du composé  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% de Cu/Fe à 113 K et du spectre à haute température, obtenu en soustrayant au spectre expérimental enregistré à 320 K les vestiges des raies basses températures, sont montrées sur la figure 2.11. Les composantes du tenseur  $\mathbf{g}$  et du tenseur  $\mathbf{A}$  trouvées pour les deux spectres sont données dans le tableau 2.1, avec leurs incertitudes estimées en utilisant des simulations d'essai avec des valeurs de paramètres légèrement différentes de celles trouvées pour la meilleure simulation et en notant l'effet sur le spectre simulé.

**Tableau 2.1.** Paramètres des spectres de R.P.E. de  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2 : Cu^{2+}$  à basse température (113 K) et à haute température (320 K) (les valeurs de  $A_i / \beta g_i$  sont en millitesla ; les chiffres entre parenthèses sont les incertitudes sur la dernière décimale).

	113 K	320 K
$g_x$	2,040(5)	2,083(5)
$g_y$	2,095(5)	2,148(5)
$g_z$	2,290(5)	2,219(5)
$\frac{A_x}{\beta g_x}$	-1(1)	-3(1)
$\frac{A_y}{\beta g_y}$	0(1)	-4(1)
$\frac{A_z}{\beta g_z}$	-16,0(3)	-10,7(5)

A 113 K, ces valeurs caractérisent un arrangement plan-carré, typique de la configuration électronique  $d^9$  Jahn-Teller des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Les valeurs de  $A_x$  et  $A_y$  sont moins précises car leurs contributions respectives ne sont pas résolues dans les spectres de R.P.E.. Notons qu'on est en présence d'une faible distorsion rhombique.



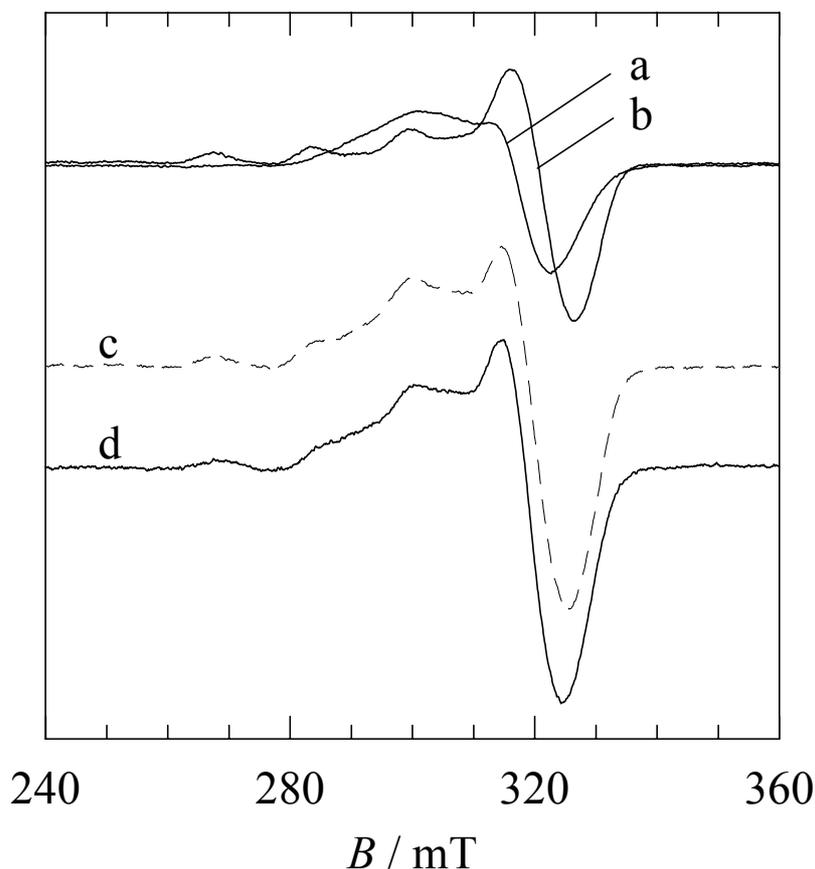
**Figure 2.11** Simulations des spectres de R.P.E. de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dopé avec 1% de  $\text{Cu}/\text{Fe}$  à 113 K et à 320 K. Les vestiges des raies basses températures ont été soustraits au spectre expérimental enregistré à 320 K (voir tableau 2.1 pour les paramètres de simulation).

Lorsque la température augmente jusqu'à la transition de spin faible à spin fort, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  restent toujours dans l'état diamagnétique de spin faible, on observe une diminution de l'anisotropie du facteur  $g$  et une quasi-disparition de la structure hyperfine du spectre de R.P.E. des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . De telles transformations du signal de R.P.E. des ions  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent s'expliquer par l'effet *Jahn-Teller dynamique*. A une température élevée, l'orientation de déformation

maximale Jahn-Teller de  $Cu^{2+}$  oscille entre les axes  $x$ ,  $y$  ou  $z$  avec une certaine fréquence. Si celle-ci est comparable ou supérieure à la fréquence de la résonance paramagnétique, le spectre observé sera une moyenne dynamique des spectres statiques correspondants [2.22].

A des température comprises entre 113 et 320 K, les spectres de R.P.E. peuvent être expliqués de manière satisfaisante par une combinaison linéaire des spectres à basse température (bt, 113 K) et à haute température (ht, 320 K), avec des facteurs de pondération dépendant de la température, respectivement  $p_{bt}$  et  $p_{ht}$ , avec  $p_{bt} + p_{ht} = 1$ . La figure 2.12 montre un exemple d'une telle décomposition à une température intermédiaire (233 K).

Les valeurs de  $p_{ht}$  et de  $p_{bt}$  en fonction de la température sont indiquées dans le tableau 2.2.



**Figure 2.12.** Spectre expérimental de R.P.E. de  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% de  $Cu/Fe$  à 233 K (d) et sa reconstruction (c) comme la combinaison linéaire des spectres expérimentaux à 113 K (b) et à 320 K (a) (voir tableau 2.2 pour les facteurs de pondération).

**Tableau 2.2.** Facteurs de pondération des spectres à haute (320 K) et basse (113 K) température, respectivement  $p_{ht}$  et  $p_{bt}$ , dans les spectres expérimentaux à différentes températures intermédiaires.

Température (K)	$p_{ht}$	$p_{bt}$
7	0	1
113	0,03	0,97
143	0,09	0,91
173	0,18	0,82
203	0,29	0,71
233	0,41	0,59
263	0,53	0,47
293	0,76	0,24
320	0,84	0,16

## 2.6. DISCUSSION

### 2.6.1. Mise en évidence de la transition de spin par l'étude de R.P.E. des sondes $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Mn}^{2+}$

Pour étudier par R.P.E. la transition de spin de  $\text{Fe}^{2+}$  dans le composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ , on peut doper les matrices avec divers ions paramagnétiques, pourvu que ceux-ci possèdent le même degré d'oxydation que  $\text{Fe}^{2+}$ , un rayon ionique pas trop différent, et qu'ils puissent s'accommoder de la symétrie du réseau. Les deux ions paramagnétiques qui ont été choisis pour le dopage des matrices sont  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  et on suppose qu'ils se substituent de façon aléatoire aux ions  $\text{Fe}^{2+}$ , comme c'est le cas dans des structures similaires [2.23]. Notons toutefois qu'il a été difficile de doper la matrice  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  avec les ions  $\text{Mn}^{2+}$ , et que ce dopage s'était avéré impossible pour la matrice  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  étudié précédemment par notre équipe [2.2, 2.3]. Cela peut certainement s'expliquer par la valeur du rayon ionique de  $\text{Mn}^{2+}$  (0,83 Å) supérieure à celles de  $\text{Fe}^{2+}$  (0,61 Å dans son état de spin faible et 0,78 Å dans son état de spin fort) [2.24]. Par contre, la substitution de  $\text{Cu}^{2+}$  à  $\text{Fe}^{2+}$  est plus aisée car le rayon ionique de  $\text{Cu}^{2+}$  (0,73 Å) est compris entre ceux de  $\text{Fe}^{2+}$  à spin fort et à spin faible.

Contrairement à d'autres complexes ferreux dopés au cuivre et présentant une transition de spin thermo-induite avec hystérésis (par exemple dans [2.24]), on ne peut résoudre aucune

structure superhyperfine à des températures proches de celle de l'azote liquide pour les ions  $Cu^{2+}$  ou pour les ions  $Mn^{2+}$  dans l'état de spin faible de  $Fe^{2+}$ .

L'augmentation de la population des ions  $Fe^{2+}$  à spin fort se traduit par une diminution des amplitudes des signaux de R.P.E. des ions  $Cu^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ . En effet, au cours de la transition du spin faible au spin fort de  $Fe^{2+}$ , les signaux de R.P.E. des sondes paramagnétiques s'élargissent fortement au point de devenir inobservables dans  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ , quand tous les ions  $Fe^{2+}$  sont dans leur état de spin fort. Ce comportement traduit un élargissement important des signaux dans  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ . Pour certains composés ferreux dopés au  $Mn^{2+}$  [2.25], des élargissements importants des signaux de R.P.E. (à l'origine de la disparition de la structure hyperfine du  $Mn^{2+}$ ), ont été observés dans la région de la transition du spin faible au spin fort. En ce qui nous concerne, les modifications spectrales ne peuvent pas être considérées comme "passagères", car elles persistent à des températures qui dépassent la région de transition de spin.

Dans la gamme de température étudiée, en l'état de spin faible des ions  $Fe^{2+}$ , la relaxation spin-réseau des sondes paramagnétiques reste assez lente, et ne contribue pratiquement pas à leur largeur de raie. L'élargissement des raies observé dans l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$  est donc dû à la présence de ces derniers.

Lorsque les ions  $Fe^{2+}$  sont à l'état de spin fort, la matrice ferreuse  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  devient une substance paramagnétique concentrée. Dans ces conditions, la forme de raie des sondes paramagnétiques se modifie considérablement à cause de leur interaction avec les ions  $Fe^{2+}$ . La nature de cette interaction est très complexe. En effet, d'une part, une étude de diffusion aux grands angles réalisée au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, par M. Verlest (Toulouse), a montré que dans l'état de spin fort de  $Fe^{2+}$ , ce composé présente une structure en chaîne polymère et que les distances entre les sondes paramagnétiques et les ions  $Fe^{2+}$  à spin fort sont relativement faibles, de 0,383 nm ; d'autre part, ces derniers ions dans leur état de spin fort possèdent un temps de relaxation spin-réseau très court, compte tenu des températures critiques observées. L'ensemble des mécanismes à prendre en considération comprend donc les interactions spin-spin coexistant avec les interactions spin-réseau.

Si on envisage tout d'abord les interactions spin-spin seules, deux mécanismes peuvent être proposés pour expliquer l'élargissement du signal de R.P.E. d'une sonde paramagnétique au cours de la transition du spin faible vers le spin fort des ions  $Fe^{2+}$  : les champs magnétiques locaux

produits par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans leur état paramagnétique de spin fort [2.26], et/ou l'interaction d'échange entre les sondes et ces mêmes ions  $\text{Fe}^{2+}$  [2.19].

La largeur crête-à-crête  $\Delta B_{\text{pp}}$ , due à la distribution de champ magnétique local généré par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans leur état de spin fort, s'exprime comme suit [2.27] :

$$\Delta B_{\text{pp}} = \frac{\mu_0}{2\pi} \sqrt{\frac{3}{5}} S(S+1) \beta g \left( \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \right)^{1/2}, \quad (2.3)$$

où  $r_{jk}$  est la distance entre les ions  $k$  et un ion  $j$  pris comme référence.

Si l'on considère un réseau cubique tridimensionnel, la largeur de raie obtenue par la formule (2.3) est de 0,36 T alors que pour une chaîne linéaire, elle est de 0,18 T. Compte tenu de la faible distance qui sépare les ions paramagnétiques, l'interaction d'échange entre les sondes paramagnétiques et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans leur état paramagnétique de spin fort doit aussi contribuer à la largeur de la raie de R.P.E., directement ou en modulant les interactions dipolaires. Cette contribution peut être positive (élargissement par échange), ou négative (rétrécissement). Les intégrales d'échange évaluées à partir des mesures de susceptibilité magnétique statique sur des composés fer-triazole semblables, qui sont de l'ordre de quelques  $\text{cm}^{-1}$  [2.13], ainsi que la forme plutôt lorentzienne dans la partie centrale de la raie de R.P.E. des deux sondes, appuient cette hypothèse.

On pourrait supposer que les élargissements des spectres de R.P.E. sont directement imputables à un raccourcissement du temps de relaxation spin-réseau de la sonde paramagnétique provoqué par l'entrée en jeu des ions  $\text{Fe}^{2+}$  paramagnétiques dont la relaxation spin-réseau est très rapide (Ce mécanisme s'appelle la relaxation croisée [2.28]). Lorsque dans une matrice, coexistent deux espèces paramagnétiques différemment couplées au réseau, l'espèce la plus couplée, en l'occurrence  $\text{Fe}^{2+}$ , raccourcit le temps de relaxation spin-réseau de l'espèce la moins couplée ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$ ) [2.29, 2.30]. Ainsi, lorsque les ions  $\text{Fe}^{2+}$  deviennent paramagnétiques, le temps de relaxation des sondes paramagnétiques diminue, ce qui peut conduire à un élargissement de leurs signaux de R.P.E..

Le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  varie en général avec la température selon la loi :

$$1/T_1 \propto T^n, \quad (2.4)$$

avec, dans des systèmes cristallisés,  $n = 7$  ou  $9$  pour  $T \ll \Theta_D$  et  $n = 2$  pour  $T > \Theta_D$ , où  $\Theta_D$  est la température de Debye [2.31]. On voit que le temps de relaxation spin-réseau de  $Fe^{2+}$  décroît rapidement quand la température augmente, ce qui peut créer un élargissement dynamique des raies des sondes paramagnétiques. Cet élargissement peut devenir si grand qu'il mène à la disparition de la raie.

On peut également évoquer le phénomène de modulation des interactions spin-spin par la relaxation spin-réseau. En effet, la relaxation spin-réseau de  $Fe^{2+}$  dans son état paramagnétique de spin fort étant assez rapide, elle doit fortement réduire les contributions à la largeur de raie d'une sonde paramagnétique dues aux interactions spin-spin [2.26].

Plus précisément, les interactions spin-spin entre  $Fe^{2+}$  et les sondes paramagnétiques ne contribuent pleinement aux largeurs de raie de celles-ci, que si la "durée de vie" d'un état magnétique de  $Fe^{2+}$  (caractérisé par son nombre quantique de spin) est très supérieure à l'intervalle de temps de mesure de R.P.E.,  $\tau \gg \nu^{-1}$ , où  $\nu$  est la fréquence des micro-ondes. Dans le cas contraire, l'élargissement inhomogène dû aux interactions spin-spin sera moyenné à cause de la relaxation spin-réseau de  $Fe^{2+}$ . Dans une certaine mesure, ce phénomène est analogue à un rétrécissement dynamique [2.32].

Il serait intéressant, pour comprendre quelle est la contribution relative de ces élargissements ou de ces rétrécissements, de réaliser des mesures directes de  $T_1$  de  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin fort. Cependant, ces mesures pourraient se révéler difficiles, compte tenu de l'extrême brièveté des temps de relaxation aux températures de transition [2.33].

### 2.6.2. Comportement spectral en dessous de la transition de spin : effet Jahn-Teller statique et dynamique

Les paramètres magnétiques du spectre de R.P.E. à basse température sont caractéristiques d'un environnement octaédrique distordu typique d'une configuration statique de JT des ions  $Cu^{2+}$ . La symétrie réelle des sites de  $Cu^{2+}$  est inférieure à une symétrie axiale, indiquant des déformations de basse symétrie de ces sites. Un champ cristallin de basse symétrie lève la dégénérescence des trois vallées de la surface d'énergie en forme de "chapeau mexicain déformé par le soleil" du plus bas doublet vibrationnel  ${}^2E$  correspondant à trois orientations différentes des déformations de JT [2.34, 2.35] (figure 2.13). A de basses températures le complexe de JT est confiné à la plus basse vallée ; lorsque la température augmente les vallées plus hautes deviennent

graduellement peuplées, en d'autres termes, une réorientation rapide induite par les phonons de l'axe de déformation Jahn-Teller se produit. Si les paramètres magnétiques dans les différentes vallées d'énergie sont près les uns des autres, ceci aura comme conséquence la moyenne dynamique du spectre anisotrope "statique" observé à basses températures. En effet, puisque les hauteurs de barrière entre les vallées sont relativement basses, les fréquences de transition inter-vallées excèdent habituellement la différence de fréquence entre les raies de R.P.E. des spectres correspondant à deux vallées différentes (Si ce n'était pas le cas, le spectre aurait été une superposition des spectres correspondant à différents minimums d'énergie, mais à notre connaissance, ceci n'a jamais été observé.).

En effet, on peut voir que les valeurs moyennes de  $g$  et de  $A$ ,

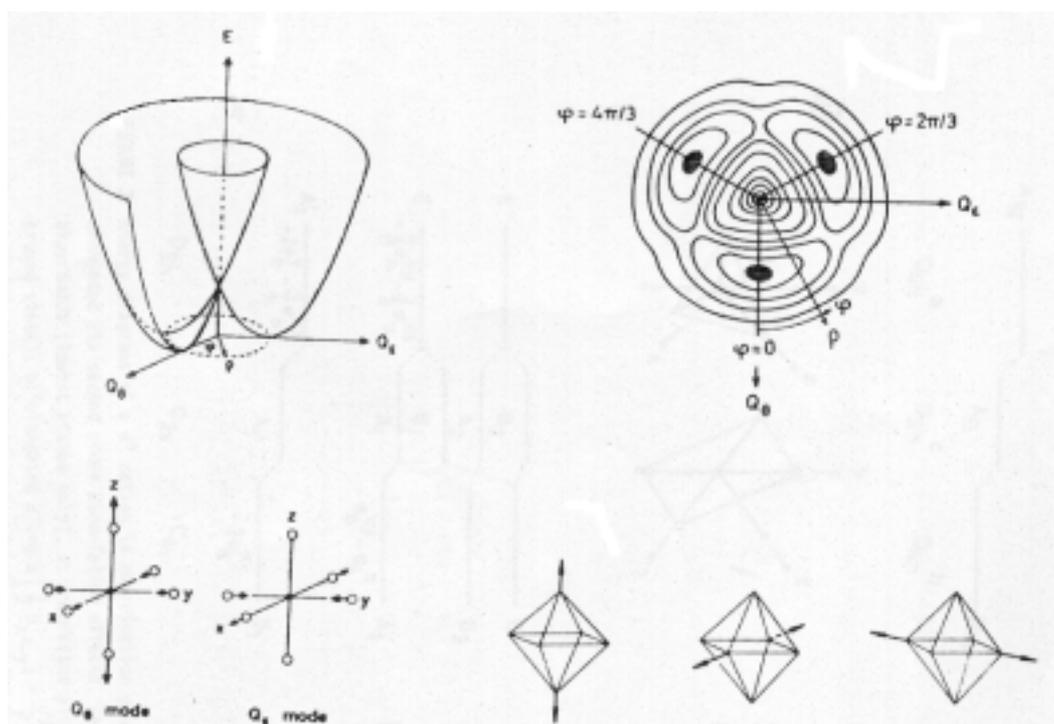
$$\langle g \rangle = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \text{ et } \langle A \rangle = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z),$$

ne sont que seulement légèrement différentes dans le spectre de basse température à 113 K,  $\langle g \rangle = 2,142$ ,  $\langle A/\beta g \rangle = -5,66$  mT, et dans le spectre de hautes températures à 320 K,  $\langle g \rangle = 2,150$ ,  $\langle A/\beta g \rangle = 5,9$  mT. Ceci est en accord avec l'hypothèse de rétrécissement dynamique du spectre à hautes températures. Dans une telle éventualité, on s'attendrait plutôt à une transformation progressive d'un spectre anisotrope vers un spectre isotrope [2.19, 2.20] mais pas à une coexistence des deux spectres, comme réellement observé.

Un autre mécanisme d'apparition à températures élevées d'un spectre plus isotrope de R.P.E. est l'occupation des états singulets vibrationnels excités de l'ion JT [2.36]. Dans ce cas-là on peut s'attendre à ce qu'à températures élevées le nouveau spectre de R.P.E. coexistera sur une certaine gamme de température avec le spectre de basse température, son intensité augmentant avec l'élévation de la température aux dépens du dernier. Cependant, les intensités relatives de ces spectres étant déterminées par une distribution de Boltzmann entre l'état vibrationnel fondamental et les états excités, le spectre isotrope ne deviendra jamais plus intense que les anisotropes.

Dans la mesure où ni l'un ni l'autre des deux mécanismes ne peuvent rendre compte des résultats expérimentaux, nous essayerons de les expliquer en termes du modèle suivant. D'abord, nous notons que les deux plus hautes vallées d'énergie doivent être relativement près de l'une de l'autre dans l'échelle d'énergie. En effet, si dans la gamme de température au-dessous de la

transition de spin,  $T < 330$  K, la population de la plus haute vallée était négligeable, la moyenne dynamique dans le spectre à hautes températures de R.P.E. aurait été observée seulement pour deux valeurs principales de  $g$  ou de  $A$  [2.34, 2.36], alors que les simulations numériques indiquent qu'elle a lieu pour chacune des trois valeurs de  $g$  et de  $A$ , voir le tableau 1.2. Prenons  $\Delta$  comme différence d'énergie caractéristique entre la plus basse et les deux plus hautes vallées d'énergie.



**Figure 2.13.** Surface d'énergie en forme de "chapeau mexicain déformé par le soleil" (gauche), section perpendiculaire à la coordonnée d'énergie (droite) et les déformations octaédriques (bas) [2.35].

Pour un  $\Delta$  fixe, la situation serait quelque peu analogue à celle décrite dans [2.34], le taux de population entre les vallées de plus hautes et de plus basses énergies augmenterait exponentiellement avec la température et tendrait vers l'unité (dans la gamme de température où la plus haute vallée n'est pas encore sensiblement peuplée).

Dans le cas présent, d'une part, la forme de basse température de R.P.E. persiste jusqu'à la température de transition de spin ne montrant aucun élargissement ou décalage appréciable. Ceci signifie qu'un certain nombre d'ions  $Cu^{2+}$  restent figés dans la plus basse vallée et ne changent pas leur orientation, de sorte que leurs spectres de R.P.E. ne subissent pas la moyenne dynamique. D'autre part, l'intensité de cette configuration diminue graduellement sur tout l'intervalle entre la température de l'azote liquide et le début de la transition de spin, de sorte que

le nombre de tels ions diminue continûment. Un tel comportement peut seulement être expliqué en admettant l'existence d'une distribution continue de valeurs de  $\Delta$ , résultant du désordre dans le cristal. Ce désordre peut être lié à une cristallisation faible des composés polymères fer(II)-1,2,4-triazole (§2.2.) ; sa manifestation a été précédemment démontrée dans la forme des spectres de R.P.E. des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans un composé semblable  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  [2.37, 2.38].

Le désordre produira des contraintes aléatoires aux sites de  $\text{Cu}^{2+}$ , ayant pour résultat des fluctuations de valeurs de  $\Delta$ . Pour la simplicité nous considérons une distribution gaussienne de  $\Delta$  avec la densité :

$$n(\Delta) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(\Delta - \bar{\Delta})^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2.5)$$

où  $N$  est le nombre total d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\bar{\Delta}$  la valeur moyenne de  $\Delta$  et  $\sigma$  l'écart type (largeur de distribution).

Nous supposons pour simplifier qu'à une température donnée  $T$  les ions  $\text{Cu}^{2+}$  des sites où  $\Delta \leq kT$  effectuent des transitions entre les vallées inférieures et les plus hautes vallées, provoquant un spectre de R.P.E. dynamiquement moyenné, alors que ceux des sites où  $\Delta > kT$  restent "figés" et conservent approximativement leur forme spectrale caractéristique des basses températures. En désignant  $N_d$  et  $N_s$  respectivement les nombres d'ions "dynamiques" et "statiques" nous obtenons facilement les intensités des deux signaux :

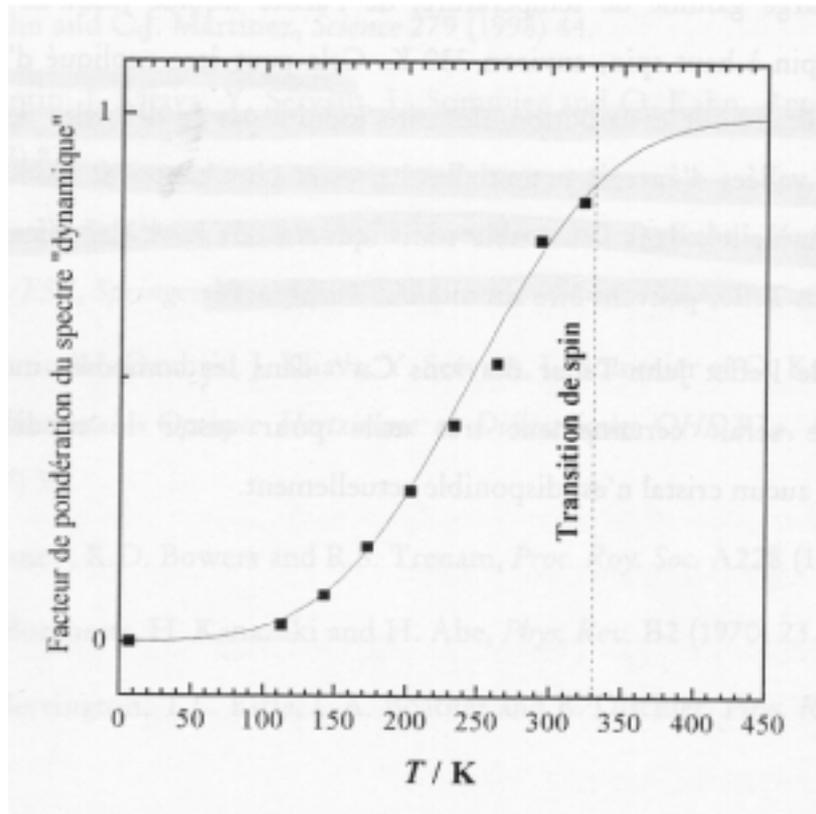
$$p_{\text{ht}} = \frac{N_d}{N} \approx \frac{1}{N} \int_0^{kT} n(\Delta) d\Delta \approx \frac{1}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \frac{kT - \bar{\Delta}}{\sqrt{2}\sigma} \right) \quad (2.6)$$

et

$$p_{\text{bt}} = \frac{N_s}{N} \approx \frac{1}{N} \int_{kT}^{\infty} n(\Delta) d\Delta \approx \frac{1}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{kT - \bar{\Delta}}{\sqrt{2}\sigma} \right). \quad (2.7)$$

Notons que dans l'expression de  $N_d$  l'intégration peut être exécutée de  $-\infty$  à  $kT$ , si seulement la distribution des valeurs de  $\Delta$  est suffisamment étroite, de sorte que  $n(0) \ll n(\bar{\Delta})$ .

La figure 2.14 montre l'ajustement à l'aide de l'équation (2.6) avec  $\bar{\Delta} = 0,021$  et  $\sigma = 0,0066$  eV. On voit que la dépendance expérimentale des intensités relatives des signaux "statique" et "dynamique" est très bien décrite par un tel modèle.



**Figure 2.14.** Facteurs de pondération du spectre "dynamique" (320 K) en fonction de la température. Les carrés noirs représentent les valeurs des  $p_{hi}$  du tableau 2.2. La courbe représente l'équation (2.6) avec  $\bar{\Delta} = 0.021$  et  $\sigma = 0.0066$  eV.

On pourrait s'étonner que les distributions de contrainte ne se manifestent que dans la dépendance de la température des intensités des spectres de R.P.E. mais non dans la forme spectrale. En effet, des distributions plutôt larges des valeurs de  $g$  se produisent dans les spectres expérimentaux, enlevant la structure superhyperfine des ligands d'azote, cf. [2.19]. En attendant, on ne s'attend pas à ce que des contraintes aléatoires décalent les valeurs moyennes de  $g$  d'un ion JT [2.38].

Pour finir, nous notons que dans d'autres cas de coexistence des spectres de R.P.E. basses températures et hautes températures des systèmes de JT, une corrélation entre la gamme de température d'une telle coexistence et la présence des contraintes aléatoires dans le cristal a été précisée par J.R. Herrington *et al* [2.7] et par L.N. Shen *et al* [2.8].

Pour conclure, dans le composé polymère fer(II)-1,2,4-triazole  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé au cuivre, une superposition des spectres de R.P.E. anisotropes et plus isotropes se produit sur une large gamme de température, de l'azote liquide jusqu'au début de la transition de bas spin à haut spin, environ 330 K. Cela peut être expliqué d'une manière satisfaisante en utilisant une

distribution aléatoire induite par le désordre des différences d'énergie entre les vallées d'énergie potentielles basses et plus hautes des ions Jahn-Teller. Dans une telle éventualité, dans l'ensemble statistique de tels ions, des effets statiques et dynamiques de Jahn-Teller peuvent être simultanément observés.

Une étude de l'effet Jahn-Teller des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les composés monocristallins fer(II)-1,2,4-triazole serait certainement très utile pour tester le modèle ci-dessus ; malheureusement, aucun cristal n'est disponible actuellement.

## REFERENCES

- [2.1] O. Kahn and C.J. Martinez, *Science* **279** (1998) 44.
- [2.2] C. Cantin, J. Kliava, Y. Servant, L. Sommier and O. Kahn, *Appl. Magn. Reson.* **12** (1997) 87.
- [2.3] C. Cantin, J. Kliava, Y. Servant, L. Sommier and O. Kahn, *Modern applications of EPR/ESR*, Springer-Verlag (1997) 528.
- [2.4] C. Cantin, H. Daubric, J. Kliava, Y. Servant, L. Sommier et O. Kahn, *14<sup>ème</sup> Colloque International "Optique Hertzienne et Diélectriques OHD'97"*, Clermont-Ferrand (1997) 39.
- [2.5] B. Bleaney, K.D. Bowers and R.S. Trenam, *Proc. Roy. Soc.* **A228** (1955) 157.
- [2.6] R.H. Borcherts, H. Kanazaki and H. Abe, *Phys. Rev.* **B2** (1970) 23.
- [2.7] J.R. Herrington, T.L. Estle, L.A. Boatner and B. Dischler, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 984.
- [2.8] L.N. Shen and T.L. Estle, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** (1979) 2103.
- [2.9] J.S. Wood, C.P. Keijzers, E. de Boer and A. Buttafava, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2213.
- [2.10] P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wieghardt, J. Weiss, J. Reedijk, W. Hinrichs, J. Wood, A. Ozarowski, H. Stratemaier and D. Reinen, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2951.
- [2.11] T. K. Kundu and P. T. Manoharan, *Chem. Phys. Letters* **241** (1995) 627.
- [2.12] L.G. Lavreneva, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva and S.V. Larionov, *Koord. Khim.* **16** (1990) 654.
- [2.13] J. Kröber, J.P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J.G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret and A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1404.
- [2.14] M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset and O. Kahn, *Chem. Mater.* **10** (1998) 980.
- [2.15] O. Kahn and E. Codjovi, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A354** (1996) 359.
- [2.16] E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn and C. Jay, *New J. Chem.* **20** (1996) 503.
- [2.17] C. Cantin, H. Daubric, J. Kliava, Y. Servant, L. Sommier and O. Kahn, *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (1998) 7057.
- [2.18] J. Kliava, *Phys. Stat. Solidi* **B134** (1986) 411.

- [2.19] W. Vreugdenhil, J.G. Haasnoot, O. Kahn, P. Thuéry and J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5272.
- [2.20] B.L. Silver and D. Getz, *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 638.
- [2.21] V.E. Petrashen, Yu.V. Yablokov and R.L. Davidovich, *phys. stat. sol. (b)* **101** (1980) 117.
- [2.22] H. Bill, *Observation of the Jabn-Teller Effect with Electron Paramagnetic Resonance* (Elsevier, Amsterdam) 1984, pp. 709-817.
- [2.23] W. Vreugdenhil, J.H. Van Diemen, R.A.G. De Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, A.M. Van Der Kraan, O. Kahn and J. Zarembowitch, *Polyhedron* **9** (1990) 2971.
- [2.24] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [2.25] P.E. Doan and B.R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 874.
- [2.26] P.S. Rao, A. Reuveni, B.R. McGarvey, P. Ganguli and P. Gülich, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 204.
- [2.27] S.A. Al'tshuler and B.M. Kozyrev, *Electron paramagnetic resonance in compounds of transition elements* (John Wiley & Sons, New-York) 1974, p. 127.
- [2.28] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford) 1970, pp. 269-273.
- [2.29] G. Feher and H.E.D. Scovil, *Phys. Rev.* **105** (1957) 760.
- [2.30] G. Raoult, *Physica* **69** (1973) 251.
- [2.31] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford) 1970, pp. 541-583.
- [2.32] A. Abragam and B. Bleaney, *ibid.*, pp. 535-540.
- [2.33] G. Ablart and J. Pescia, *Phys. Rev.* **B22** (1980) 1150.
- [2.34] F. S. Ham, *Electron Paramagnetic Resonance* (S. Geschwind, Plenum Press, New York) 1972, p.1.
- [2.35] D. Reinen, *Comments Inorg. Chem.* **2** (1983) 227.
- [2.36] M. C. M. O'Brien, *Proc. Roy. Soc. London A* **281** (1964) 333.
- [2.37] C. Cantin, J. Kliava, Y. Servant, L. Sommier and O. Kahn, *Appl. Magn. Reson.* **12** (1997) 81.

- [2.38] C. Cantin, J. Kliava, Y. Servant, L. Sommier and O. Kahn, dans : *Modern applications of EPR/ESR*, Springer-Verlag (1997) 378.



# CHAPITRE 3

## *TRANSITION DE SPIN DANS UN CRISTAL MOLECULAIRE POSSEDANT UNE LARGE HYSTERESIS THERMIQUE : ETUDE DE $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ PAR R.P.E. DE L'ION $Mn^{2+}$*

*Des études de susceptibilité magnétique et de R.P.E. en bandes X et Q sont présentées dans ce chapitre pour le composé à transition de spin  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  contenant du  $Fe^{2+}$ . Un cycle d'hystérésis thermique exceptionnellement large, environ 60 K, a été trouvé par deux techniques différentes. Les études de R.P.E. ont été menées sur un composé dopé au  $Mn^{2+}$  (0,01% de Mn/Fe). Un programme de simulation de spectre a été élaboré afin d'obtenir des données sur les modifications structurales accompagnant la transition de spin. Les paramètres de structure fine obtenus par simulation dans l'état de spin fort de  $Fe^{2+}$ ,  $D = 460$ ,  $E = 25$ , et dans l'état de spin faible de cet ion,  $D = 235$ ,  $E = 20$  (en  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) confirment que la transition de spin est accompagnée par une transformation de phase cristalline. Les spectres de R.P.E. de  $Mn^{2+}$  dans la région de la transition de spin peuvent être reproduits par combinaison linéaire des deux spectres observés dans l'état de spin fort et de spin faible de  $Fe^{2+}$ , ce qui montre que la transition de spin a lieu avec la formation de domaines d'ions possédant un spin identique.*



### 3.1. INTRODUCTION

Les transitions de spin induites par changement de température sont étudiées depuis trente ans [3.1]. De nos jours, l'intérêt grandissant de la transition entre le spin fort ( $S=2$ ) et le spin faible ( $S=0$ ) de l'ion ferreux  $Fe^{2+}$  est accentué par les applications possibles des composés ferreux bistables (possédant des transitions de spin discontinues avec hystérésis) pour le stockage de données, des dispositifs d'affichage et de traitement de l'information [3.2, 3.3].

Le phénomène d'hystérésis est en relation avec la forte coopérativité entre les unités moléculaires. Dans les composés polymères, la coopérativité augmente quand les ions  $Fe^{2+}$  sont reliés entre eux par des ligands pontants. En particulier, deux dérivés du  $Fe^{2+}$ -triazole,  $[Fe(Htrz)_2trz](BF_4)$  et  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ , possédant une structure triplement pontée, montrent des transitions abruptes au dessus ou autour de la température ambiante, avec une largeur d'hystérésis de 30-40 K (voir chapitre 2) [3.4-3.7]. Il est surprenant qu'une large hystérésis puisse aussi être obtenue dans des composés moléculaires où la coopérativité se fait à travers des interactions de type Van der Waals entre les unités moléculaires. En effet, par empilement de cycles aromatiques, un large cycle d'hystérésis de 37 K a été récemment obtenu dans des monocristaux du dérivé mononucléaire à transition de spin *cis*-bis(thiocyanato)-bis[*N*-(2'-pyridylméthylène)-4-(phényléthynyl)aniline]fer(II),  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  [3.8].

La résonance paramagnétique électronique est particulièrement bien adaptée aux études des transitions de spin, puisqu'elle met en évidence non seulement le changement de spin mais également les transformations structurales de la matrice accompagnant ce changement. Les ions  $Fe^{2+}$  sont "silencieux" en R.P.E. non seulement dans l'état diamagnétique de spin faible, mais aussi dans l'état paramagnétique de spin fort, (au moins pour des températures élevées et dans des bandes micro-ondes), en raison de temps de relaxation spin-réseau très courts ou de grand dédoublement en champ nul. Par conséquent, leur conversion de spin peut être détectée par R.P.E. seulement par une voie indirecte, en dopant le composé avec des ions paramagnétiques étrangers -- des sondes de spin [3.9]. Précédemment, l'utilisation des composés polymères  $[Fe(Htrz)_2trz](BF_4)$  et  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  contenant du  $Fe^{3+}$  ou dopé au  $Cu^{2+}$  a permis de détecter les transitions de spin de  $Fe^{2+}$  avec hystérésis. D'ailleurs, dans le premier composé une transition de phase entre les deux états de spin a été mise en évidence par R.P.E. [3.5], corroborant les données d'EXAFS [3.10].

L'ion  $Mn^{2+}$  ( $S=5/2$ ,  $I=5/2$ ) est assurément la sonde paramagnétique la mieux adaptée puisque ses spectres de R.P.E. montrent habituellement la structure fine et la structure hyperfine,

fournissant plus de données sur la structure locale en comparaison à d'autres ions paramagnétiques courants. D'ailleurs, cet ion ayant l'état fondamental  ${}^6S_{5/2}$ , on n'observe aucun effet Jahn-Teller qui pourrait obscurcir les données structurales déduites par R.P.E., ce qui est souvent le cas avec la sonde  $\text{Cu}^{2+}$  [3.7, 3.11].

Dans les études de transition de spin par R.P.E. du composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  avec  $\text{Mn}^{2+}$  comme sonde paramagnétique, les spectres de R.P.E. sont mal résolus même dans l'état de spin faible de  $\text{Fe}^{2+}$  en raison d'une faible cristallinité et d'une très grande valeur du paramètre de structure fine [3.7]. Qui plus est, la résolution disparaît dans l'état de spin fort de  $\text{Fe}^{2+}$  en raison des distances métal-métal très courtes (0,383 nm dans l'état de spin fort et 0,365 nm dans l'état de spin faible). D'autre part, dans les composés à transition de spin possédant de plus grandes distances métal-métal, on a observé des spectres R.P.E. de  $\text{Mn}^{2+}$  bien résolus dans les deux états de spin de  $\text{Fe}^{2+}$  [3.12-3.15].

Un cycle thermique d'hystérésis particulièrement large (environ 60 K) fut trouvé pour le composé sous forme polycristalline  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ . En raison de plus grandes distances métal-métal [3.7], ce composé peut être étudié par R.P.E. dans les états de spin fort et de spin faible de  $\text{Fe}^{2+}$ , et à cet effet il a été dopé par des ions  $\text{Mn}^{2+}$ .

Dans ce chapitre, nous rapportons des études de susceptibilité magnétique et de R.P.E. en bandes X et Q de la transition de spin de  $\text{Fe}^{2+}$  dans ce composé. Un programme de simulation tenant compte de toutes les transitions hyperfines permises et interdites des ions  $\text{Mn}^{2+}$  (en tout 180 transitions) a été élaboré afin d'obtenir des données sur la transformation structurale ayant lieu au cours de la transition de spin des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Une analyse des transformations de spectres de R.P.E. dans la région de transition de spin suggère que la transition se produit avec la formation de domaines d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  possédant un spin identique.

## 3.2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 3.2.1. Préparation des échantillons

Tous les échantillons étudiés dans cette thèse ont été élaborés par le groupe des Sciences Moléculaires d'Olivier Kahn de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

### 3.2.1.1. Synthèse des ligands *PM-L*

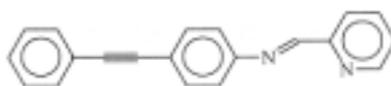
Le schéma général de synthèse des ligands *PM-L* est présenté ci-dessous :



Les ligands *PM-L* sont des bases de Schiff synthétisées à partir de la pyridine-2-carboxaldéhyde et de l'aminoaryle *L*. Les aminoaryles utilisés sont commerciaux, à l'exception du 4-amino-diphénylacétylène. La condensation de l'amine sur la fonction aldéhyde est effectuée à l'aide d'un montage de type Dean Stark. Ce type de montage permet de piéger l'eau formée au cours de la réaction de manière à déplacer l'équilibre vers la droite de la réaction.

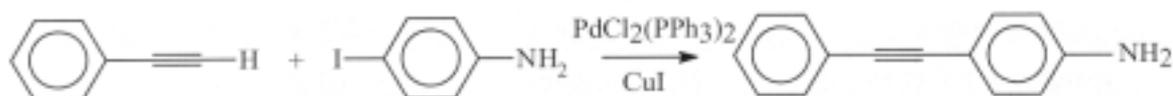
### 3.2.1.2. Synthèse du ligand *PM-PEA*

*PM-PEA* : (N-(2'-pyridylméthylène)-4-(phényléthynyl)aniline)



La synthèse du ligand *PM-PEA* se décompose en deux étapes.

La première étape consiste à synthétiser la 4-aminodiphénylacétylène :



Phénylacétylène       $M = 102 \text{ g.mol}^{-1}$        $m = 4,66 \text{ g}$        $n = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

4-iodoaniline       $M = 219 \text{ g.mol}^{-1}$        $m = 10,00 \text{ g}$        $n = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

Dans un ballon, on introduit le phénylacétylène et la 4-iodoaniline diéthylamine dans 50 mL de diéthylamine. Le milieu réactionnel étant précautionneusement dégazé, le bistriphénylphosphine chlorure de palladium (0,5% molaire) et l'iodure de (0,5% molaire) sont ajoutés afin de catalyser la réaction. La solution jaune pâle est agitée à température ambiante pendant vingt heures à l'abri de la lumière, jusqu'à obtenir une solution hétérogène orange. Après évaporation sous vide des solvants, le 4-aminodiphénylacétylène est séparé sur silice (éluant :

dichlorométhane/éther de pétrole, 9v/1v). L'évaporation des solvants à l'aide d'un rotavapor conduit à l'obtention de 8,3 g de poudre jaune, Rdt = 93,5%.

**IR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3476 et 3380 (s,  $\text{NH}_2$ ), 2212 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1617, 1592 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$**  300 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ) : 3,8 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) ; 6,6 (m, 2H) ; 7,3 (m, 5H) ; 7,5 (m, 2H).

La deuxième étape permet d'obtenir le ligand *PM-PEA* par condensation entre la 4-aminodiphénylacétylène et la pyridine-2-carboxaldéhyde. Rdt = 88%.

**IR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2212 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ) ; 1622 (s,  $\text{C}=\text{N}$ ) ; 1588, 1500 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$**  200 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,1-7,4 (m, 6H) ; 7,4-7,6 (m, 4H) ; 7,9 (t, 1H) ; 8,2 (d, 1H) ; 8,6 (s, 1H) ; 8,8 (d, 1H).

### 3.2.1.3. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$

Les synthèses sont réalisées sous atmosphère d'azote. On solubilise  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{KNCX}$  dans du méthanol anhydre sous atmosphère d'azote en présence d'acide ascorbique de manière à éviter l'oxydation rapide du Fer(II) en Fer(III). La solution est filtrée et tombe goutte à goutte dans la solution de ligand dissous dans du dichlorométhane anhydre. Il se produit un changement de couleur instantané et la formation d'un précipité. Celui-ci est filtré et lavé à l'éther éthylique.

Sulfate de fer heptahydraté     $M = 278 \text{ g.mol}^{-1}$      $m = 148 \text{ mg}$      $n = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

Thiocyanate de potassium     $M = 97 \text{ g.mol}^{-1}$      $m = 103 \text{ mg}$      $n = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

PM-PEA     $M = 282 \text{ g.mol}^{-1}$      $m = 300 \text{ mg}$      $n = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

Après formation du complexe, 0,34 g de poudre verte est obtenue, Rdt = 92%.

**IR** (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2060 (groupe NCS).

**Analyses centésimales** de  $\text{FeC}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2$  :

Calculé : Fe, 7,61% ; C, 68,48% ; H, 3,8% ; N, 11,41% ; S, 8,7%.

Trouvé : Fe, 7,6% ; C, 68,78% ; H, 3,77% ; N, 11,14% ; S, 8,85%.

### 3.2.1.4. Synthèse du composé $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ dopé au $Mn^{2+}$

La synthèse du composé dopé au  $Mn^{2+}$  se déroule de la même façon que précédemment, mis à part que l'on solubilise  $Mn(SO_4).H_2O$  en plus de  $FeSO_4.7H_2O$  et  $KNCX$  dans du méthanol anhydre sous atmosphère d'azote en présence d'acide ascorbique.

Les analyses d'éléments donné par le *Service Central d'Analyse* de Vernaison indiquent 0,01% Mn/Fe.

**Analyses centésimales** de  $Fe_{0,9999}Mn_{0,0001}C_{42}H_{28}N_6S_2$  :

Calculé : Fe, 7,50% ; Mn, 0,00075% ; C, 68,48% ; H, 3,83% ; N, 11,41% ; S, 8,7%.

Trouvé : Fe, 7,06% ; Mn, 0,00075% ; C, 67,73% ; H, 3,83% ; N, 11,19% ; S, 8,7%.

## 3.2.2. Résultats expérimentaux

### 3.2.2.1. Susceptibilité magnétique

Le comportement magnétique des composés non dopé et dopé avec 0,01% Mn/Fe est représenté sur la figure 3.1 par la fraction molaire  $x_{HS}$  des ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin fort. Dans la mesure où les ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin faible sont diamagnétiques et la contribution paramagnétique due à la présence de  $Mn^{2+}$  est négligeable en raison du niveau très bas de dopage,  $x_{HS}$  peut être déduit des valeurs expérimentales  $\chi_M T$  normalisées selon l'équation :

$$x_{HS} = \frac{\chi_M T}{(\chi_M T)_{HT}}, \quad (3.1)$$

où  $\chi_M$  est la susceptibilité magnétique molaire,  $T$  est la température et  $(\chi_M T)_{HT}$  est la limite à hautes températures de  $\chi_M T$ .

Pour le composé non dopé, à la température ambiante  $\chi_M T = 3,50 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  correspond à ce qui est prévu pour un état fondamental quintuplé de spin fort. En mode de refroidissement,  $\chi_M T$  diminue graduellement pendant que la température est abaissée jusqu'à 210 K, puis chute rapidement autour de  $T_{1/2\downarrow} = 195 \text{ K}$ . A 150 K  $\chi_M T$  est proche de  $0,25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , indiquant un léger résidu paramagnétique d'environ 0,07. En mode de chauffage,  $x_{HS}$  augmente sans à-coup jusqu'à 230 K et atteint de façon abrupte l'unité au-dessus de  $T_{1/2\uparrow} = 255 \text{ K}$  (les températures de transition,  $T_{1/2\downarrow}$  en mode de refroidissement et  $T_{1/2\uparrow}$  en mode de chauffage,

correspondent aux quantités égales d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état de spin faible et de spin fort). Une boucle particulièrement large d'hystérésis est observée ( $\Delta T_{1/2} = T_{1/2}^{\uparrow} - T_{1/2}^{\downarrow} = 60 \text{ K}$ ), dont les caractéristiques restent sans changement au cours des cycles thermiques successifs.

Dans le composé dopé au  $\text{Mn}^{2+}$ , la transition de spin est moins abrupte. A la température ambiante la limite à hautes températures de  $\chi_M T$  est  $3,70 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , alors qu'à  $110 \text{ K}$ ,  $\chi_M T = 0,16 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Les températures de transition sont inférieures, ( $T_{1/2}^{\downarrow} = 182 \text{ K}$  et  $T_{1/2}^{\uparrow} = 241 \text{ K}$ ), de telle façon que l'hystérésis est centrée sur  $211,5 \text{ K}$  au lieu de  $225 \text{ K}$  pour les composés non dopés et que la largeur de l'hystérésis est de  $59 \text{ K}$  au lieu de  $60 \text{ K}$  dans le composé non dopé. Des modifications semblables du cycle d'hystérésis ont été trouvées en dopant des ions de cuivre dans les composés polymères  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  [3.6, 3.7].

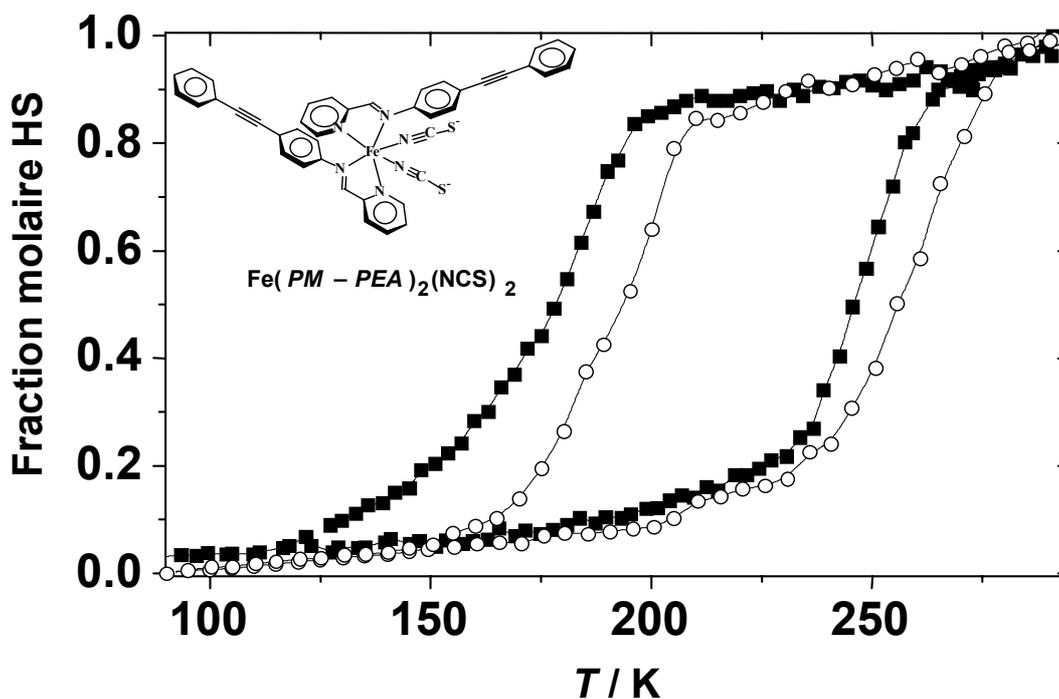
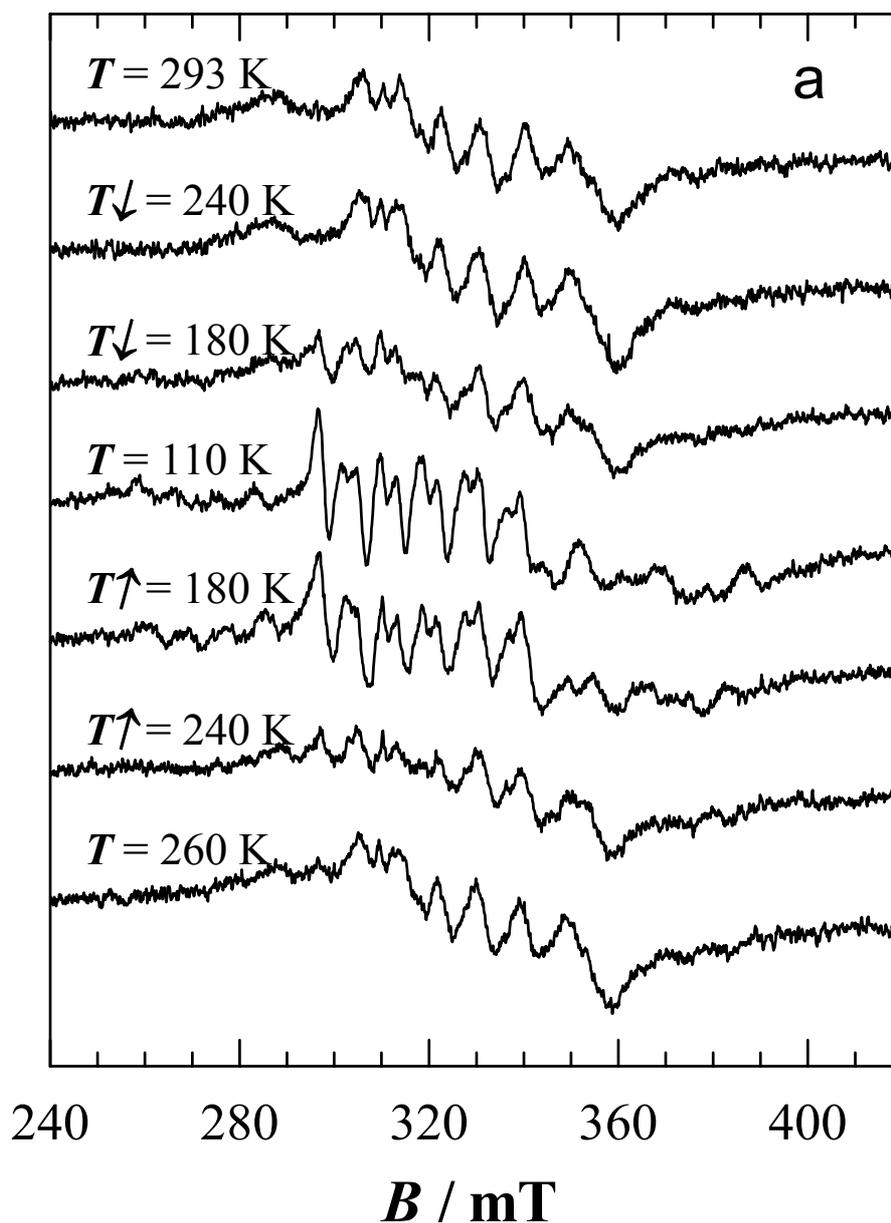


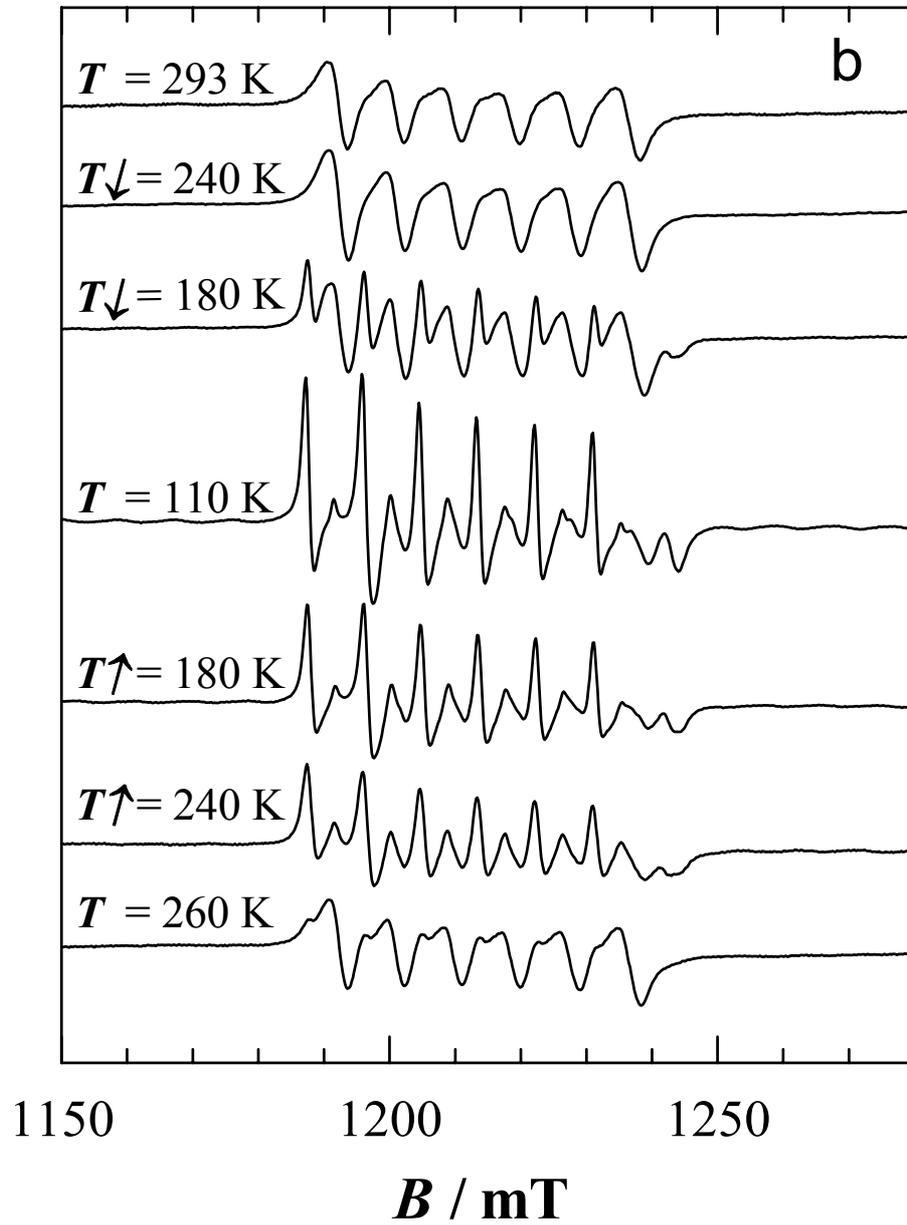
Figure 3.1. Fraction molaire d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état de spin fort en fonction de la température, déduite de l'équation (3.1), dans les modes de chauffage et de refroidissement pour le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  (poudre) dopé avec  $0,01\% \text{ Mn/Fe}$  (■) et pour le même composé non dopé (○). L'incrustation représente la structure de la molécule [3.8].

### 3.2.2.2 Spectres de R.P.E.

Aucun signal de R.P.E. ne peut être observé dans l'échantillon non dopé, tandis que dans l'échantillon dopé avec 0,01% Mn/Fe des spectres de R.P.E. typiques des ions  $Mn^{2+}$  sont détectés.



**Figure 3.2.a.** Spectres expérimentaux en bande X du composé  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  (poudre) dopé avec 0,01% Mn/Fe dans la gamme de température de la transition de spin dans les modes de refroidissement ( $T\downarrow$ ) et de chauffage ( $T\uparrow$ ).



**Figure 3.2.b.** Spectres expérimentaux en bande  $Q$  du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  (poudre) dopé avec 0,01%  $\text{Mn}/\text{Fe}$  dans la gamme de température de la transition de spin dans les modes de refroidissement ( $T\downarrow$ ) et de chauffage ( $T\uparrow$ ).

Les spectres de R.P.E. du composé dopé au  $Mn^{2+}$  ont été mesurés dans les modes de refroidissement et de chauffage entre 110 et 293 K en bande X et en bande Q (voir la figure 3.2). Les spectres sont centrés autour de la valeur effective de  $g_{ef} = 2,00$ . On note que les spectres en bande Q sont bien mieux résolus que ceux de bande X.

Dans l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$ , le spectre en bande Q montre déjà un simple sextet hyperfin résolu. Un changement important dans la forme de spectres se produit à  $T_{1/2} \downarrow = 185$  K, à proximité de la température de transition de spin fort à spin faible. Au-dessous de cette température la majorité des ions  $Fe^{2+}$  sont dans l'état de spin faible et la spectre de R.P.E. correspondant montre des raies "permises" et "interdites" de structure hyperfine très bien résolues. En mode de chauffage la restauration de la forme des spectres de R.P.E. caractéristiques de l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$  se produit autour de  $T_{1/2} \uparrow = 245$  K, en accord avec les résultats de susceptibilité magnétique.

### 3.3. SIMULATIONS NUMERIQUES

#### 3.3.1. Support théorique

##### 3.3.1.1. Hamiltonien de spin et champs de résonance

Pour caractériser quantitativement les transformations des spectres de R.P.E. du  $Mn^{2+}$  au cours de la transition de spin des ions  $Fe^{2+}$ , nous avons effectué des simulations numériques.

L'hamiltonien de spin suivant est habituellement choisi pour décrire les spectres de R.P.E. des ions  $Mn^{2+}$  dans les poudres [3.16] :

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + A \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}, \quad (3.2)$$

où  $\beta$  est le magnéton de Bohr. Cet hamiltonien de spin, en plus de l'interaction Zeeman, contient des termes quadratiques de structure fine pouvant correspondre à une symétrie orthorhombique ou à une symétrie plus basse, et un terme de structure hyperfine. Les termes d'ordre quatre de structure fine aussi bien qu'une anisotropie possible du facteur  $g$  et de la constante  $A$  de structure hyperfine peuvent être négligés dans la plupart des cas pour les spectres de R.P.E. de  $Mn^{2+}$  dans les poudres. Par convention les axes  $x, y$  et  $z$  sont choisis de telle manière que la relation entre les paramètres de structure fine  $D$  axial et  $E$  rhombique soit :  $0 \leq \eta = 3E/D \leq 1$ .

Dans la mesure où les spectres expérimentaux sont centrés sur le  $g_{\text{ef}} \approx 2,00$  effectif, le terme Zeeman dans l'équation (3.2) est clairement prédominant. Si  $|D|$  n'est pas petit par rapport à  $|A|$ , ce qui est habituellement le cas en structures de basse symétrie, le spectre de R.P.E. peut être décrit comme cinq composants de structure fine résultant des transitions permises de R.P.E. entre les niveaux de spin décrits (dans le cas de champ magnétique fort) par les nombres quantiques électroniques  $M$  et  $M-1$  ( $M = -S+1, -S+2, \dots, S$ ), à savoir,  $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2}$ ,  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$ ,  $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ , (le composant central de structure fine),  $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  et  $\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$ , chaque composant de structure fine étant encore décomposé en un certain nombre de composants de structure hyperfine. La présence simultanée des termes de structure fine et de structure hyperfine dans l'hamiltonien de spin (équation (3.2)) lève l'interdiction sur des transitions entre une paire de sous-niveaux caractérisées, dans la limite de champ magnétique fort, par deux valeurs différentes du nombre quantique magnétique nucléaire,  $m$  et  $m+\delta$  ( $m = -I, -I+1, \dots, I$ ,  $\delta = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5$ , et  $|m+\delta| \leq I$ ). Une approche cohérente par perturbation, la méthode de Bir [3.17], peut être appliquée dans ce cas, permettant de calculer à la fois les champs de résonance ( $B_r$ ) et les intensités  $\mathcal{J}$  pour les différentes transitions de R.P.E.

Au troisième ordre de la théorie de perturbation, les valeurs de  $B_r$  des composants de structure hyperfine constituant le motif central de structure fine,  $\langle \frac{1}{2}, m | \leftrightarrow | -\frac{1}{2}, m+\delta \rangle$ , peuvent être trouvées par itération de la relation suivante (par exemple, voir les références [3.16, 3.17]) :

$$g\beta B_r(m, \delta) = h\nu - \frac{1}{2}(2m+\delta)A + \frac{16(|\lambda|^2 - 2|\rho|^2) + \frac{1}{8}[(2m+\delta)^2 + \delta^2 - 34\delta - 35]A^2}{g\beta B_r(m, \delta)} \quad (3.3)$$

$$- \frac{(2m+\delta)\left\{\left(72|\lambda|^2 - 16|\rho|^2\right)A + 4(1+\delta)\sigma A^2 + \frac{1}{16}[(2m+\delta)^2 + 3\delta^2 - 134\delta - 65]A^3\right\}}{g^2\beta^2 B_r^2(m, \delta)},$$

avec

$$\lambda = \frac{1}{2}(D - E \cos 2\vartheta) \sin 2\vartheta + iE \sin \vartheta \sin 2\varphi, \quad (3.4)$$

$$\rho = \frac{1}{4}[D \sin^2 \vartheta + E(1 + \cos^2 \vartheta) \cos 2\varphi + 2iE \cos \vartheta \sin 2\varphi], \quad (3.5)$$

$$\sigma = \frac{1}{2}[D(3 \cos^2 \vartheta - 1) + 3E \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi], \quad (3.6)$$

où  $\vartheta$  et  $\varphi$  sont, respectivement, les angles polaire et azimutal du vecteur  $B$  suivant les axes  $x, y$  et  $z$  de l'hamiltonien de spin (équation (3.2)). Ici les termes de perturbation du troisième ordre sont

nécessaires pour décrire les champs  $B_r$ , parce que les termes linéaires en  $D$  et en  $E$  dans l'équation (3.3) sont absents. D'autre part, pour les composants non-centraux de structure fine, le calcul de  $B_r$  peut être limité au deuxième ordre des perturbations, ayant pour résultat [3.16, 3.17] :

$$g\beta B_r(M, m, \delta) = h\nu - (2M - 1)\sigma - [m + \delta(1 - M)]A - \frac{[12M(M - 1) - 13]|\lambda|^2 - [12M(M - 1) - 29]|\rho|^2}{g\beta B_r(M, m, \delta)} + \frac{[(2M - 1)^2\delta - 2(2M - 1)(1 + \delta)(2m + \delta) + (2m + \delta)^2 + \delta^2 - 34\delta - 35]A^2}{8g^2\beta^2 B_r^2(M, m, \delta)}. \quad (3.7)$$

(Certains termes du troisième ordre peuvent être obtenus à partir des expressions citées dans les références [3.16, 3.17].)

### 3.3.1.2 Intensités des transitions

Afin de calculer les intensités de transition par la méthode de Bir, on tient compte du fait qu'en présence du couplage hyperfin, le spin nucléaire est sujet au champ magnétique effectif, typiquement beaucoup plus grand que le champ magnétique statique  $B$  du spectromètre de R.P.E.,

$$B_{\text{ef}}^M = A \langle \Psi_M | \mathcal{S} | \Psi_M \rangle, \quad (3.8)$$

où  $\Psi_M$  sont les composantes "électroniques" des fonctions propres de l'hamiltonien de spin (équation (3.2)). Les fonctions propres totales de  $\mathcal{K}$  peuvent être écrites sous la forme,

$$\Phi_{M,m} = \Psi_M \psi_{M,m}, \quad (3.9)$$

où  $\psi_{M,m}$  sont les fonctions d'ondes du spin nucléaire dans l'état de spin électronique décrit par  $\Psi_M$ . Si le couplage hyperfin est beaucoup plus fort que le couplage direct entre le spin nucléaire et le champ magnétique  $B$ , ce qui est habituellement le cas pour l'ion  $Mn^{2+}$ , les spins nucléaires seront quantifiés suivant les directions de  $B_{\text{ef}}^M$  qui dépendent de  $M$ . Puisque l'opérateur de perturbation  $\mathcal{K}' = g\beta B_1 \cdot \mathbf{S}$ , provoqué par le champ magnétique micro-onde  $B_1$  absorbé dans une transition de R.P.E., concerne seulement les composantes électroniques des fonctions d'ondes (équation (3.8)), les intensités de transition peuvent être exprimées comme [3.17].

$$\mathcal{I}_{M,m \leftrightarrow M-1,m+\delta} \propto \left| \langle \Psi_M | \mathcal{K}' | \Psi_{M-1} \rangle \right|^2 \left| \langle \psi_{M,m} | \psi_{M-1,m+\delta} \rangle \right|^2. \quad (3.10)$$

Ici le premier facteur du membre de droite peut être considéré comme une intensité de transition "électronique". Pour  $|D| \ll \beta g B_r$  il peut être explicitement calculé à partir de l'équation (50) de la référence [3.17], comme suit :

$$\left| \langle \Psi_M | \mathcal{K}' | \Psi_{M-1} \rangle \right|^2 = \left[ \frac{35}{4} - M(M+1) \right] \left[ C_1^2 + C_\lambda^2 |\lambda|^4 + C_\rho^2 |\rho|^2 + 2C_\lambda C_\rho (\lambda_R^2 \rho_R + \lambda_I^2 \rho_I) \right], \quad (3.11)$$

où

$$C_1 = 1 + \frac{[12M(M-1) - 29] |\rho|^2 - 32 |\lambda|^2}{4g^2 \beta^2 B_r^2(M, m, \delta)}, \quad (3.12)$$

$$C_\lambda = -\frac{3(2M-1)^2}{4g^2 \beta^2 B_r^2(M, m, \delta)}, \quad (3.13)$$

$$C_\rho = \frac{2M-1}{g\beta B_r(M, m, \delta)} - \frac{[4M(M+1) - 31] \sigma}{4g^2 \beta^2 B_r^2(M, m, \delta)}, \quad (3.14)$$

et les indices inférieurs R et I représentent, respectivement, les parties réelles et imaginaires de  $\lambda$  et  $\rho$  (voir les équations (3.4, 3.5)). Les intensités de transition "électroniques" dans le cas actuel (l'interaction Zeeman beaucoup plus grande que les autres interactions impliquant le spin électronique) dépendent faiblement des angles  $\vartheta$  et  $\varphi$ .

Le deuxième facteur de la partie droite de l'équation (3.10), l'intensité de transition "nucléaire", égale le carré de l'intégrale de recouvrement entre deux fonctions d'onde nucléaires. Les dernières fonctions pour différentes valeurs de  $M$  ne sont pas orthogonales car elles sont des fonctions propres du spin nucléaire pour deux directions différentes de l'axe de quantification. Ainsi, à proprement parler, il n'y a aucune interdiction sur les transitions impliquant  $\delta \neq 0$ , 36 composants de structure hyperfine se produisent dans chaque composant de structure fine.

Les intensités de transition nucléaires peuvent être calculées comme [3.17]

$$\left| \langle \Psi_{M, m} | \Psi_{M-1, m+\delta} \rangle \right|^2 = \left| d_{m, m+\delta}^I(\mu) \right|^2, \quad (3.15)$$

où  $\mu(M, M-1)$  est le cosinus de l'angle entre les directions de  $\mathbf{B}_{\text{ef}}^M$  et  $\mathbf{B}_{\text{ef}}^{M-1}$ , et  $d_{m, m'}^I(\mu)$  [3.18] sont les éléments de matrice de la  $I^{\text{me}}$  représentation irréductible du groupe de rotation. Pour  $I = 5/2$  on obtient [3.19] :

$$\begin{aligned}
|d_{5/2,\pm 5/2}^{5/2}(\mu)|^2 &= |d_{-5/2,\mp 5/2}^{5/2}(\mu)|^2 = \left(\frac{1 \pm \mu}{2}\right)^5, \\
|d_{5/2,\pm 3/2}^{5/2}(\mu)|^2 &= |d_{-5/2,\mp 3/2}^{5/2}(\mu)|^2 = |d_{3/2,\pm 5/2}^{5/2}(\mu)|^2 = |d_{-3/2,\mp 5/2}^{5/2}(\mu)|^2 = 5 \left(\frac{1 \mp \mu}{2}\right) \left(\frac{1 \pm \mu}{2}\right)^4, \\
|d_{5/2,\pm 1/2}^{5/2}(\mu)|^2 &= |d_{-5/2,\mp 1/2}^{5/2}(\mu)|^2 = |d_{1/2,\pm 5/2}^{5/2}(\mu)|^2 = |d_{-1/2,\mp 5/2}^{5/2}(\mu)|^2 = 10 \left(\frac{1 \mp \mu}{2}\right)^2 \left(\frac{1 \pm \mu}{2}\right)^3, \\
|d_{3/2,\pm 3/2}^{5/2}(\mu)|^2 &= |d_{-3/2,\mp 3/2}^{5/2}(\mu)|^2 = \left(\frac{1 \pm \mu}{2}\right)^3 \left(\frac{3 \mp 5\mu}{2}\right)^2, \\
|d_{3/2,\pm 1/2}^{5/2}(\mu)|^2 &= |d_{-3/2,\mp 1/2}^{5/2}(\mu)|^2 = |d_{1/2,\pm 3/2}^{5/2}(\mu)|^2 = |d_{-1/2,\mp 3/2}^{5/2}(\mu)|^2 = (1 \mp \mu) \left(\frac{1 \pm \mu}{2}\right)^2 \left(\frac{1 \mp 5\mu}{2}\right)^2, \\
|d_{1/2,\pm 1/2}^{5/2}(\mu)|^2 &= |d_{-1/2,\mp 1/2}^{5/2}(\mu)|^2 = \left(\frac{1 \pm \mu}{2}\right) \left(\frac{5\mu^2 \mp 2\mu - 1}{2}\right)^2.
\end{aligned} \tag{3.16}$$

On peut voir dans les expressions de  $|d_{m,m+\delta}^I(\mu)|^2$  que les intensités des transitions "interdites"  $\delta \neq 0$  s'affaiblissent lorsque la valeur de  $\delta$  est augmentée. Pour  $\mu(M, M-1)$  au second ordre des perturbations on obtient [3.17]

$$\mu(M, M-1) = 1 - \frac{9}{2} \left[ 1 + \frac{35}{12M(M-1)} \right]^2 \frac{|\lambda|^2}{g^2 \beta^2 B_r^2(M, m, \delta)}. \tag{3.17}$$

Les intensités de transition "nucléaires" se caractérisent donc par une dépendance très forte à l'égard des angles  $\vartheta$  et  $\varphi$ . Il est à noter que l'approche standard de la théorie de perturbation (par exemple, voir les références [3.20, 3.21]), équivaut à garder seulement un terme linéaire dans le développement des expressions de  $|d_{m,m+\delta}^I(\mu)|^2$  en série entière de puissance de  $1 - \mu$ . De l'inspection de l'équation (3.17) il devient évident qu'une telle approximation ne peut pas décrire exactement les intensités de transition déjà aux valeurs relativement petites de  $|\lambda|$ .

### 3.3.2. Résultats de simulations

Afin de déduire des paramètres de l'hamiltonien de spin à partir des spectres de R.P.E. de  $Mn^{2+}$ , nous avons élaboré un programme de simulation basé sur les relations explicitées ci-dessus (voir annexe II).

Les spectres sont calculés comme [3.16] :

$$\mathcal{P}(B) = \sum_{M=-\frac{5}{2}}^{\frac{5}{2}} \sum_{m=-\frac{5}{2}}^{\frac{5}{2}} \sum_{\substack{\delta=-5 \\ |m+\delta| \leq \frac{5}{2}}}^5 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} P(D,E) \mathcal{G} \left| \frac{\partial B_r}{\partial h\nu} \right|_F \left[ \frac{B - B_r}{\Delta B} \right] dE dD \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (3.18)$$

La quadruple intégration est exécutée en utilisant la méthode standard de Gauss-Legendre [3.22]. Ici la sommation se fait sur tous les  $5 \times 36 = 180$  composants de structure hyperfine du spectre de R.P.E. de  $\text{Mn}^{2+}$ . Les intégrales sur  $\vartheta$  et  $\varphi$  tiennent compte des orientations aléatoires des ions paramagnétiques par rapport à la direction du champ magnétique directeur. Les intégrales sur  $D$  et  $E$  sont incluses afin de décrire un désordre structural dans le composé [3.16], qui se manifeste principalement par l'élargissement des raies correspondant aux composants non centraux de structure fine.  $\mathcal{G}(M, m, \delta, D, E, \vartheta, \varphi)$  décrit les intensités relatives des divers composants de structure hyperfine,  $B_r(M, m, \delta, D, E, \vartheta, \varphi)$  est le champ magnétique de résonance,  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence micro-ondes du spectromètre de R.P.E.. La densité de probabilité de  $D$  et de  $E$  a été choisie sous forme de gaussienne bidimensionnelle :

$$P(D,E) = \frac{1}{2\pi\Delta D\Delta E(1-\rho^2)^{1/2}} \times \exp \left\{ -\frac{1}{2(1-\rho^2)} \left[ \left( \frac{D-\bar{D}}{\Delta D} \right)^2 - 2\rho \frac{(D-\bar{D})(E-\bar{E})}{\Delta D\Delta E} + \left( \frac{E-\bar{E}}{\Delta E} \right)^2 \right] \right\}, \quad (3.19)$$

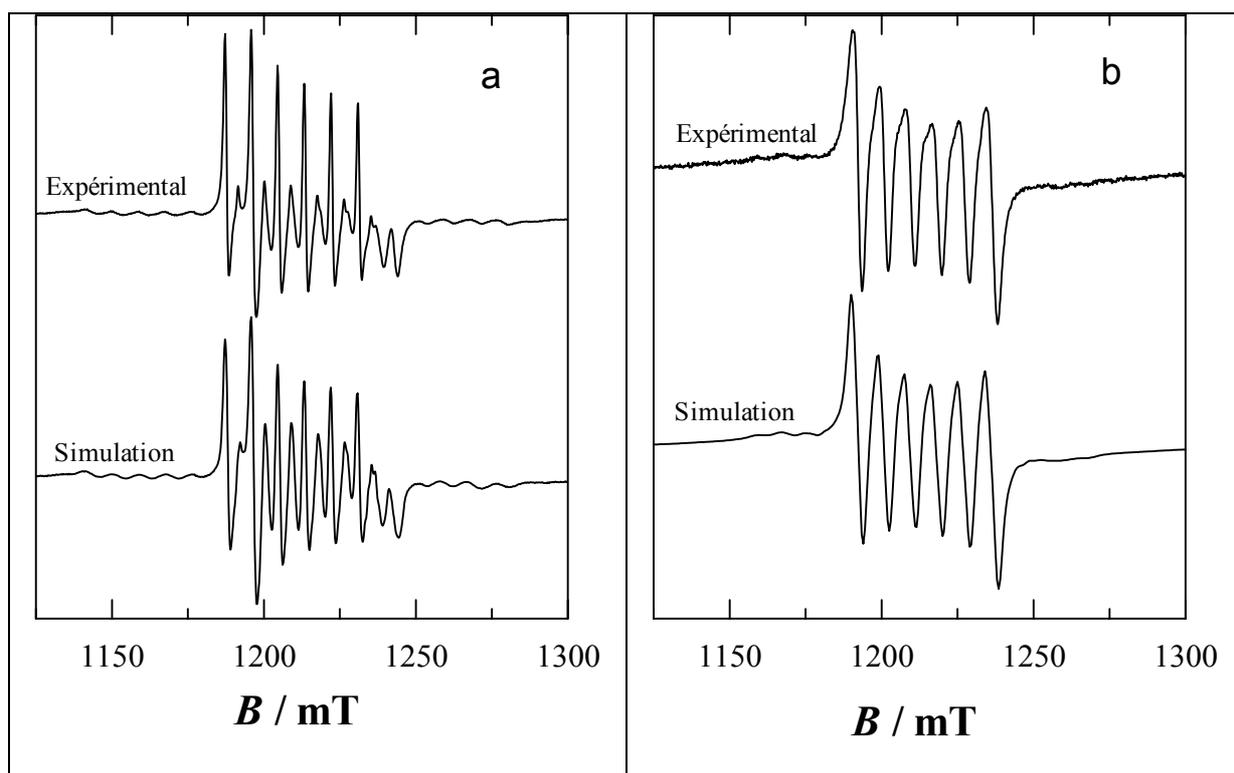
où  $\bar{D}$  et  $\bar{E}$  sont les valeurs moyennes,  $\Delta D$  et  $\Delta E$  sont les écarts type des paramètres correspondants et  $\rho$  le coefficient de corrélation. La forme de raie  $F[(B - B_r)/\Delta B]$  a été choisie lorentzienne ou gaussienne avec une largeur de raie intrinsèque  $\Delta B$  dépendant de l'orientation comprenant différents mécanismes d'élargissement, à savoir, les interactions spin-réseau et spin-spin, l'élargissement causé par le désordre, le dédoublement superhyperfine non résolu etc... [3.16].

Sur la figure 3.3 les spectres de R.P.E. en bande Q de  $\text{Mn}^{2+}$  générés par ordinateur sont comparés aux spectres expérimentaux à 110 et à 293 K, respectivement, dans les états de spin faible et de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , et les paramètres de l'hamiltonien de spin ainsi que la largeur de raie correspondante sont cités dans le tableau 3.1. On peut noter que la forme des spectres dans le cas actuel est relativement peu sensible au signe de  $D$  et de  $E$ , de sorte que seulement les valeurs absolues de ces paramètres peuvent être sûrement déterminées.

**Tableau 3.1.** Paramètres de l'hamiltonien de spin de  $Mn^{2+}$  (en  $10^4 cm^{-1}$ ) et largeur de raie crête-à-crête dans les états de spin faible et de spin fort des ions  $Fe^{2+}$  obtenus par simulation sur ordinateur\*.

$T$ (K)	110	293
état de spin de $Fe^{2+}$	spin faible	spin fort
$ \bar{D} $	$460 \pm 5$	$235 \pm 10$
$\Delta D$	$15 \pm 5$	$25 \pm 5$
$ \bar{E} $	$25 \pm 5$	$20 \pm 5$
$\Delta E$	$5 \pm 2$	$2 \pm 1$
$A$	$-82 \pm 1$	$-82 \pm 1$
$\Delta B_{pp}$ (mT)	$0,8 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,3$

\* $g = 2,001$  ; forme de raie lorentzienne

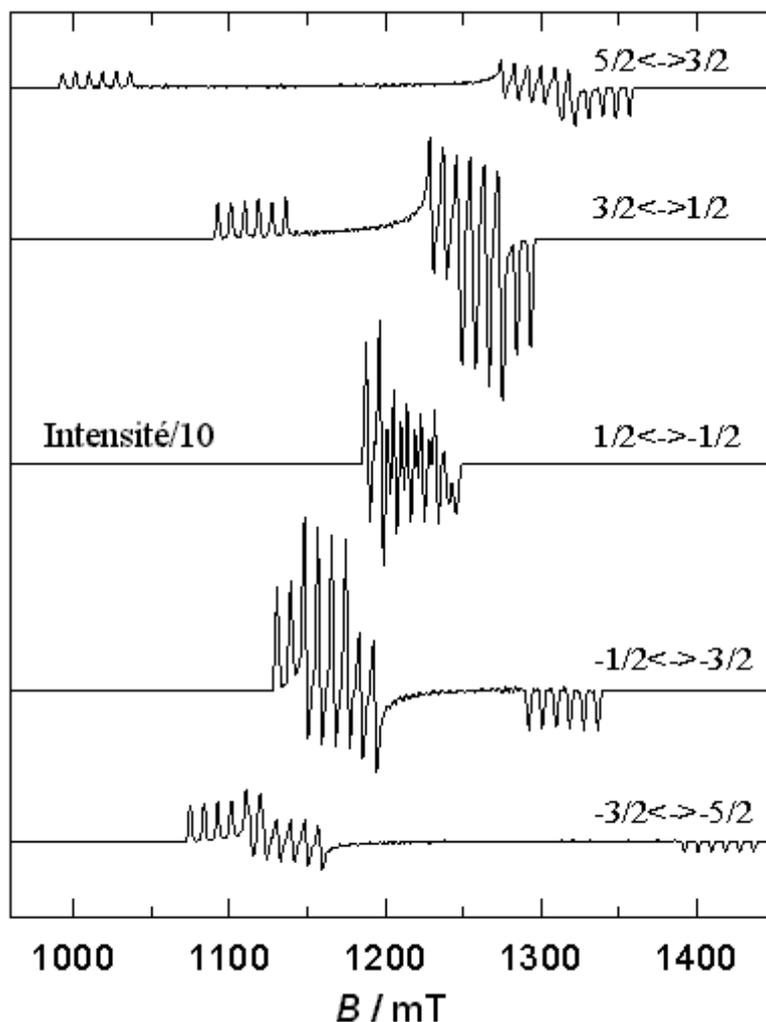


**Figure 3.3.** Simulations par ordinateur des spectres R.P.E. de bande  $Q$  de  $Mn^{2+}$  à 110 K (a) et à 293 K (b). Voir tableau 3.1 pour les paramètres de simulation.

En bande X aucune simulation satisfaisante des spectres de R.P.E. ne peut être obtenue. Ce n'est pas étonnant car le champ moyen de résonance est de l'ordre de 1,2 T en bande Q et 0,33 T en bande X. Par conséquent, en bande X le rapport  $|D|/g\beta B_r$  est d'environ 0,15 et 0,07, respectivement dans l'état de spin faible et de spin fort de  $Fe^{2+}$ , si bien que la théorie des perturbations ne peut pas être utilisée pour calculer les champs magnétiques de résonance et, surtout, les intensités des transitions du composant central de structure fine (voir équation (3.17)). D'autre part, en bande Q ce rapport chute à 0,04 dans l'état de spin faible et à 0,02 dans l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$  et l'approche des perturbations est suffisamment précise.

Le programme de simulation permet de visualiser séparément les cinq composants de structure fine du spectre de R.P.E. de  $Mn^{2+}$ . Une telle décomposition est montrée sur la figure 3.4. Les paramètres de l'hamiltonien de spin ont été choisis proches des valeurs obtenues dans l'état de spin faible de  $Fe^{2+}$  (tableau 3.1). Dans cette décomposition, les spectres ont été intentionnellement calculés sans distribution de  $D$  et de  $E$ , afin d'améliorer la résolution dans les composants latéraux de structure fine. Une comparaison du spectre décomposé généré par ordinateur (figure 3.4) avec le spectre expérimental de  $Mn^{2+}$  dans l'état de spin faible de  $Fe^{2+}$  (figures 3.2 et 3.3), indique clairement que les raies spectrales les plus saillantes sont dues au composant central de structure fine  $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ . Les raies beaucoup plus petites et plus larges dans le spectre expérimental observées des deux côtés des raies centrales de structure fine proviennent des composants intermédiaires de structure fine,  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$  et  $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ , alors que les composants de structure fine les plus latérales,  $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2}$  et  $\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$ , résultent seulement en des épaulements faibles non résolus.

On peut voir que la résolution des spectres est bien meilleure dans la bande Q que dans la bande X. En effet, la largeur apparente des diverses raies dans les spectres de R.P.E. dans les poudres de  $Mn^{2+}$  est principalement due à la dépendance angulaire du  $B_r$ . On peut voir également dans l'équation (3.3) que pour le composant central de structure fine, cette largeur de raie diminue en  $B_r^{-1}$ , si bien qu'en bande Q ces composants sont beaucoup plus étroits que dans la bande X.



**Figure 3.4.** Spectre généré par ordinateur de  $\text{Mn}^{2+}$  en bande  $Q$  décomposé en cinq composants de structure fine. Paramètres de simulation :  $D = 467$ ,  $E = 30$ ,  $A = -82$  (en  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ),  $g = 2,000$ ,  $\Delta D = \Delta E = 0$ ,  $\Delta B_{\text{pp}} = 2 \text{ mT}$  (forme de raie lorentzienne).

## 3.4. DISCUSSION

### 3.4.1. Hystérésis et paramètres magnétiques de $\text{Mn}^{2+}$

L'analyse de diffraction en poudre montre que la poudre et le monocristal de  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  ont les mêmes structures dans les états de spin faible (Pccn) et de spin fort ( $\text{P}2_{1/c}$ ) [3.23]. Néanmoins, sous forme de poudre, la largeur du cycle d'hystérésis, 60 K, est presque deux fois plus grande que sous forme de monocristal, 37 K [3.8, 3.24]. L'origine de cette particularité est à l'étude actuellement. Notons que dans des composés de transition de spin semblables, la largeur du cycle d'hystérésis est très sensible à la méthode de synthèse [3.25].

La figure 3.1 montre que le dopage du composé moléculaire ferreux avec du manganèse rétrécit le cycle d'hystérésis et décale la transition vers de plus basses températures. Le caractère en quelque sorte moins abrupt de la transition de spin dans le composé dopé peut être expliqué en termes de mécanisme de nucléation et de croissance des transitions de phase dans les solides [3.26]. Le dopage du composé augmente le nombre de défauts de structure, de ce fait empêche la croissance de domaines de même spin et le caractère coopératif de la transition.

On a observé un décalage semblable des températures de transition dans des composés à transition de spin dopés au cobalt [3.27] et au zinc [3.28]. Ce décalage peut être expliqué en considérant les rayons ioniques effectifs. Le rayon octaédrique de l'ion  $Mn^{2+}$ , 0,97 Å, est plus grand que les rayons de l'ion  $Fe^{2+}$  de 0,92 et 0,75 Å correspondant respectivement à l'état de spin fort et de spin faible [3.29], de sorte que le dopage avec du manganèse favorise l'état de spin fort de  $Fe^{2+}$  au dépens de l'état de spin faible. En conséquence, on a besoin de chauffer moins pour provoquer la transition de spin faible à spin fort et de plus refroidir pour produire la transition de spin fort à spin faible, si bien que toutes les températures caractéristiques de transition dans le composé dopé au manganèse sont abaissées.

Les ions  $Mn^{2+}$  sont connus pour préférer les sites octaédriques dans lesquels les ions  $Fe^{2+}$  sont généralement trouvés [3.12], et l'idée d'étudier la symétrie et la structure locale par R.P.E. est basée sur le fait que les paramètres  $D$  et  $E$  de structure fine sont très sensibles à l'environnement des ions  $Mn^{2+}$ .

En effet, on observe une transformation spectaculaire des paramètres de structure fine de  $Mn^{2+}$  au cours de la transition de spin subie par les ions  $Fe^{2+}$ . En particulier, le paramètre axial  $D$  de structure fine dans l'état de spin faible est deux fois plus grand que dans l'état de spin fort de  $Fe^{2+}$ . Le rapport  $\eta = 3E/D$ , respectivement de 0,16 et 0,26 dans les états de spin faible et de spin fort de  $Fe^{2+}$  (tableau 3.1), indique une symétrie quasi axiale des sites de  $Mn^{2+}$  dans l'état de spin faible, alors que dans l'état de spin fort la déformation rhombique est beaucoup plus prononcée. De ce changement, on peut conclure que la transition de spin est accompagnée d'une transformation structurale, comme observé dans l'étude aux rayons X du monocristal de  $[Fe(PMPEA)_2(NCS)_2]$ : dans l'état de spin faible la structure cristalline est orthorhombique (groupe d'espace  $Pccn$ ), alors que dans l'état de spin fort la structure est monoclinique (groupe  $P2_1/c$ ) [3.8]. D'autre part, le caractère de cette transformation semble contredire les données pour les monocristaux qui suggèrent une structure plus régulière du noyau  $Fe-N_6$  dans l'état de spin faible par rapport à l'état de spin fort [3.23]. Ce paradoxe peut être expliqué par une relaxation

structurale forte se produisant dans l'environnement des ions  $Mn^{2+}$ , imposée par le changement des paramètres de maille du cristal au cours de la transition de spin. En effet, l'ordre à longue portée doit être préservé malgré la différence considérable entre les rayons ioniques du  $Mn^{2+}$  et des ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin faible. Un tel comportement est conforme à une coopérativité forte entre les sites métalliques, qui peut être confirmée par la largeur particulièrement grande du cycle d'hystérésis observée dans le présent composé.

### 3.4.2. Largeur de raie intrinsèque dans l'état de spin fort de $Fe^{2+}$

Dans la gamme de température correspondant à la transition de spin, la relaxation spin-réseau des ions  $Mn^{2+}$  demeure très lente et ne contribue pas à la largeur des raies.

D'une façon générale, dans l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$ , les spectres de R.P.E. des sondes paramagnétiques sont élargis par l'interaction avec les ions paramagnétiques de  $Fe^{2+}$ . Par exemple, le spectre de R.P.E. de  $Mn^{2+}$  dans  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  disparaît complètement à cause de cet élargissement [3.7]. Dans le cas du  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ , les distances métal-métal ( $\geq 10$  Å) sont beaucoup plus grandes que dans les triazoles, ca. 3,4 Å, en sorte que les interactions entre les ions magnétiques sont considérablement réduites et que le mécanisme d'échange est pratiquement éliminé. En conséquence, les spectres demeurent bien résolus dans l'état de spin fort de  $Fe^{2+}$ .

Dans le cas de l'élargissement purement dipolaire des spectres de R.P.E., la forme de raie intrinsèque devient gaussienne, avec une largeur crête-à-crête dans un échantillon de poudre exprimé comme [3.30, 3.31]

$$\Delta B_{pp} = \frac{\mu_0}{\pi} \left(\frac{3}{5} S(S+1)\right)^{1/2} g\beta \left(\sum_i r_i^{-6}\right)^{1/2}, \quad (3.20)$$

où  $r_i$  est la distance entre un ion de référence et le  $i^{\text{ème}}$  ion paramagnétique (dans l'exemple présent, respectivement, la sonde paramagnétique de  $Mn^{2+}$  et un ion  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin fort).

En supposant que les sites occupés par les ions paramagnétiques forment un réseau cubique simple avec un paramètre  $d$ , pour  $S = 2$  on obtient (en Tesla) :

$$\Delta B_{pp} = \frac{41}{d^3}, \quad (3.21)$$

où  $d$  est exprimé en Ångstrom. En prenant  $d = 10$  Å (la distance minimale entre les ions de fer dans  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  [3.8]), on obtient  $\Delta B_{pp} \approx 41$  mT.

Les simulations des spectres de R.P.E. des ions  $\text{Mn}^{2+}$  dans l'état de spin fort de  $\text{Fe}^{2+}$  suggèrent une forme de raie intrinsèque lorentzienne plutôt que gaussienne, avec une plus petite largeur par rapport à la prévision ci-dessus, voir la figure 3.3 et tableau 3.1. Ce comportement peut être expliqué par le fait que l'élargissement "statique" des spectres de R.P.E. de  $\text{Mn}^{2+}$  par des interactions spin-spin est considérablement réduit en raison de sa modulation "dynamique" par la relaxation rapide spin-réseau des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état de spin fort [3.7].

### 3.4.3. Mécanisme de la transition de spin

Dans l'intervalle de températures de la transition de spin, des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état de spin fort et de spin faible coexistent. Deux cas limites d'agencement spatial des deux états de spin sont alors possibles : d'abord, les domaines de spin identiques des ions  $\text{Fe}^{2+}$  peuvent être formés et en second lieu, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état de spin fort et de spin faible peuvent être répartis au hasard dans la matrice du composé. L'ion  $\text{Mn}^{2+}$  est censé occuper au hasard un certain nombre de sites du fer, et ses paramètres d'hamiltonien de spin sont étroitement liés à la structure locale qui est essentiellement déterminée par les états de spin des ions environnants de  $\text{Fe}^{2+}$ . Au-dessus et au-dessous de la région de transition de spin, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont en grande majorité, respectivement dans l'état de spin fort et de spin faible ; les spectres correspondants de R.P.E. des ions  $\text{Mn}^{2+}$  seront notés respectivement  $\mathcal{P}_{\text{HS}}$  et  $\mathcal{R}_{\text{LS}}$ .

Dans le premier cas de l'agencement spatial de  $\text{Fe}^{2+}$ , les ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont censés être généralement situés à l'intérieur des domaines de spin fort ou de spin faible ; la possibilité que les ions  $\text{Mn}^{2+}$  soient localisés sur les parois des domaines peut seulement concerner une partie mineure de ces ions et peut, ainsi, être négligée. Dans ce cas, la majorité des ions  $\text{Mn}^{2+}$  sera entourée seulement par des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état de spin fort ou seulement par des ions dans l'état de spin faible, de sorte que les spectres de R.P.E. dans la région de transition peuvent approximativement être décrits par des combinaisons linéaires des spectres  $\mathcal{P}_{\text{HS}}$  et  $\mathcal{R}_{\text{LS}}$ , avec des

poids statistiques correspondant à la fraction molaire des deux états de spin, respectivement,  $x_{HS}$  et  $1-x_{HS}$  :

$$\mathcal{P}(T) = x_{HS}(T)\mathcal{P}_{HS} + [1 - x_{HS}(T)]\mathcal{P}_{LS}. \quad (3.22)$$

Dans le deuxième cas, la plupart des ions  $Mn^{2+}$  seront entourés par des ions  $Fe^{2+}$  dans les états de spin fort et de spin faible, de sorte qu'un nouveau type de spectre de R.P.E. devrait être observé dans la gamme de températures de la transition de spin, tout à fait distinct de  $\mathcal{P}_{HS}$  et de  $\mathcal{P}_{LS}$ , et qui ne pourra pas être obtenu par leur combinaison linéaire (notons qu'une semblable situation pourrait se produire si les ions  $Mn^{2+}$  étaient préférentiellement situés sur les parois des domaines de spin fort et de spin faible).

Naturellement, n'importe quelle situation intermédiaire peut être conçue entre les deux cas limite de distribution spatiale des ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin fort et de spin faible cités ci-dessus.

Afin d'élucider ce problème, nous avons essayé de reconstruire les spectres expérimentaux de R.P.E. dans la région de transition par des combinaisons linéaires des spectres observés au-dessus et au-dessous de cette région (à 293 et à 110 K respectivement) selon l'équation (3.22). Des exemples d'une telle reconstruction sont montrés sur la figure 3.5 ; on peut voir que de très convaincantes reconstructions peuvent être obtenues de cette manière.

Une caractéristique quantitative de l'accord entre les spectres expérimentaux et ceux reconstruits, est donné par le coefficient de corrélation. Le coefficient de corrélation entre deux courbes  $x(B)$  et  $y(B)$  discrétisées suivant le champ magnétique  $B$ , peut être défini comme

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sigma_x \sigma_y} \quad (3.23)$$

avec

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i, \quad \sigma_x^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{et} \quad \sigma_y^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2. \quad (3.24)$$

Or

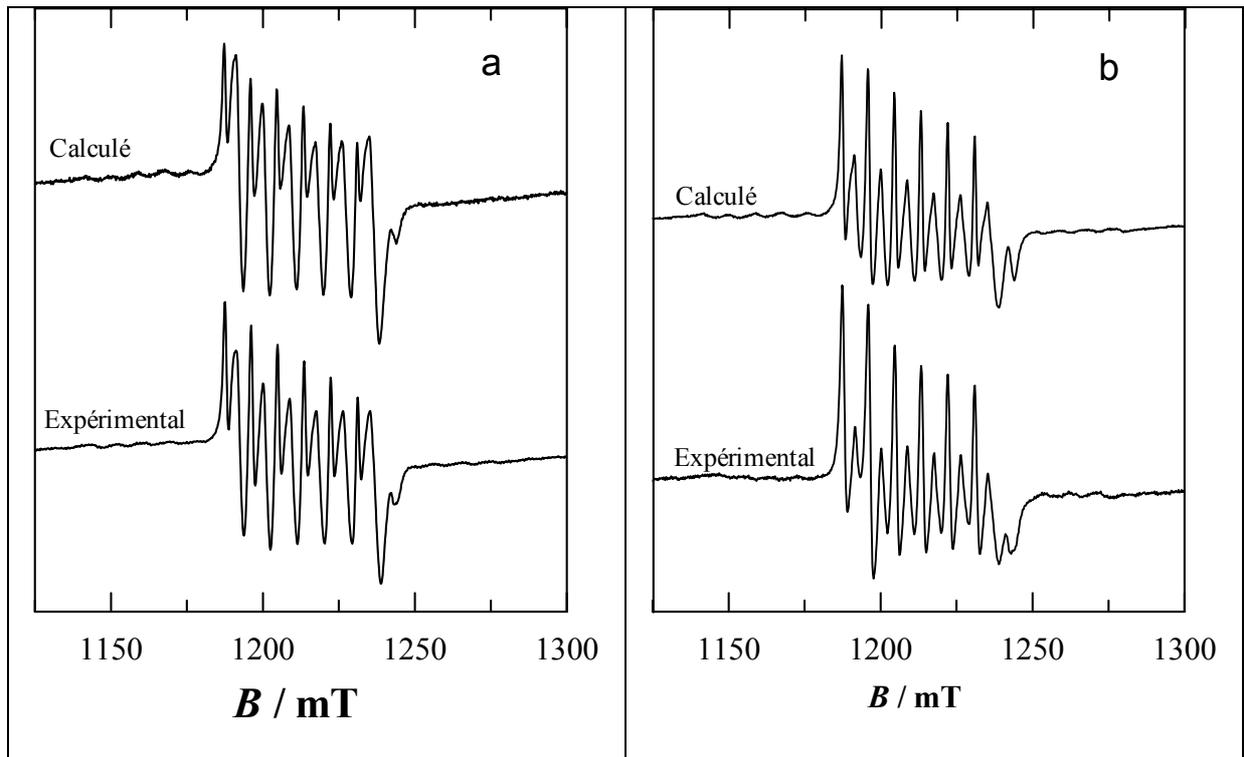
$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - 2\bar{x} \sum_{i=1}^n x_i + n\bar{x}^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2 \quad (\text{idem pour } y) \quad (3.25)$$

et

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum_{i=1}^n x_i y_i - \bar{x} \sum_{i=1}^n y_i - \bar{y} \sum_{i=1}^n x_i + n \bar{x} \bar{y} = \sum_{i=1}^n x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}. \quad (3.26)$$

On obtient

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \bar{x}^2} * \sqrt{\sum_{i=1}^n y_i^2 - n \bar{y}^2}}. \quad (3.27)$$



**Figure 3.5.** Reconstruction typique, en accord avec l'équation (3.22), des spectres expérimentaux de R.P.E. dans la région de la transition de spin.

(a)  $T = 180 \text{ K}$  dans le mode de refroidissement,  $x_{\text{HS}} = 55\%$ ,  $R = 0,924$  ;

(b)  $T = 240 \text{ K}$  dans le mode de chauffage,  $x_{\text{HS}} = 45\%$ ,  $R = 0,925$ .

En identifiant  $x$  et  $y$ , respectivement, comme les spectres expérimental et calculé par ordinateur, on obtient finalement :

$$R = \frac{n \sum_{i=1}^n \mathcal{P}_{\text{exp}}^i \mathcal{P}_{\text{cal}}^i - \sum_{i=1}^n \mathcal{P}_{\text{exp}}^i \sum_{i=1}^n \mathcal{P}_{\text{cal}}^i}{\left[ n \sum_{i=1}^n (\mathcal{P}_{\text{exp}}^i)^2 - \left( \sum_{i=1}^n \mathcal{P}_{\text{exp}}^i \right)^2 \right]^{1/2} \left[ n \sum_{i=1}^n (\mathcal{P}_{\text{cal}}^i)^2 - \left( \sum_{i=1}^n \mathcal{P}_{\text{cal}}^i \right)^2 \right]^{1/2}}, \quad (3.28)$$

où les indices inférieurs "exp" et "cal" se rapportent aux spectres expérimentaux et aux spectres calculés,  $\mathcal{P}_{\text{exp}}^i$  et  $\mathcal{P}_{\text{cal}}^i$  sont les intensités des deux spectres que l'on compare pour la  $i^{\text{ème}}$  valeur du champ magnétique  $B$  et  $n$  est le nombre de points constituant les spectres.

La fraction molaire de spin fort déduite des mesures magnétiques de susceptibilité et des reconstructions de spectres de R.P.E. en utilisant l'équation (3.22) dans le mode de chauffage (flèches croissantes) et de refroidissement (flèches décroissantes), ainsi que les coefficients de corrélation correspondants  $R$  sont cités dans les tableaux 3.2a et 3.2b, respectivement en bandes X et Q.

**Tableau 3.2.** Fractions molaires (en %) déduites de la susceptibilité magnétique et de la reconstruction des spectres de R.P.E. en accord avec l'équation (3.22), et coefficients de corrélation entre les spectres reconstruits et expérimentaux d'après l'équation (3.28). Les flèches montantes et descendantes indiquent, respectivement, les modes de chauffage et de refroidissement.

a°) Bande X :

$T$ (K)	250↓	200↓	190↓	180↓	160↓	180↑	220↑	240↑	250↑
$x_{\text{HS}}$ (susceptibilité magnétique)	98	90	78	51	28	10	15	45	82
$x_{\text{HS}}$ (R.P.E.)	99	84	70	45	26	4	11	39	75
$R$	0,962	0,945	0,967	0,966	0,970	0,936	0,905	0,942	0,959

b°) Bande Q :

$T$ (K)	240↓	210↓	180↓	180↑	210↑	240↑	260↑
$x_{\text{HS}}$ (susceptibilité magnétique)	95	94	51	10	13	45	88
$x_{\text{HS}}$ (R.P.E.)	99	99	55	5	10	45	95
$R$	0,932	0,935	0,924	0,921	0,935	0,925	0,910

Les valeurs de  $R$  sont proches de l'unité, confirmant une bonne qualité de la reconstruction des spectres de R.P.E.. Qui plus est, on voit que les valeurs de  $x_{\text{HS}}$  obtenues en utilisant les deux techniques sont tout à fait équivalentes et l'hypothèse des domaines d'ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin fort et de spin faible permet de reconstruire convenablement les spectres de R.P.E. à toutes les températures intermédiaires en modes de chauffage et de refroidissement et en bande X comme en bande Q.

On peut conclure que la transition de spin se produit avec la formation de domaines d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état de spin fort et d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état de spin faible et que les ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont principalement situés à l'intérieur de ces domaines. Notons que, dans la mesure où les paramètres de la boucle d'hystérésis ne sont pas affectés par les cycles thermiques successifs, voir la section 2.2., les caractéristiques des domaines (taille moyenne, etc...) semblent être déterminées par les défauts de structure se trouvant dans les composés, plutôt que par leur histoire thermique.

Les résultats de R.P.E. sur d'autres systèmes à transition de spin montrent également l'existence des domaines de spins identiques [3.7, 3.12-3.15].

### 3.5. CONCLUSION

Le composé moléculaire  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  sous la forme de poudre subit une transition de spin avec une boucle d'hystérésis thermique extrêmement grande, 60 K, reproductible sur les cycles thermiques successifs. Un dopage avec du  $\text{Mn}^{2+}$  décale la transition de spin à de plus basses températures et rétrécit légèrement la boucle d'hystérésis.

Le changement spectaculaire des paramètres de structure fine des spectres de R.P.E. de  $\text{Mn}^{2+}$  dans les états de spin faible et de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$  résulte d'une coopérativité entre les ions métalliques et indique que la transition de spin est accompagnée d'une transformation de phase cristallographique, corroborant les données de rayons X obtenues sur un monocristal.

L'élargissement des raies R.P.E. de  $\text{Mn}^{2+}$  observé dans l'état de spin fort de  $\text{Fe}^{2+}$  est provoqué par des interactions dipôle-dipôle avec les ions paramagnétiques de fer, modulées par la relaxation rapide spin-réseau de ces derniers.

L'analyse des spectres R.P.E. de  $\text{Mn}^{2+}$  aux températures intermédiaires montre que la transition de spin de  $\text{Fe}^{2+}$  se produit dans des domaines de spin identique. Ainsi, l'utilisation du  $\text{Mn}^{2+}$  comme sonde paramagnétique dans l'étude de R.P.E. à température variable, permet non seulement de détecter la transition de spin de  $\text{Fe}^{2+}$  mais, surtout, fournit des informations intéressantes sur le mécanisme de la transition.

## REFERENCES

- [3.1] P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 2024.
- [3.2] O. Kahn, *Molecular magnetism*, (VCH, New York) 1993.
- [3.3] O. Kahn, C.J. Martinez, *Science* **279** (1998) 44.
- [3.4] O. Kahn, L. Sommier, E. Codjovi, *Chem. Mater.* **9** (1997) 3199.
- [3.5] C. Cantin, J. Kliava, Y. Servant, L. Sommier, O. Kahn, *Appl. Magn. Reson.* **12** (1997) 81.
- [3.6] C. Cantin, J. Kliava, Y. Servant, L. Sommier, O. Kahn, *Appl. Magn. Reson.* **12** (1997) 87.
- [3.7] C. Cantin, H. Daubric, J. Kliava, Y. Servant, L. Sommier, O. Kahn, *J. Phys. Condens. Matter* **10** (1998) 7057.
- [3.8] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 10861.
- [3.9] Y. Servant, C. Cantin, O. Kahn, J. Kliava, dans : *Modern applications of EPR/ESR*, (Springer-Verlag, Singapore) 1997, p. 346.
- [3.10] M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.* **10** (1998) 980.
- [3.11] C. Cantin, H. Daubric, J. Kliava, O. Kahn, *Solid State Commun.* **108** (1998) 17.
- [3.12] A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B.R. McGarvey, A. Mislankar, J.E. Drake, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3167.
- [3.13] A. Ozarowski, B.R. McGarvey, A.B. Sarkar, J.E. Drake, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 628.
- [3.14] A. Ozarowski, B.R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2262.
- [3.15] P.E. Doan, B.R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 874.
- [3.16] J. Kliava, *Phys. Stat. Solidi B* **134** (1986) 411.
- [3.17] G.L. Bir, *Soviet Phys. Solid State* **5** (1963) 1628.
- [3.18] T. Inui, Y. Tanabe, Y. Onodera, *Group Theory and Its Applications in Physics*, (2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg) 1990, ch. 7 section 7.5.
- [3.19] V. Lupei, A. Lupei, I. Ursu, *Phys. Rev B* **6** (1972) 4125.
- [3.20] B. Bleaney, R.S. Rubins, *Proc. Phys. Soc.* **77** (1961) 103.

- [3.21] S.K. Misra, *Physica B* **203** (1994) 193.
- [3.22] B. Carnahan, H.A. Luther, J.O. Wilkes, *Applied Numerical Methods* (John Wiley & Sons, New York) 1969, p. 101.
- [3.23] P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 985.
- [3.24] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütlich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **294** (1998) 545.
- [3.25] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A. K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 4432.
- [3.26] C.N.R. Rao, K.J. Rao, dans : *Phase transitions in solids* (McGraw-Hill, New-York) 1978, p. 81.
- [3.27] H. Constant-Machado, J. Linares, F. Varret, J.G. Haasnoot, J.P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, A. Bousseksou, *J. Phys. I France* **6** (1996) 1203.
- [3.28] P. Gütlich, H. Köppen, R. Link, H.G. Steinhäuser, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 3977.
- [3.29] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [3.30] J.H. van Vleck, *Phys. Rev.* **74** (1948) 1168.
- [3.31] S.A. Al'tshuler, B.M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements* (2nd Edition, John Wiley & Sons, New York) 1974, ch. 4 section 4.9.

# CHAPITRE 4

## TRANSITION DE SPIN DANS UN CRISTAL MOLECULAIRE POSSEDANT UNE TRES ETROITE HYSTERESIS THERMIQUE : ETUDE DE $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ PAR R.P.E. DE L'ION $Mn^{2+}$

Deux phases différentes du composé à transition de spin *cis-bis(thiocyanato)-bis(N-2'-pyridylméthylène)-4-(aminobiphényle) fer(II)*,  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ , naturellement dopés au  $Mn^{2+}$  (0,1% de Mn/Fe) et un composé en phase I intentionnellement dopé au  $Mn^{2+}$  (1% de Mn/Fe) ont été étudiées en bandes X et Q par R.P.E.. Les paramètres de R.P.E. pour le  $Mn^{2+}$  prouvent que la phase II a un comportement semblable au composé intentionnellement dopé. Les spectres de R.P.E. en fonction de la température indiquent que la transition de spin des centres de fer(II) induit des modifications de la structure entière du composé ainsi que de l'environnement des ions de manganèse. En mode de refroidissement dans l'intervalle de température 174 - 168 K, pour le composé naturellement dopé en phase I, les ions  $Fe^{2+}$  subissent une transition complète de l'état de spin fort ( $S = 2$ ) à l'état de spin faible ( $S = 0$ ), se produisant avec une boucle d'hystérésis étroite, ca. 5 K et exceptionnellement abrupte. La dépendance en température des paramètres de maille est presque linéaire des deux côtés de la transition de spin ; la variation des paramètres de maille lors de la transition de spin est très anisotrope. Les spectres de R.P.E., typiques de l'ion  $Mn^{2+}$ , changent graduellement avec la température dans les deux états de spin de  $Fe^{2+}$  mais subissent une transformation frappante dans l'intervalle de la transition de spin. Ceci prouve qu'une coopérativité considérable existe entre les ions métalliques. Les simulations sur ordinateur indiquent des changements cruciaux des paramètres de structure fine au cours de la transition de spin. La symétrie plus basse qu'axiale de l'environnement de  $Mn^{2+}$  persiste dans les deux états de spin de  $Fe^{2+}$ , cependant, une déformation axiale plus forte apparaît dans l'état de spin fort.

Les variations en température du paramètre D de structure fine sont liées aux transformations de la structure cristalline en utilisant le modèle de superposition de Newman perfectionné pour tenir compte des contributions de la dilatation thermique du réseau cristallin et des vibrations de celui-ci. Les ajustements par ordinateur montrent une réduction de l'exposant de puissance, paramètre du modèle, dans l'état de spin faible,  $t_2 = 4$ , en comparaison à celui de l'état de spin fort,  $t_2 = 8$ . Une telle tendance est conforme à la diminution des longueurs de liaison Fe-N lors de la transition de l'état de spin fort à l'état de spin faible.



## 4.1. INTRODUCTION

Dans l'état solide, si les interactions inter-sites sont assez fortes, la conversion de spin peut devenir coopérative. Ceci a comme conséquence des transitions de spin abruptes avec hystérésis, la température critique de la conversion de spin faible à spin fort,  $T_{1/2}\uparrow$ , étant plus haute que celle de la conversion de spin fort à spin faible,  $T_{1/2}\downarrow$ . De tels systèmes sont bistables et possèdent un effet de mémoire.

L'origine de cette coopérativité demeure toujours incertaine. En effet, les modifications chimiques fines peuvent considérablement modifier le comportement magnétique des composés à changement de spin. La famille des composés ferreux [Fe(PM-L)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], basée sur des dérivés de 2'-pyridylméthylène 4-amino avec différentes unités aromatiques est une bonne illustration de ce phénomène [4.1-4.3]. En dépit de leur similitude structurale, ces composés présentent des propriétés magnétiques très différentes : de la conversion de spin incomplète à la transition discontinue avec hystérésis. Par exemple, le composé [Fe(PM-BiA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] dans la phase I que nous allons étudier dans ce chapitre, montre une transition de spin exceptionnellement abrupte avec une hystérésis étroite,  $T_{1/2}\downarrow = 168$  K et  $T_{1/2}\uparrow = 173$  K [4.2], tandis que le composé [Fe(PM-PEA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] présente une très large hystérésis,  $T_{1/2}\downarrow = 194$  K et  $T_{1/2}\uparrow = 231$  K (voir chapitre 3) [4.1]. D'ailleurs, le composé [Fe(PM-BiA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] dans la phase II, obtenue par une méthode de synthèse différente, montre une conversion de spin complète et progressive autour de 207 K [4.4]. L'empilement des cycles aromatiques permet la formation des monocristaux. Les structures cristallines de quatre composés [Fe(PM-L)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], ont été déterminées par diffraction de rayons X, dans les états de spin fort et de spin faible [4.2, 4.3]. Ces données suggèrent que la forte coopérativité soit liée au caractère bidimensionnel de la structure cristalline résultant des contacts étroits entre les cycles aromatiques appartenant aux molécules adjacentes. Notons que seulement dans le composé [Fe(PM-PEA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] la diffraction de rayons X indique que la transition de spin est accompagnée d'un changement de phase structural. L'étude par R.P.E. du composé [Fe(PM-PEA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] dopé au Mn<sup>2+</sup> corrobore cette conclusion ; en outre, elle suggère que la transition de spin se produit dans des domaines d'ions de spin identique (voir chapitre 3) [4.5].

Ce chapitre traite de la R.P.E. du composé [Fe(PM-BiA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]. Des études préliminaires de R.P.E. [4.6] et de diffraction de rayons X sur poudre [4.2] ont été réalisées sur les phases I et II de ce composé *naturellement* dopés au Mn<sup>2+</sup> (0,1% de Mn/Fe) et sur ce composé en phase I *intentionnellement* dopé au Mn<sup>2+</sup> (1% de Mn/Fe). Par la suite, nous nous intéresserons principalement à la dépendance en température des spectres de R.P.E. de la phase I

(naturellement dopée) en fonction de la dépendance en température des paramètres de maille. Le modèle de superposition de Newman [4.7] est appliqué afin de relier les paramètres de structure fine à la structure cristalline.

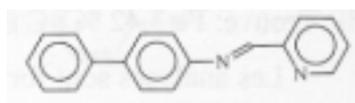
## 4.2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 4.2.1. Préparation des échantillons

Le processus de la synthèse est expliqué dans §3.2.1.

#### 4.2.1.1. Synthèse du ligand *PM-BiA*

*PM-BiA* : (N-(2'-pyridylméthylène)-4-aminobiphényle)



4- Aminobiphényle  $M = 169 \text{ g.mol}^{-1}$   $m = 2,00 \text{ g}$   $n = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$

pyridine- 2-carboxaldéhyde  $M = 107 \text{ g.mol}^{-1}$   $m = 1,28 \text{ g}$   $n = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$

On obtient 2,9 g de cristaux de couleur jaune, Rdt = 94%.

IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1632,8 (s, C=N) ; 1581, 1563 (s, C=C).

RMN  $^1\text{H}$  200 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,30-7,49 (rm, 6H) ; 7,62-7,66 (t, 4H) ; 7,83-7,84 (t, 1H) ; 8,22-8,25 (d, 1H) ; 8,88 (s + d, 2H).

#### 4.2.1.2. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$

##### Phase I

Sulfate de fer heptahydraté  $M = 278 \text{ g.mol}^{-1}$   $m = 2,69 \text{ g}$   $n = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

Thiocyanate de potassium  $M = 97 \text{ g.mol}^{-1}$   $m = 1,84 \text{ g}$   $n = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

*PM-BiA*  $M = 258 \text{ g.mol}^{-1}$   $m = 5,00 \text{ g}$   $n = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$

On obtient 6,5 g d'une poudre de couleur vert foncé, Rdt = 97%.

IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2068 (groupe NCS).

**Analyse centésimale** de  $FeC_{38}H_{28}N_6S_2$  :

Calculé : Fe, 8,14% ; C, 66,28% ; H, 4,07% ; N, 12,21% ; S, 9,3%.

Trouvé : Fe, 7,81% ; C, 63,76% ; H, 4,08% ; N, 12,82% ; S, 9,38%.

### Phase II

La synthèse du composé en phase II diffère seulement en utilisant un excès de ligand *PM-BiA*.

**Analyse centésimale** de  $FeC_{38}H_{28}N_6S_2$  :

Calculé : Fe, 8,14% ; C, 66,28% ; H, 4,07% ; N, 12,21% ; S, 9,3%.

Trouvé : Fe, 8,32% ; C, 66,26% ; H, 4,09% ; N, 12,03% ; S, 8,9%.

#### **4.2.1.3. Synthèse du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ dopé au $Mn^{2+}$**

Les analyses d'éléments donné par le *Service Central d'Analyse* de Vernaison indiquent 1% Mn/Fe.

**Analyses centésimales** de  $Fe_{0,99}Mn_{0,01}C_{38}H_{28}N_6S_2$  :

Calculé : Fe, 8,03% ; Mn, 0,08% ; C, 66,28% ; H, 4,1% ; N, 12,2% ; S, 9,31%.

Trouvé : Fe, 7,65% ; Mn, 0,1% ; C, 66,33% ; H, 4,1% ; N, 12,17% ; S, 9,31%.

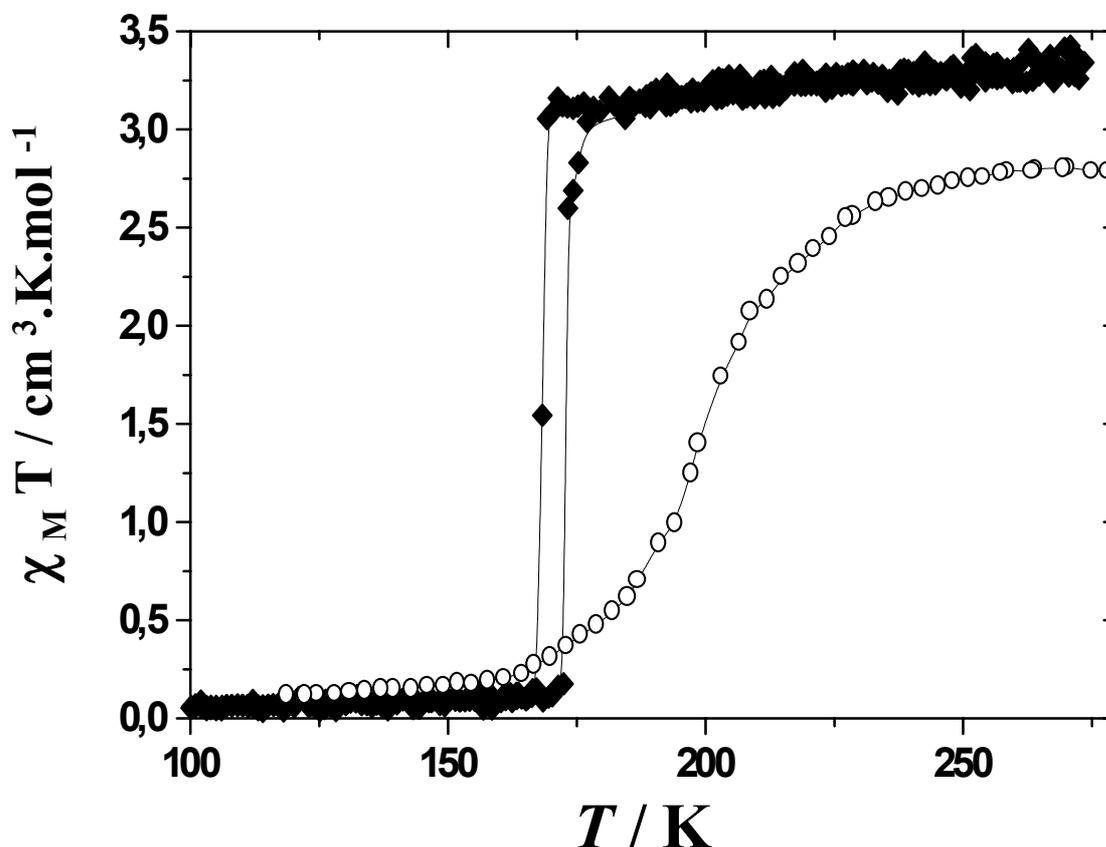
## **4.2.2. Résultats expérimentaux**

### **4.2.2.1. Susceptibilité magnétique**

Les comportements magnétiques des composés en phase I et II naturellement dopés (0,1% Mn/Fe) et du composé en phase I intentionnellement dopé (1% Mn/Fe) sont représentés sur la figure 4.1 par la fraction molaire  $x_{HS}$  des ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin fort. Dans la mesure où les ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin faible sont diamagnétiques et la contribution paramagnétique due à la présence de  $Mn^{2+}$  est négligeable en raison du niveau très bas de dopage,  $x_{HS}$  peut être déduite des valeurs expérimentales  $\chi_M T$  normalisées selon l'équation :

$$x_{HS} = \frac{\chi_M T}{(\chi_M T)_{HT}}, \quad (4.1)$$

où  $\chi_M$  est la susceptibilité magnétique molaire,  $T$  est la température et  $(\chi_M T)_{HT}$  est la limite à hautes températures de  $\chi_M T$ .



**Figure 4.1.** Fraction molaire d'ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin fort en fonction de la température, déduite de l'équation (4.1), dans les modes de chauffage et de refroidissement pour le composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  (poudre) en phase I naturellement dopés (0,1% Mn/Fe) (◆◆◆) et pour le même composé en phase II (0,1% Mn/Fe) naturellement dopé et en phase I intentionnellement dopé (1% Mn/Fe) (○○○).

Le composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  dans la phase I subit une transition exceptionnellement abrupte avec un cycle d'hystérésis très étroit :  $T_{c\downarrow} = 168$  K,  $T_{c\uparrow} = 173$  K (ici nous pouvons utiliser la terminologie de la température critique  $T_{c\downarrow}$  et  $T_{c\uparrow}$  car la transition de spin se produit en moins de 1 Kelvin).

Le composé intentionnellement dopé subit une transition semblable à celle de la phase II de  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ . La transition de spin est complète et progressive avec  $T_{1/2\downarrow} = 205$  K et

$T_{1/2} \uparrow = 209$  K, et les cycles thermiques successifs ne modifient pas la boucle d'hystérésis thermique.

#### 4.2.2.2 Diffraction X

Jusqu'à présent, aucun monocristal de la phase II n'a pu être obtenu. Une étude de diffraction sur poudre a montré qu'à la température ambiante (spin fort), le groupe d'espace est monoclinique  $P2_{1/c}$  [4.2].

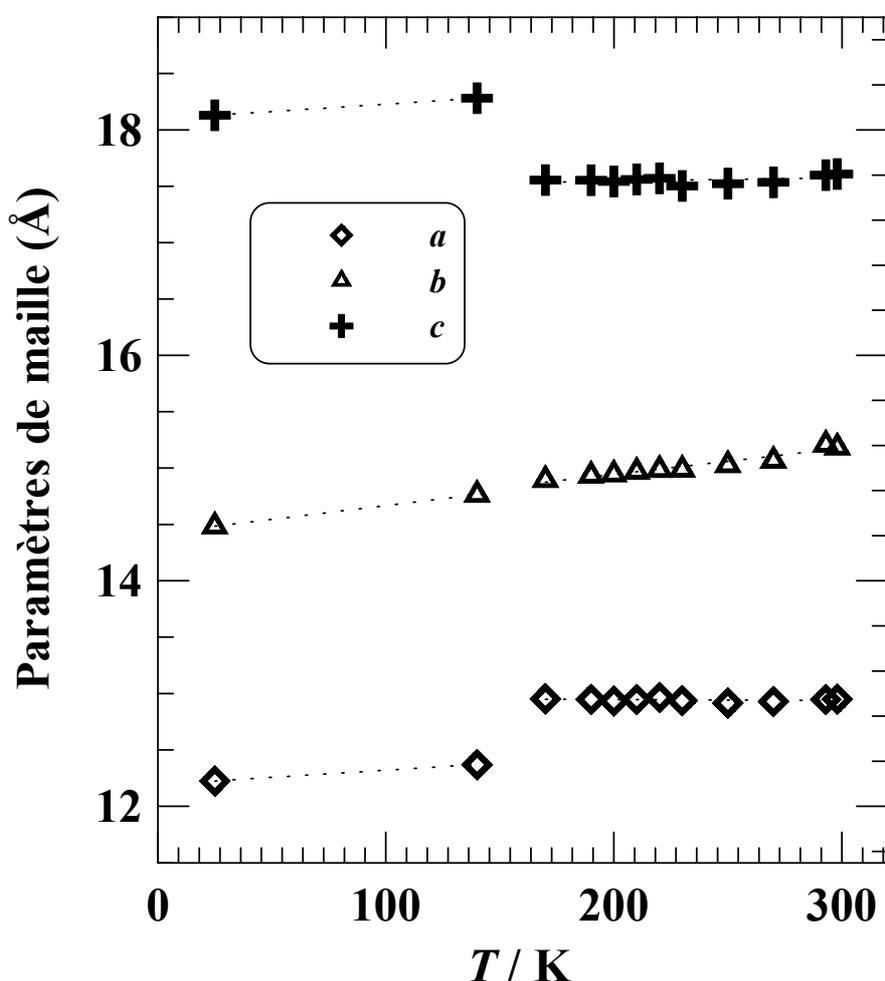
Par contre, la structure cristalline du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  dans la phase I, déterminée par diffraction par rayon X à 298 K (spin fort) et à 140 K (spin faible), a été résolue précédemment par J.-F. Létard *et al* [4.2]. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $Pccn$  à toutes les températures dans les deux états de spin. L'agencement moléculaire peut être décrit comme des couches de molécules parallèles au plan  $ac$ . Dans les deux états de spin les ions  $Fe^{2+}$  se placent sur un double axe et sont entourés par trois paires d'atomes d'azote. Les deux premiers atomes d'azote appartiennent à deux groupe NCS en position *cis* et les deux paires restantes appartiennent à deux ligands *PM-BiA*. La transition de spin induit un fort changement de l'environnement de  $Fe^{2+}$ , à savoir, une réduction spectaculaire des longueurs de liaison  $Fe-N$  se produisant dans l'état de spin faible par rapport à celles dans l'état de spin fort,  $\Delta_{Fe-N}^{max} \sim 0,3 \text{ \AA}$ . C'est la plus grande réduction de longueur de liaison observée jusqu'ici dans des composés ferreux à transition de spin. En outre, les données cristallographiques indiquent que le noyau  $FeN_6$  devient plus régulier dans l'état de spin faible, tandis que tous les angles  $N-Fe-N$  convergent à  $90^\circ$ .

La figure 4.2 montre que les paramètres de maille diminuent presque linéairement de la température ambiante jusqu'à 174 K. Dans l'intervalle de 125-174 K, un changement anisotrope très marqué intervient. Notamment, dans l'intervalle de transition de spin fort à spin faible, le paramètre  $c$  augmente ( $\sim 4,0\%$ ) tandis que  $a$  diminue fortement ( $\sim 4,5\%$ ) alors que  $b$  ne montre pas de diminution dans sa dépendance avec la température. La réduction relative de volume sur l'intervalle entier de la transition est d'environ  $7,3\%$  correspondant au taux de réduction de  $0,93 \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}$ . On a précédemment observé un comportement semblable dans d'autres composés ferreux à transition de spin comme  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  [4.1],  $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$  et  $[Fe(Phen)_2(NCS)_2]$  [4.8]. Des études précédentes de diffraction de rayon X des composés moléculaires, on peut conclure qu'en l'absence d'une transition de phase, la dépendance de la température des composants du tenseurs de dilatation thermique est approximativement linéaire

[4.9, 4.10]. Les résultats obtenus pour  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  impliquent également une dépendance linéaire avec la température des paramètres de maille dans les états de spin fort et de spin faible. Ainsi, les relations suivantes peuvent être employées pour adapter la dépendance expérimentale en température de ces paramètres en dehors de la région de transition de spin :

$$a(T) = a_0(1 + \alpha_a T), \quad b(T) = b_0(1 + \alpha_b T) \quad \text{et} \quad c(T) = c_0(1 + \alpha_c T), \quad (4.2)$$

où  $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$  sont les paramètres de maille à la température zéro Kelvin et  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$ , et  $\alpha_c$  sont les coefficients correspondants de dilatation thermique. Le tableau 4.1 récapitule les paramètres ajustés pour les deux états de spin.



**Figure 4.2.** Dépendance en température des paramètres de maille (symboles) et ajustements linéaires (pointillés, voir équation (4.2)) pour le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  naturellement dopé en phase I. Les paramètres de l'ajustement sont donnés dans le tableau 4.1.

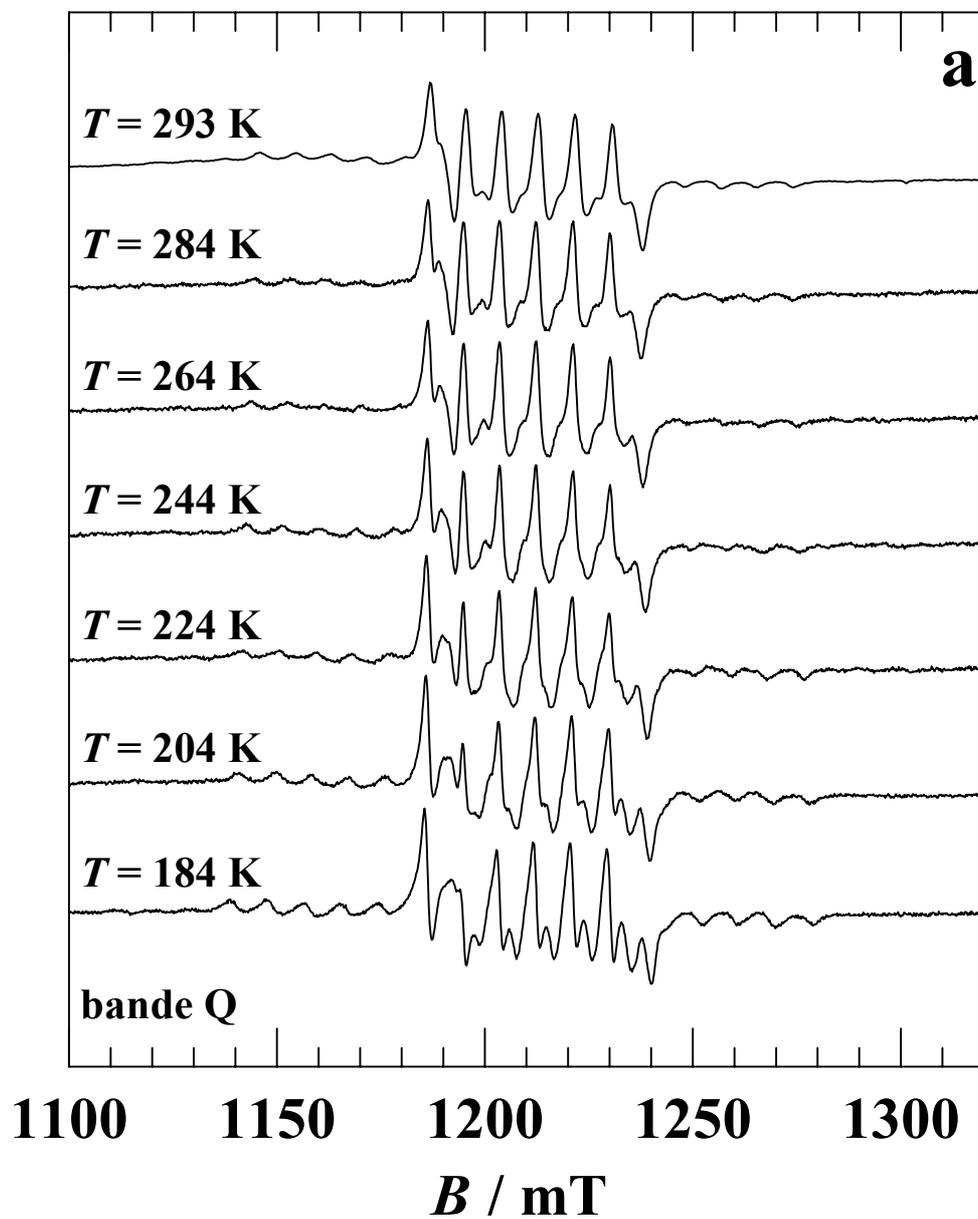
**Tableau 4.1** Paramètres d'ajustement linéaire de l'équation (4.2) pour les états de spin faible et de spin fort de  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ .

Paramètres d'ajustement	spin faible	spin fort
$a_0$ (Å)	12,192	12,962
$\alpha_a$ ( $10^{-3} K^{-1}$ )	0,104	-0,006
$b_0$ (Å)	14,423	14,480
$\alpha_b$ ( $10^{-3} K^{-1}$ )	0,169	0,160
$c_0$ (Å)	18,098	17,485
$\alpha_c$ ( $10^{-3} K^{-1}$ )	0,072	0,017

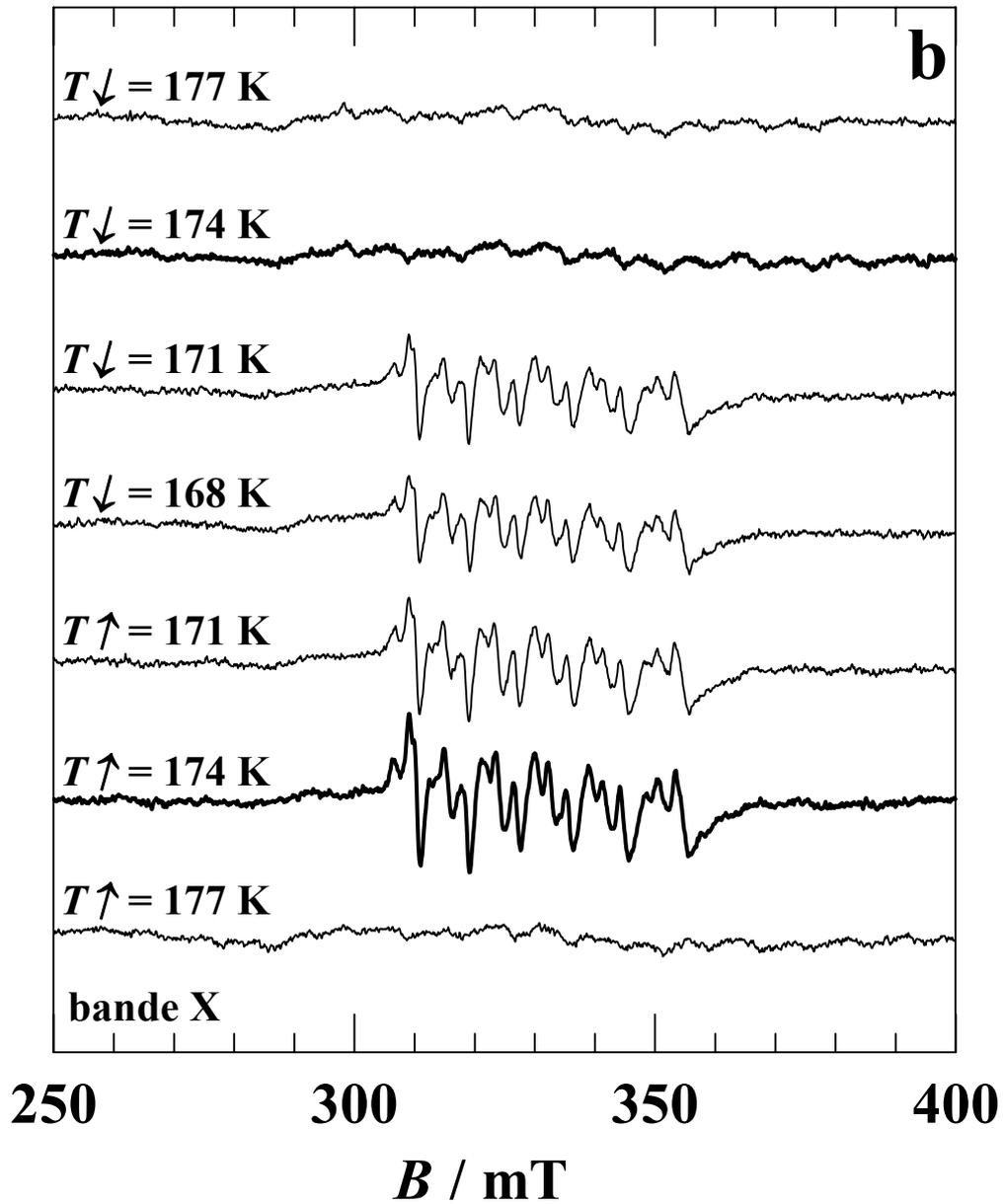
#### 4.2.2.3. Spectres de R.P.E.

La transformation des spectres de R.P.E. en bandes X et en bande Q est illustrée sur les figures 4.3a-d dans toute la gamme de température de la transition de spin pour le composé en phase I naturellement dopé. Les spectres changent peu de la température ambiante jusqu'à 174 K (fig. 4.3a), puis un changement spectaculaire se produit dans l'intervalle 174 - 168 K (figs. 4.3b et 4.3c). A de plus basses températures les spectres demeurent presque indépendants de la température (fig. 4.3d). En mode de chauffage on observe un comportement semblable : de 20 à 171 K les spectres ne changent pas de manière significative, autour de 171 - 177 K une transformation marquée a lieu, et à températures élevées les spectres de R.P.E. changent graduellement.

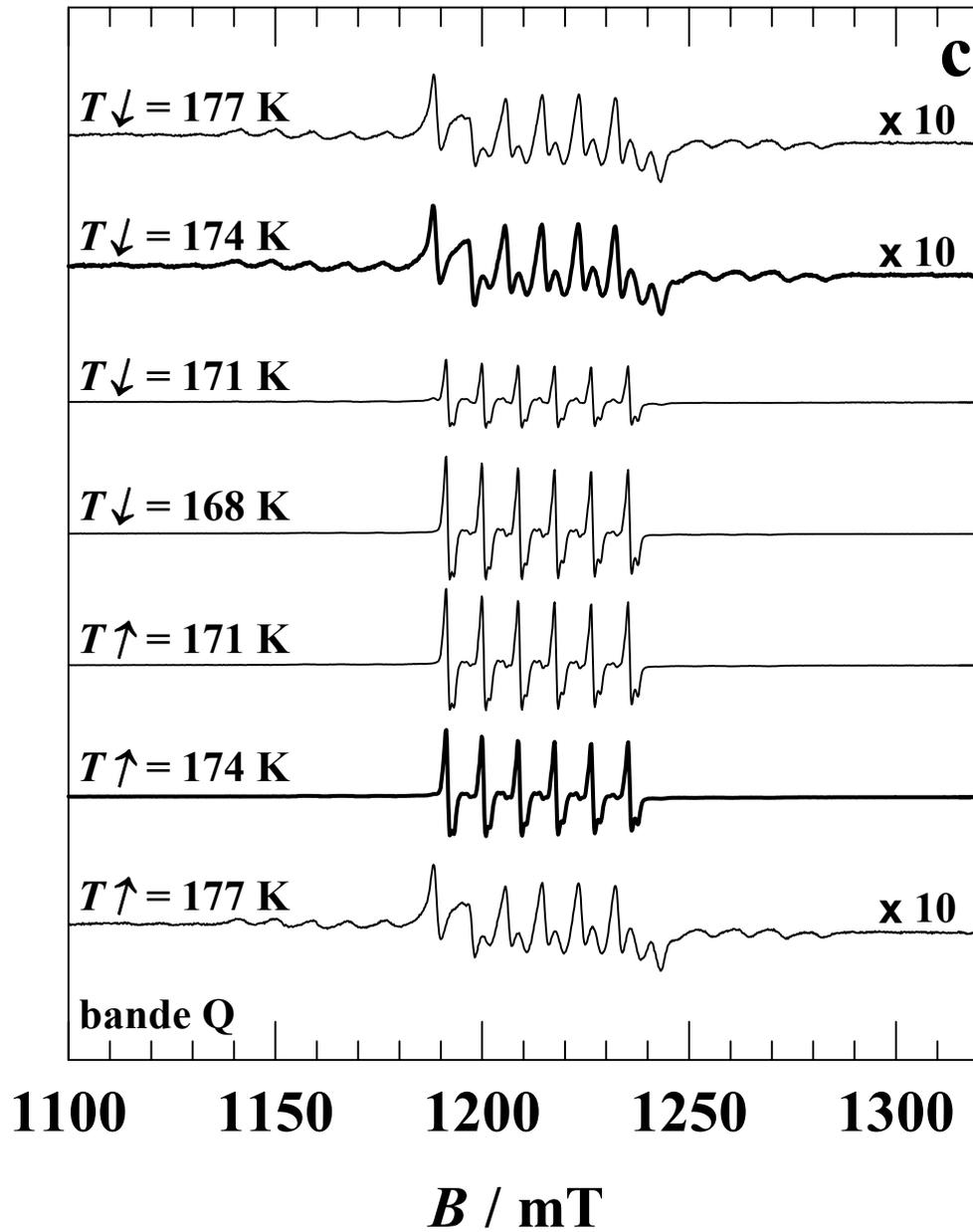
Pour la phase II, seulement des spectres de R.P.E en bande Q ont été observés (voir figure 4.4). L'absence de spectres de R.P.E en bande X semble indiquer une concentration très basse des ions  $Mn^{2+}$ . De la température ambiante à 130 K, une transformation continue des spectres de R.P.E. a été enregistrée ; à 290 K les spectres sont constitués de six raies larges, tandis qu'à 130 K des raies plus fines apparaissent. Les spectres de R.P.E. pour le composé  $Fe_{0,99}Mn_{0,01}$  intentionnellement dopé sont représentés sur les figures 4.5a en bande X et 4.5b en bande Q.



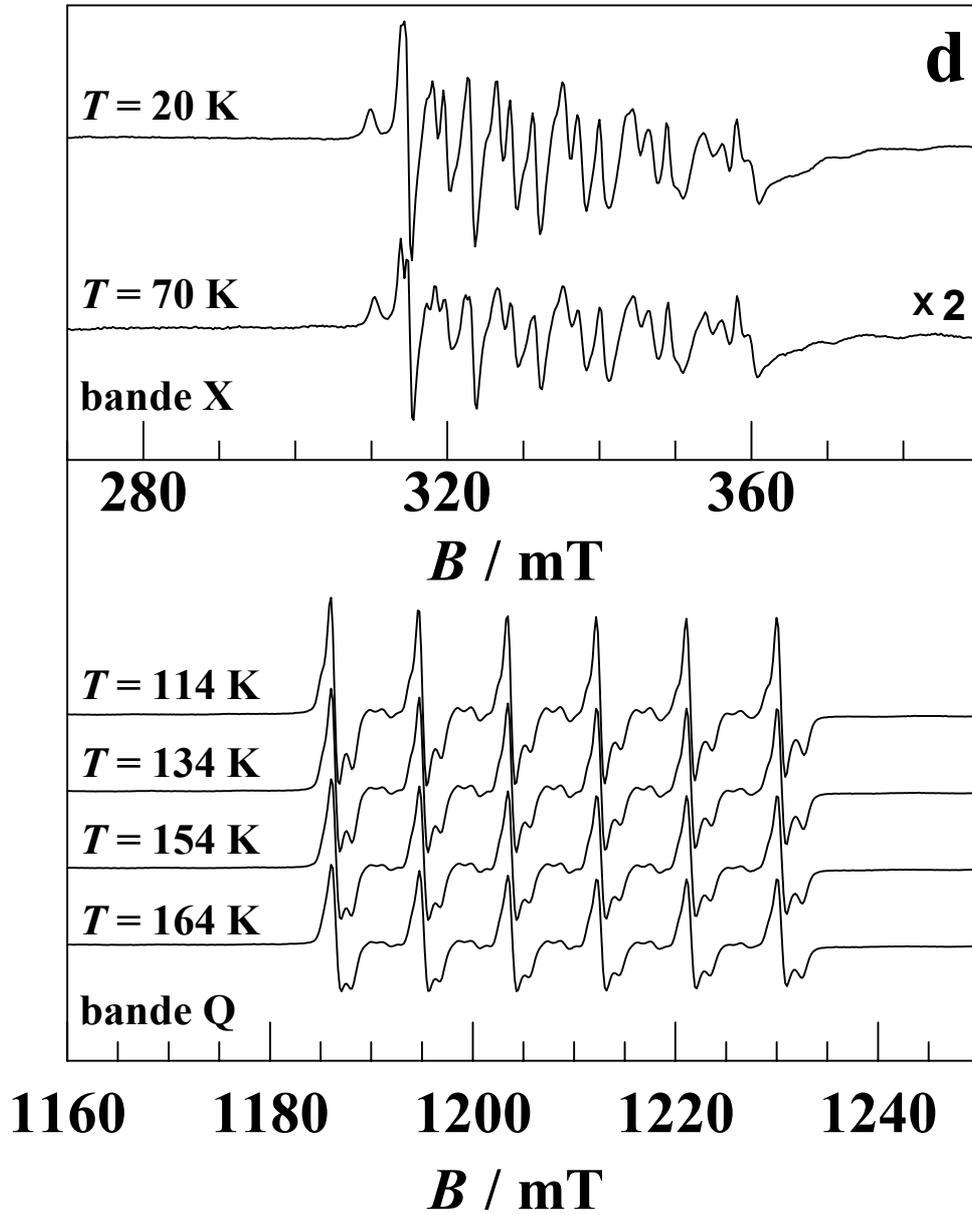
Figures 4.3a. Spectres de R.P.E. du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  naturellement dopé en phase I (poudre), enregistrés en bande Q au dessus de la boucle d'hystérésis.



Figures 4.3b. Spectres de R.P.E. du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  naturellement dopé en phase I (poudre), enregistrés en bande X dans le mode de refroidissement ( $T \downarrow$ ) et de chauffage ( $T \uparrow$ ) sur la boucle d'hystérésis.



**Figures 4.3c.** Spectres de R.P.E. du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  naturellement dopé en phase I (poudre), enregistrés en bande Q, dans le mode de refroidissement ( $T\downarrow$ ) et de chauffage ( $T\uparrow$ ) sur la boucle d'hystérésis.



Figures 4.3d. Spectres de R.P.E. du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  naturellement dopé en phase I (poudre) enregistrés en bande X (haut) et en bande Q (bas) en dessous de la boucle d'hystérésis.

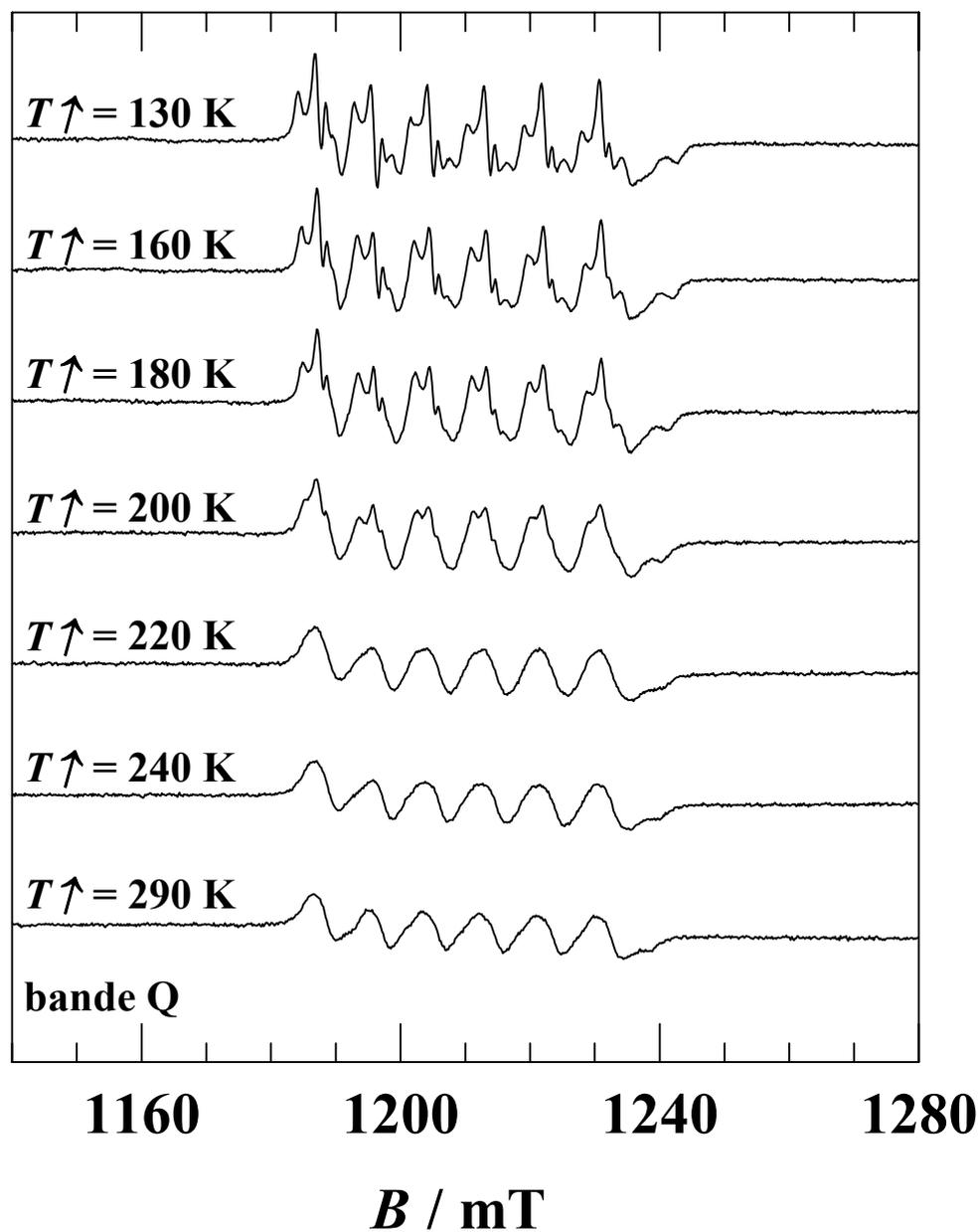
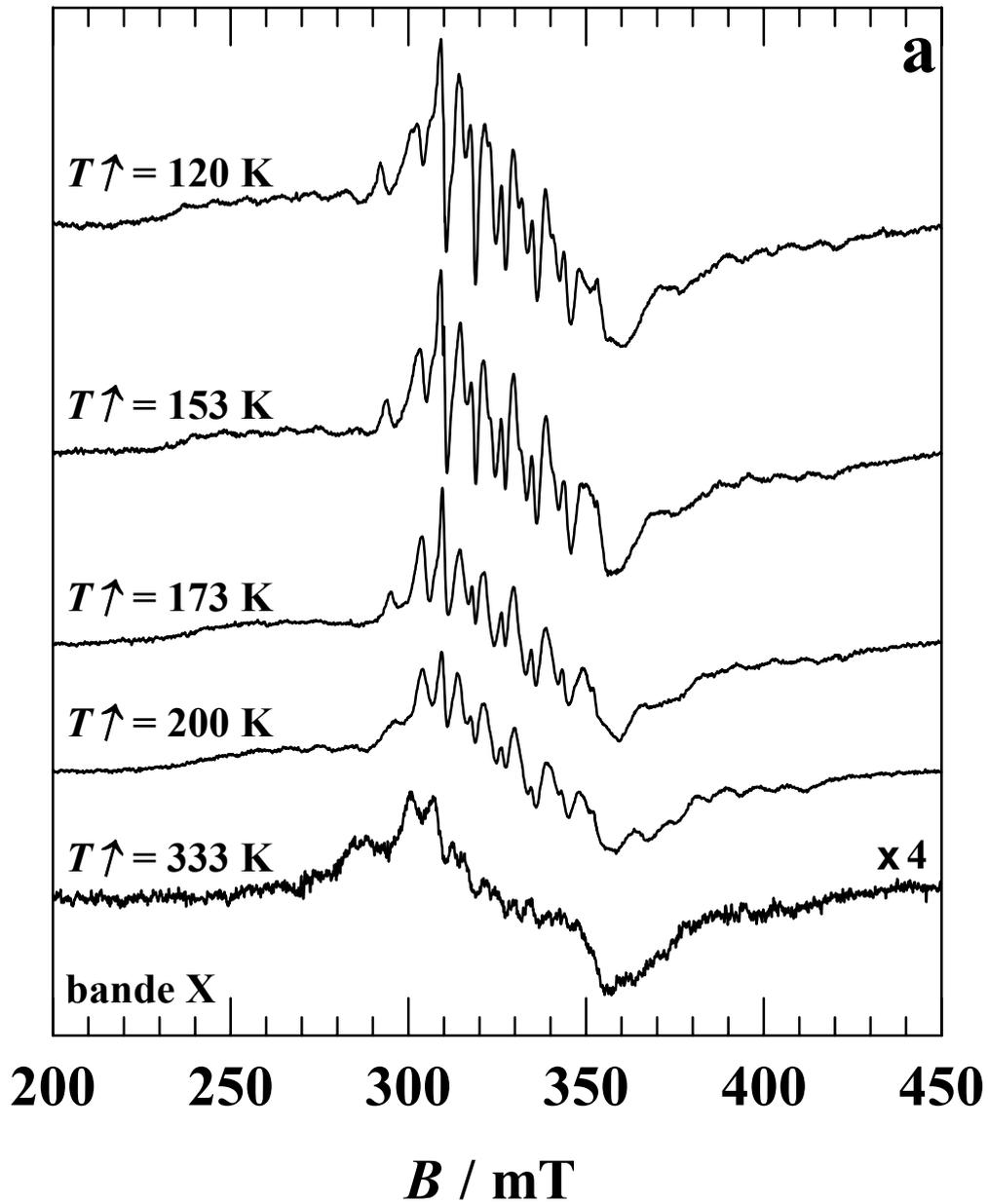
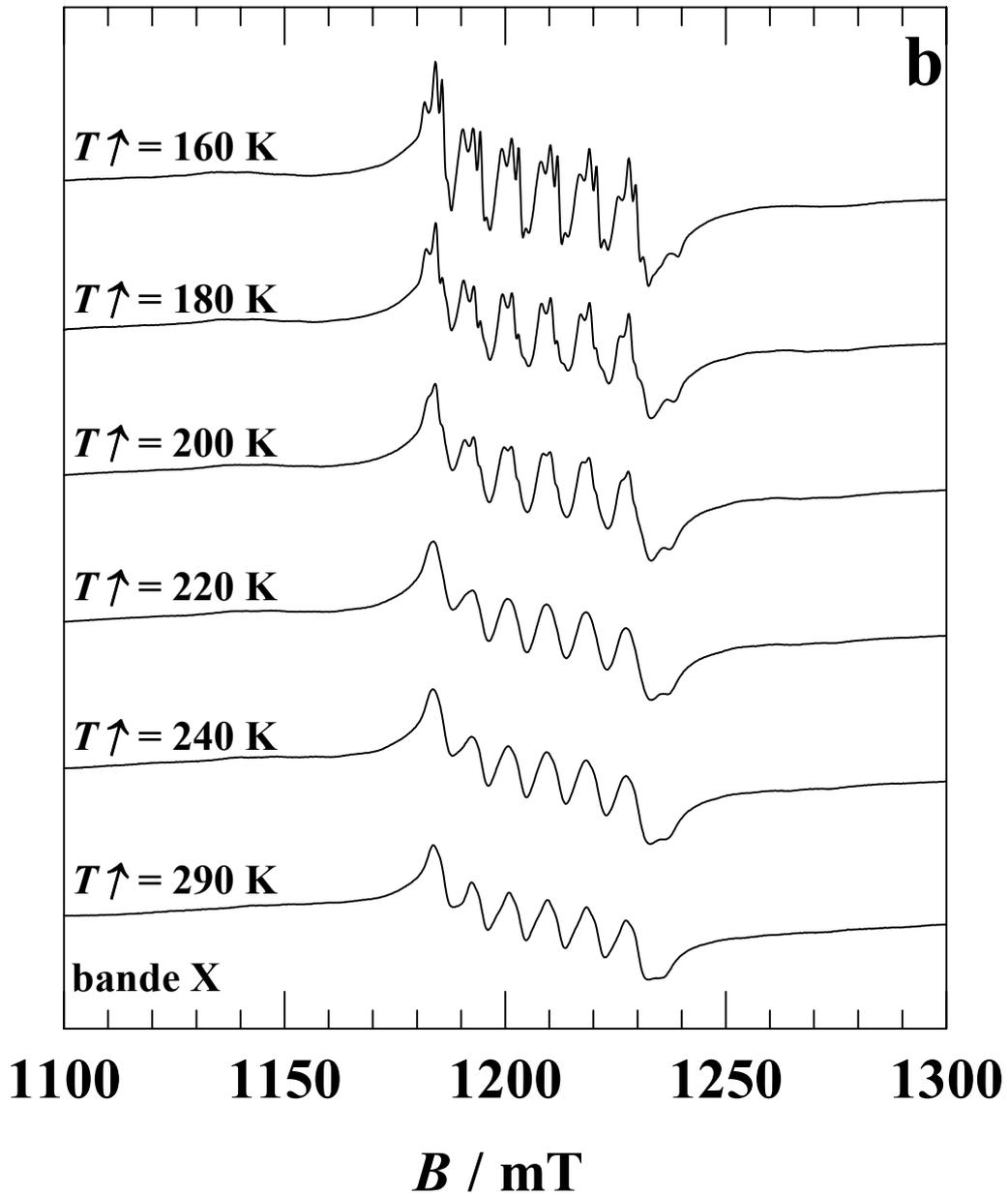


Figure 4.4. Spectres de R.P.E. enregistrés en bande Q du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  naturellement dopé en phase II (poudre) dans le mode de chauffage ( $T \uparrow$ ).



Figures 4.5a. Spectres de R.P.E. du composé  $[Fe_{0.99}Mn_{0.01}(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  intentionnellement dopé en phase I (poudre) enregistrés en bande X dans le mode de chauffage ( $T \uparrow$ ).



**Figures 4.5b.** Spectres de R.P.E. du composé  $[\text{Fe}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  intentionnellement dopé en phase I (poudre) enregistrés en bande Q dans le mode de chauffage ( $T \uparrow$ ).

### 4.3. SIMULATIONS PAR ORDINATEUR

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, tous les spectres observés sont typiques des ions  $Mn^{2+}$  dans un système de poudre et peuvent être bien décrits par l'hamiltonien de spin orthorhombique comprenant seulement les termes quadratiques de structure fine (voir §3.3.1.1., équation (3.2)).

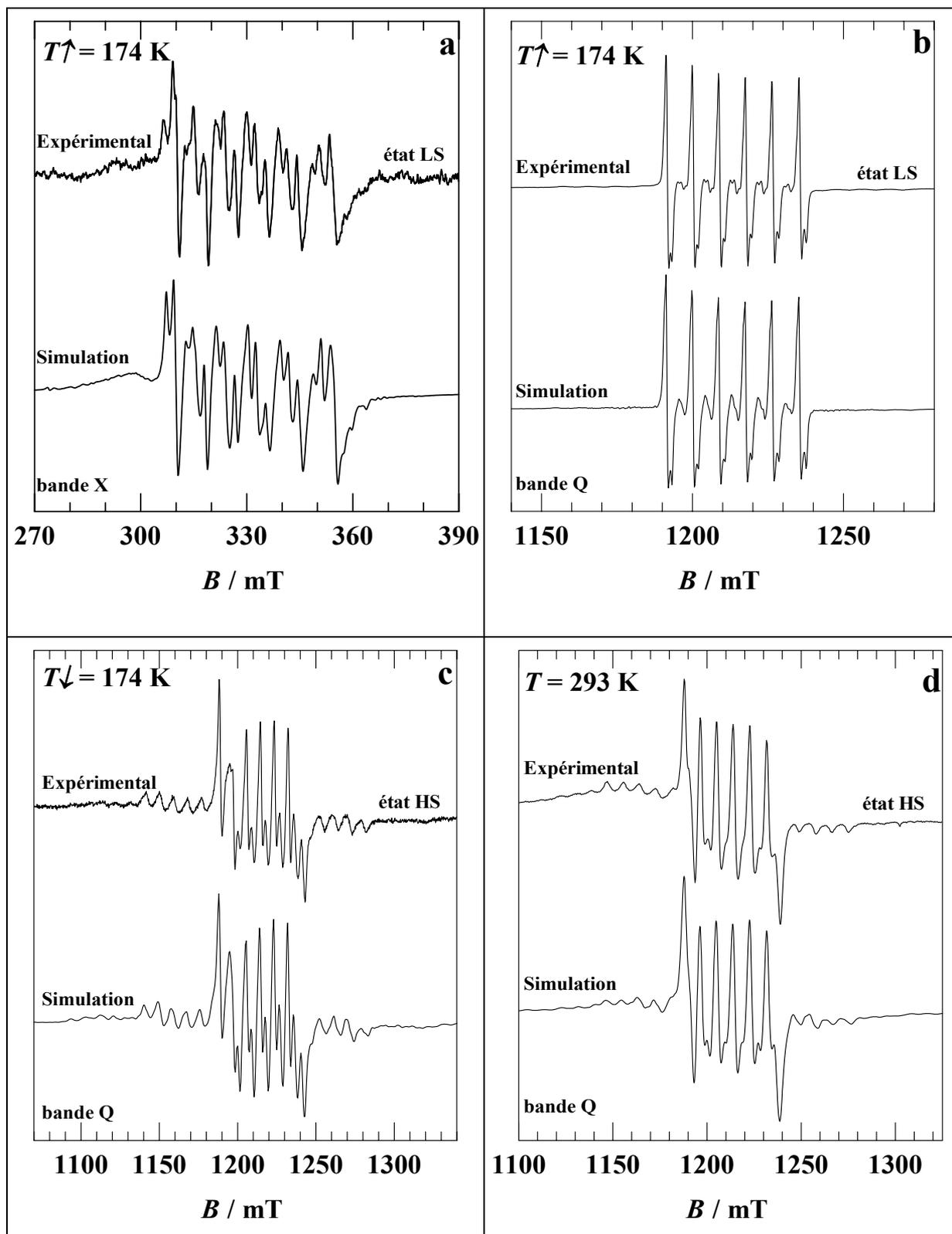
Afin d'obtenir une caractérisation quantitative des transformations des spectres de R.P.E. dans toute la gamme de température étudiée, y compris dans la région de transition de spin, des simulations par ordinateur ont été effectuées (voir chapitre 3 et annexe II).

Les figures 4.6a-d montrent les résultats de simulation par ordinateur des spectres expérimentaux de R.P.E. des ions  $Mn^{2+}$ , dans l'état de spin faible des ions  $Fe^{2+}$  (figure 4.6a en bande X et figure 4.6b en bande Q) et dans l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$  (figures 4.6c-d en bande Q). En raison des ajustements très proches obtenus dans les deux bandes, les paramètres de l'hamiltonien de spin ont pu être déterminés avec une bonne exactitude. Les valeurs de  $g$  et de  $A$  sont

$$g = 2,000 \pm 0,003 \text{ et } A = (-82 \pm 1) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Ces valeurs ne sont pas sensiblement modifiées au cours de la transition de spin. En revanche, des changements tout à fait cruciaux se produisent pour les paramètres de structure fine et pour la largeur de raie intrinsèque  $\Delta B$  (lorentzienne), voir les figures 4.7 et 4.8. Le tableau 4.2 récapitule les paramètres de R.P.E. ajustés pour différentes températures.

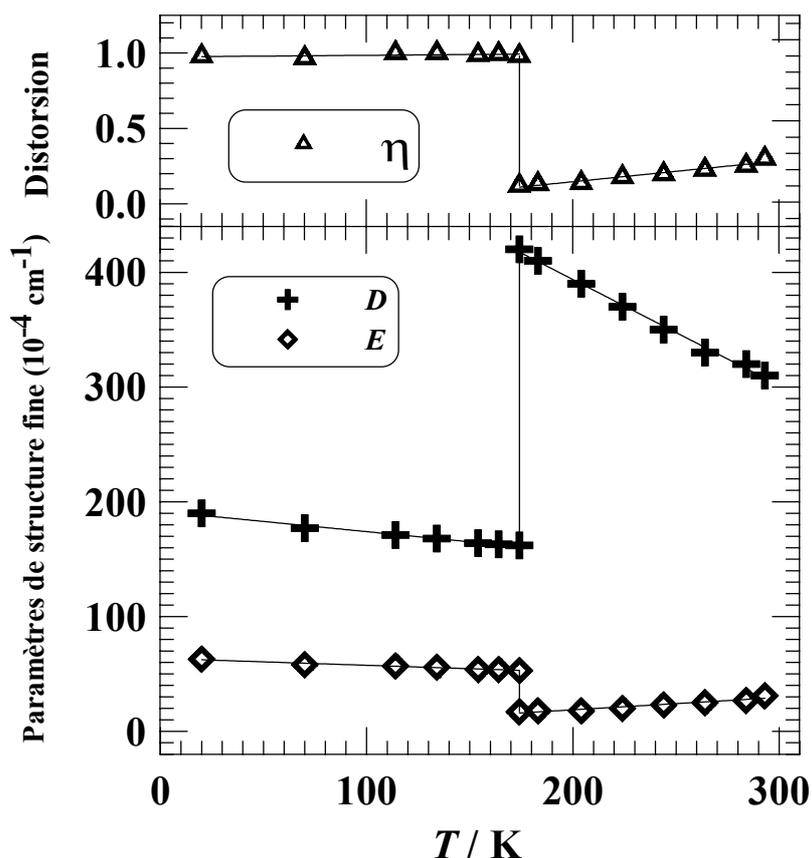
Pour faciliter la comparaison entre les trois composés étudiés, les paramètres de R.P.E. pour les ions  $Mn^{2+}$  en bandes X et Q sont énumérés dans le tableau 4.3 pour les deux phases et pour le composé intentionnellement dopé. Le bon accord entre les spectres de R.P.E. expérimentaux et simulés et la similarité des paramètres obtenus pour les simulations en bandes Q et X confirment le modèle des spectres de R.P.E..



Figures 4.6. Simulations par ordinateur des spectres de R.P.E. du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  naturellement dopé en phase I sous forme de poudre dans l'état de spin faible des ions  $\text{Fe}^{2+}$  (a, bande X et b, bande Q) et à deux températures différentes dans l'état de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$  (c et d). Les températures de mesure sont indiquées sur les figures. Voir le tableau 4.2 pour les paramètres de simulation.

**Tableau 4.2.** Paramètres de simulation des spectres de R.P.E. des ions  $Mn^{2+}$  du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  naturellement dopé en phase I (poudre) à différentes températures. Les valeurs à 20 K et à 70 K ont été obtenus en bande X et les autres en bande Q. Les nombres entre parenthèses sont les écarts types.

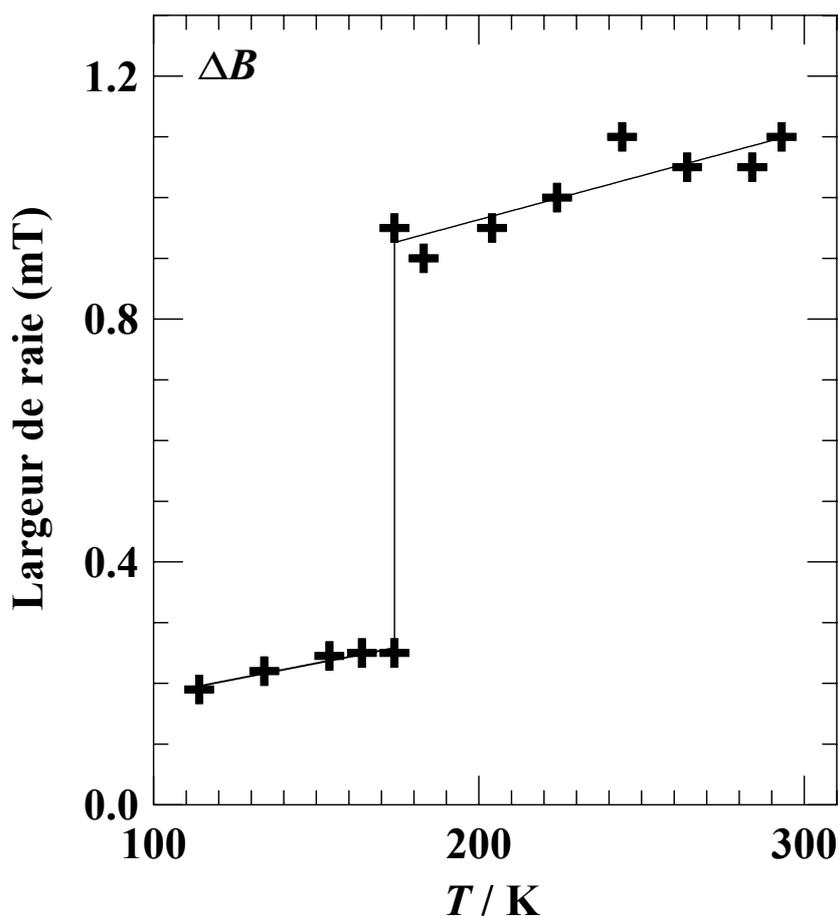
$T$ (K)	Etats de spin $Fe^{2+}$	$D$ ( $10^{-4} cm^{-1}$ )	$E$ ( $10^{-4} cm^{-1}$ )	$\eta = 3E/D$	$\Delta B$ (mT)
20	spin faible	190(5)	63(3)	0,99(2)	0,25(5)
70	spin faible	177(5)	58(3)	0,98(2)	0,30(5)
114	spin faible	171(5)	57(3)	1,00(2)	0,19(5)
134	spin faible	168(5)	56(3)	1,00(2)	0,22(5)
154	spin faible	164(5)	54(3)	0,99(2)	0,24(5)
164	spin faible	163(5)	54(3)	0,99(2)	0,25(5)
$T \uparrow = 174$ K	<b>spin faible</b>	<b>162(5)</b>	<b>53(3)</b>	<b>0,98(2)</b>	<b>0,25(5)</b>
$T \downarrow = 174$ K	<b>spin fort</b>	<b>420(5)</b>	<b>17(3)</b>	<b>0,12(2)</b>	<b>0,95(5)</b>
183	spin fort	410(5)	18(3)	0,13(2)	0,90(5)
204	spin fort	390(5)	18(3)	0,14(2)	0,95(5)
224	spin fort	370(5)	20(3)	0,16(2)	1,00(5)
244	spin fort	350(5)	23(3)	0,20(2)	1,10(5)
264	spin fort	330(5)	25(3)	0,23(2)	1,05(5)
284	spin fort	320(5)	27(3)	0,25(2)	1,05(5)
293	spin fort	310(5)	31(3)	0,30(2)	1,10(5)



**Figure 4.7.** Dépendance en température des meilleurs paramètres ajustés de structure fine pour les ions  $Mn^{2+}$  (symboles). Les courbes pleines sont des guides pour les yeux.

**Tableau 4.3.** Paramètres de simulation des spectres de R.P.E. des ions  $Mn^{2+}$  des différents composés (poudre) étudiés dans ce chapitre à différentes températures correspondant aux états de spin faible et de spin fort des ions  $Fe^{2+}$ . Les nombres entre parenthèses sont les écarts types.

	Composé naturellement dopé (0,1% Mn/Fe)				Composé intentionnellement dopé (1% Mn/Fe)		
	Phase I		Phase II				
	$T \uparrow = 174$ K (LS)	$T \downarrow = 174$ K (HS)	$T = 130$ K (LS)	$T = 290$ K (HS)	$T = 160$ K (LS)	$T = 290$ K (HS)	
	Bande X	Bande Q	Bande Q	Bande Q	Bande Q	Bande Q	
$D$ ( $10^4$ $cm^{-1}$ )	165(5)	172(5)	410(5)	400	310(5)	400	310(5)
$E$ ( $10^4$ $cm^{-1}$ )	55(5)	57(5)	18(5)	100	75(5)	100	80(5)
$\eta$ ( $= 3E/D$ )	1	1	1/8	1/4	1/4	1/4	1/4



**Figure 4.8.** Dépendance en température de la largeur de raie lorentzienne  $\Delta B$  (symboles), voir §3.3.2. équation (3.18). Les courbes pleines sont des guides pour les yeux.

Du tableau 4.3, on voit qu'au cours de la transition de spin, les paramètres de structure fine ( $D$  et  $E$ ) changent de manière significative. Le rapport calculé  $\eta$  ( $= 3E/D$ ) prouve que pour la phase I, les ions  $Mn^{2+}$  sont sujets au degré maximal de déformation rhombique ( $\eta \approx 1$ ) quand le centre de  $Fe^{2+}$  est dans l'état de spin faible, tandis qu'une symétrie quasi-axiale ( $\eta \approx 1/25$ ) est obtenue quand le centre  $Fe^{2+}$  est dans l'état de spin fort. Le paramètre axial de structure fine presque trois fois plus grand dans l'état de spin fort que dans l'état de spin faible de  $Fe^{2+}$ , indique une forte déformation axiale surgissant aux sites de  $Mn^{2+}$  dans l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$ . Pour la phase II et l'échantillon intentionnellement dopé, la valeur de  $\eta \approx 1/4$  de l'état de spin fort indique de plus fortes déformations rhombiques des ions  $Mn^{2+}$  que pour la phase I ( $\eta \approx 1/25$ ). La structure de la phase II est très différente de celle de la phase I.

Les spectres de R.P.E. montrent qu'au cours de la transition de spin des centres Fer(II) l'environnement des ions manganèses est fortement modifié. Deux mécanismes de telles modifications des spectres peuvent être envisagées ; i) des interactions spin-spin entre les ions  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) et les ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin fort et ii) un certain changement structural au cours de la transition de spin. Le premier mécanisme peut être exclu étant donné les distances intermétalliques de l'ordre de 10 Å dans la structure cristalline dans les états de spin fort et de spin faible de  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  [4.1, 4.3]. Nous pouvons conclure que les changements structuraux accompagnant la transition de spin sont, d'une part, de courte portée (à l'intérieur du complexe de  $Fe^{2+}$ ) et, d'autre part, de longue portée dans la structure entière du composé. On a observé que de telles modifications sont, contrairement aux résultats précédents, obtenues pour les composés à base de triazole où un élargissement plutôt modéré des raies a été observé dans l'état de spin fort de  $Fe^{2+}$  [4.11, 4.12].

#### 4.4. ANALYSE PAR LE MODELE DE SUPERPOSITION

D'une façon générale, le changement du paramètre  $D$  en fonction de la température peut être dû (i) aux transformations structurales, (ii) à la dilatation thermique du réseau cristallin, et (iii) aux vibrations de réseau. Dans un état de spin donné, la dépendance en température des valeurs de  $D$  peut être exprimée comme la somme

$$D(T) = D_s(T) + D_v(T) \quad (4.3)$$

où  $D_s(T)$  est une contribution due à la dilatation des longueurs de liaison avec la température et  $D_v(T)$  résulte des vibrations du réseau. La dernière contribution est habituellement choisie sous la forme [4.13] :

$$D_v(T) = D_{v0} \coth(\Theta/2T), \quad (4.4)$$

où  $D_{v0}$  est proportionnel à la fréquence de phonon fondamentale à  $T = 0K$  et  $\Theta$  est la température de Debye. Il a été montré que cette forme donne une bonne description de la contribution des vibrations du réseau aux paramètres de structure fine [4.14].

Le modèle phénoménologique de superposition [4.7, 4.15-4.18] fournit une voie simple pour associer le paramètre de structure fine à la structure de l'environnement des ions d'état  $S$ , comme par exemple le  $Mn^{2+}$ . Dans ce modèle, les paramètres de structure fine sont exprimés comme sommes des contributions des différents ligands. Pour un polyèdre de coordination

arbitrairement distordu de l'ion paramagnétique, les composants du tenseur de structure fine dans un système arbitraire d'axes peuvent être écrits comme [4.17]

$$D'_{mn} = \sum_{j=1}^k \bar{b}_2(r_j) K_{mn}(\vartheta_j, \varphi_j), \quad (4.5)$$

où l'indice inférieur  $j$  varie sur les  $k$  ligands possédant les coordonnées sphériques  $r_j$ ,  $\vartheta_j$  et  $\varphi_j$ . Dans l'équation (4.5),  $\bar{b}_2(r_j)$  sont des fonctions radiales, et les facteurs de coordination  $K_{mn}(\vartheta_j, \varphi_j)$ ,  $m, n = x', y', z'$  sont des fonctions explicites des positions angulaires des ligands :

$$K_{mn}(\vartheta_j, \varphi_j) = 3(l_m^j l_n^j - \frac{1}{3} \delta_{mn}), \quad (4.6)$$

où  $l_m^j$  sont les cosinus directeurs du ligand  $j$ ,  $l_x^j = \sin \vartheta_j \cos \varphi_j$ ,  $l_y^j = \sin \vartheta_j \sin \varphi_j$ ,  $l_z^j = \cos \vartheta_j$  et  $\delta_{mn}$  sont les symboles de Kronecker. Les valeurs de  $D$  et de  $E$  sont obtenues en diagonalisant la matrice  $D'_{mn}$  et en posant

$$D = \frac{3}{2} D_z \text{ et } E = \frac{1}{2} (D_x - D_y), \quad (4.7)$$

où les valeurs  $D_n$  se rapportent au système d'axes principaux. En permutant les axes  $x, y, z$ ,  $D$  et  $E$  sont exprimés dans le système d'axe standard avec  $0 \leq \eta = 3E/D \leq 1$  (vide ultra).

Les fonctions radiales  $\bar{b}_2(r_j)$  sont prises le plus souvent sous la forme [4.15-4.18]

$$\bar{b}_2(r_j) = \bar{b}_2(r_0) \left( \frac{r_0}{r_j} \right)^{t_2}, \quad (4.8)$$

où  $\bar{b}_2(r_0)$  est un paramètre intrinsèque dépendant de la longueur de liaison moyenne  $r_0$  entre l'ion paramagnétique et les ligands, typiquement 2,1 Å pour  $Mn^{2+}$  [4.19, 4.20] et  $t_2$  est l'exposant de loi de puissance. Dans ce modèle  $\bar{b}_2(r_0)$  et  $t_2$  sont traités en tant que paramètres ajustables. Pour les ions  $Mn^{2+}$ ,  $t_2$  est habituellement pris comme  $7 \pm 1$  [4.15, 4.16], bien qu'une valeur deux fois plus grande,  $t_2 = 14$ , ait été également trouvée [4.18]. L'équation (4.8) est parfois considérée comme une approximation de loi de puissance du potentiel de type Lennard-Jones (par exemple voir [4.15]) :

$$\bar{b}_2(r_j) = -A \left( \frac{r_0}{r_j} \right)^p + B \left( \frac{r_0}{r_j} \right)^q, \quad (4.9)$$

Le modèle de superposition a été largement utilisé dans l'analyse des paramètres de l'hamiltonien de spin des ions  $^6S$  entourés d'oxygène ou de fluor [4.21]. Cependant, à notre connaissance, aucune tentative n'a été faite d'appliquer ce modèle à l'ion  $Mn^{2+}$  dans un environnement d'azote.

Afin de pouvoir appliquer le modèle de superposition au cas présent, les suppositions suivantes ont été faites :

(i) Nous considérons que la sonde  $Mn^{2+}$  remplace le  $Fe^{2+}$ . En effet, l'ion  $Mn^{2+}$  est connu pour préférer les sites de coordinence 6, occupés par les ions  $Fe^{2+}$  dans la structure du  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ .

(ii) Dans l'état de spin faible l'environnement de  $Fe^{2+}$  est supposé être indépendant de la température dans le système maille. En effet, les données de structure cristalline montrent que dans le système  $x/a, y/b$  et  $z/c$  les longueurs de liaison Fe-N et les angles N-Fe-N sont quasiment identiques à 140 et à 25 K.

(iii) Dans l'état de spin fort les angles de liaison sont supposés être indépendants de la température, comme le suggère la dépendance linéaire en température des paramètres de maille.

(iv) Nous tenons compte d'une dilatation thermique linéaire des longueurs de liaison entre l'ion métallique et le ligand  $j$  proportionnelle à la dilatation thermique des paramètres de maille :

$$r_j(T) = \sqrt{(\Delta a_j a(T))^2 + (\Delta b_j b(T))^2 + (\Delta c_j c(T))^2}, \quad (4.10)$$

où  $\Delta a_j, \Delta b_j, \Delta c_j$  sont les projections des longueurs de liaison Fe- $N_j$  sur les axes respectifs du système de maille énuméré dans le tableau 4.4. Cette dépendance  $r_j(T)$  est alors insérée dans l'équation (4.8).

Les paramètres ajustables du présent modèle tenant compte de la dilatation thermique et des vibrations du réseau sont  $\bar{b}_2(r_0), t_2, D_{v_0}$ , et  $\Theta$ . Pour la distance radiale de référence la valeur de  $r_0 = 2,101 \text{ \AA}$  a été choisie [4.16].

Avec un tel nombre de paramètres ajustables, quelques hypothèses supplémentaires sont nécessaires. Nous avons utilisé les températures de Debye de spin faible  $\Theta_{1s} = 150 \text{ K}$  et de spin fort  $\Theta_{1s} = 130 \text{ K}$  calculées par K. Boukheddaden et F. Varret pour un composé de structure

similaire Fe(py)<sub>2</sub>bipym(NCS)<sub>2</sub> [4.22]. Dans ce cas, l'ajustement de la dépendance en température expérimentale de  $D$  donne  $D_{v0}^{LS} = -10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  et  $D_{v0}^{HS} = -20 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

**Tableau 4.4.** Projections des longueurs de liaison Fe-N<sub>*j*</sub> dans le système de maille  $x/a$ ,  $y/b$  et  $z/c$ , respectivement  $\Delta a_i$ ;  $\Delta a_j$ ,  $\Delta b_i$ ;  $\Delta b_j$  et  $\Delta c_i$ ;  $\Delta c_j$ , dans les deux états de spin de Fe<sup>2+</sup>. Les trois paires d'indices (*i*, *j*) correspondent aux trois paires d'atomes d'azote équivalents (voir texte). Les nombres entre parenthèses sont les écarts types.

	spin faible	spin fort
$\Delta a_1$ ; $\Delta a_2$	0,04025(2)	0,05093(2)
$\Delta b_1$ ; $\Delta b_2$	0,08484(2)	0,08761(2)
$\Delta c_1$ ; $\Delta c_2$	0,07622(2)	0,07952(2)
$\Delta a_3$ ; $\Delta a_4$	0,14551(2)	0,16121(2)
$\Delta b_3$ ; $\Delta b_4$	0,05284(2)	0,04726(2)
$\Delta c_3$ ; $\Delta c_4$	0,00540(2)	0,01781(2)
$\Delta a_5$ ; $\Delta a_6$	0,02457(2)	0,00796(2)
$\Delta b_5$ ; $\Delta b_6$	0,08891(2)	0,09361(2)
$\Delta c_5$ ; $\Delta c_6$	0,07825(2)	0,09893(2)

En ce qui concerne les valeurs exactes des distances métal-ligand, nous notons que dans la coordinence 6 le rayon ionique de la sonde de substitution Mn<sup>2+</sup>,  $R_{\text{Mn}^{2+}} = 0,97 \text{ \AA}$ , est considérablement différent de ceux de l'ion substitué Fe<sup>2+</sup> dans les états de spin faible et de spin fort, respectivement  $R_{\text{Fe}^{2+}} = 0,75$  et  $R_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{HS}} = 0,92 \text{ \AA}$  [4.23]. Par conséquent, l'agencement des ligands dans l'environnement de Mn<sup>2+</sup> peut être quelque peu différent de celui autour des ions Fe<sup>2+</sup>. En particulier, le changement des distances métal-ligand à la température de changement de spin est certainement moins prononcé pour le Mn<sup>2+</sup>, puisque cet ion ne subit aucune transition à cette température. Dans ce contexte, nous avons ajusté à l'aide d'un ordinateur la dépendance expérimentale en température du paramètre  $D$  pour des ions Mn<sup>2+</sup> possédant des distances métal-ligand choisies selon les expressions suivantes :

$$\text{dans l'état de spin faible} \quad r_j(T) = d_{\text{Mn}^{2+} - \text{N}_j} = d_{\text{Fe}_{\text{LS}}^{2+} - \text{N}_j} + x (R_{\text{Mn}^{2+}} - R_{\text{Fe}_{\text{LS}}^{2+}}); \quad (4.11)$$

$$\text{dans l'état de spin fort} \quad r_j(T) = d_{\text{Mn}^{2+} - \text{N}_j} = d_{\text{Fe}_{\text{HS}}^{2+} - \text{N}_j} + x (R_{\text{Mn}^{2+}} - R_{\text{Fe}_{\text{HS}}^{2+}}), \quad (4.12)$$

avec des valeurs de  $x$  listées dans le tableau 4.5.

Pour le choix particulier où  $x = 0$ , les modifications possibles des longueurs de liaison provoquées par la substitution de  $\text{Fe}^{2+}$  par le  $\text{Mn}^{2+}$  sont négligées. La figure 4.9 montre les résultats de l'ajustement par ordinateur de la dépendance en température de  $D$  dans toute la gamme de température de cette étude, comprenant les états de spin faible et de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Les paramètres les mieux adaptés dans ce cas sont les suivants :

$$\text{dans l'état de spin faible} \quad \bar{b}_2(r_0) = -0,012 \text{ cm}^{-1} \text{ et } t_2 = 4,$$

$$\text{dans l'état de spin fort} \quad \bar{b}_2(r_0) = -0,022 \text{ cm}^{-1} \text{ et } t_2 = 8.$$

Un autre choix de valeur de  $x$  entraîne seulement un changement linéaire du paramètre  $\bar{b}_2(r_0)$  en fonction des distances métal-ligand, voir le tableau 4.5.

**Tableau 4.5.** Meilleures valeurs d'ajustement du paramètre  $\bar{b}_2(r_0)$  du modèle de superposition pour différentes distances métal-ligand (voir équations (4.11, 4.12)). Les nombres entre parenthèses sont les écarts types.

$x$	$\bar{b}_2(r_0) (\text{cm}^{-1})$	
	spin faible	spin fort
0	-0,0120(5)	-0,0220(5)
0,25	-0,0135(5)	-0,0230(5)
0,5	-0,0150(5)	-0,0245(5)
0,75	-0,0165(5)	-0,0260(5)
1	-0,0185(5)	-0,0275(5)

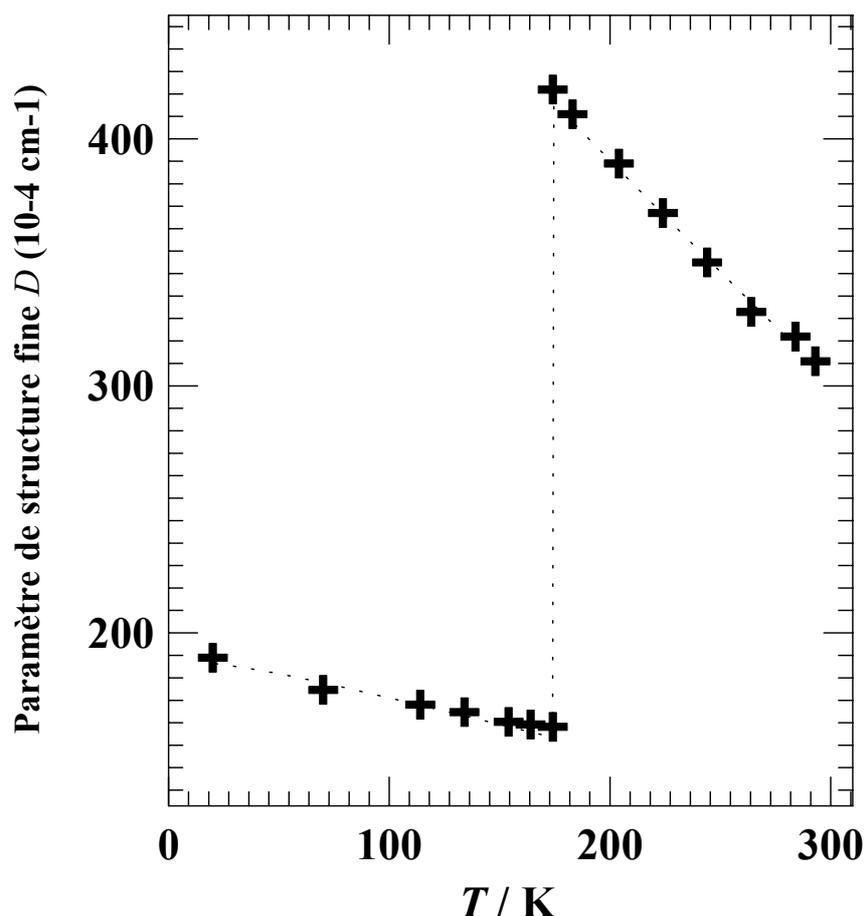


Figure 4.9. Ajustement par ordinateur (courbe en pointillé) de la dépendance en température du paramètre de structure fine  $D$  (symboles) pour  $x = 0$ .

## 4.5. DISCUSSION

### 4.5.1. $Mn^{2+}$ comme sonde de la transition de spin

Dans des études de R.P.E. de composés ferreux, un élargissement marqué des raies est toujours observé à la température de transition de spin, dû à l'apparition des ions  $Fe^{2+}$  paramagnétiques. Cependant, dans le cas présent (voir la figure 4.8), cet élargissement est très modéré en comparaison de celui enregistré pour les composés triazole [4.11, 4.12], de sorte que les spectres de R.P.E. en bande Q des ions  $Mn^{2+}$  demeurent bien résolus non seulement dans l'état de spin faible mais également dans l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$ . On peut conclure que la R.P.E. est certainement bien mieux adaptée aux études des transitions de spin dans les cristaux moléculaires, dans lesquels la distance entre les ions changeant de spin est beaucoup plus grande que celle dans les composés polymères à base de triazole.

On note également une nette amélioration de la résolution dans les spectres en bande Q en comparaison à ceux de la bande X (voir les figures 4.3a-d). Dans les spectres de bande X correspondant à l'état de spin faible des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ( $T_{\downarrow} = 171 \text{ K}$  à  $T_{\uparrow} = 174 \text{ K}$ ), seuls les composants de structure hyperfine du multiplet central de structure fine sont résolus. Dans l'état de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$  la résolution dans cette partie du spectre est en partie détruite, cependant, de nouvelles raies satellites relativement larges apparaissent, indiquant une augmentation des paramètres de structure fine (voir la figure 4.3b). En revanche, en bande Q, on observe un spectre de R.P.E. tout à fait bien résolu même lorsque tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont dans l'état de spin fort (voir les figures 4.3a et 4.3c). L'amélioration de la résolution dans les spectres de bande Q dans le cas présent est facilement expliquée par la structure de l'expression de champ magnétique de résonance. En effet, pour le multiplet central de structure fine, la dépendance en  $B_r$  des paramètres de structure fine contient seulement des termes de perturbation en  $D/g\beta B_r$  et  $E/g\beta B_r$  [4.5]. Comme la largeur apparente des raies dans un spectre R.P.E. de poudre est due principalement aux variations angulaires de  $B_r$ , en passant de la bande X à la bande Q, ces raies sont rétrécies approximativement en proportion à la fraction des valeurs de  $B_r$  des deux bandes.

De l'étude des valeurs des paramètres de structure fine pour les ions  $\text{Mn}^{2+}$  (voir le tableau 4.2), on peut conclure que  $D$ ,  $E$  et  $\eta = 3E/D$  sont considérablement modifiés au cours de la transition de spin des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Ainsi, des transformations structurales significatives ont lieu non seulement dans l'environnement proche de  $\text{Fe}^{2+}$  mais également dans l'environnement de la sonde de spin. Dans l'état de spin faible des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , le degré maximal de déformation rhombique est atteint ( $\eta \approx 1$ ). Dans l'état de spin fort, à proximité de la transition de spin (à  $T_{1/2\downarrow} = 174 \text{ K}$ ), la symétrie est quasiment axiale avec  $\eta \approx 0,12$ . A des températures plus élevées la déformation orthorhombique augmente jusqu'à  $\eta \approx 0,3$  à 293 K. On note qu'à l'intérieur de la boucle d'hystérésis, à la même température (174 K), le paramètre  $D$  est presque trois fois plus grand dans l'état de spin fort que dans l'état de spin faible des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Ceci indique une déformation axiale relativement forte des sites de  $\text{Mn}^{2+}$  dans l'état de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### 4.5.2. Déductions structurales

En appliquant le modèle de superposition au paramètre  $D$  de  $\text{Mn}^{2+}$ , l'exposant  $t_2$  s'avère être peu sensible au choix des distances métal-ligand. D'autre part, nous avons vérifié que la

dépendance en température de  $D$  ne peut pas être ajustée avec un potentiel de Lennard-Jones (éq. (4.9)) avec un même ensemble de valeurs de  $A$ ,  $B$ ,  $p$  et  $q$ . Ceci est conforme au fait qu'un changement structural considérable se produit au cours de la transition de spin.

Sur la base des équations (4.8, 4.9), des valeurs grandes et positives de  $t_2$  dans l'approximation du potentiel de Lennard-Jones sont attendues dans le cas d'une substitution relativement "ample" quand l'ion substitué est plus grand que la sonde de spin ; dans le cas opposé d'une substitution très "serrée", un  $t_2$  petit (ou même négatif) devrait plutôt être observé [4.7]. Dans le cas présent, les valeurs  $t_2$  déterminées dans les deux états de spin de  $Fe^{2+}$  sont en accord avec cette tendance, d'autant que la différence entre ses rayons ioniques et celui de la sonde de spin est davantage prononcée dans l'état de spin faible. D'ailleurs, les grands ions étrangers  $Mn^{2+}$  tendent à repousser les ligands, de sorte que les longueurs de liaison de Mn-N sont probablement moins différentes les unes des autres que les longueurs de liaison Fe-N correspondantes.

Les données cristallographiques indiquent un agencement plus régulier du noyau  $FeN_6$  dans l'état de spin faible que dans l'état de spin fort. En revanche, les données de R.P.E. prouvent que les polyèdres de coordination du manganèse ne suivent pas cette tendance : le paramètre axial  $D$  de structure fine est abaissé, le paramètre rhombique de structure fine est nettement augmenté dans l'état de spin faible des ions  $Fe^{2+}$ . Ces déformations de basse symétrie sont probablement dues aux positions angulaires légèrement différentes des ligands dans le cas des ions  $Mn^{2+}$  et des ions  $Fe^{2+}$ . Cependant, dans le cas des ions S les valeurs de paramètres de structure fine sont liées aux contributions des états excités de ces ions qui peuvent avoir des signes différents. Par conséquent, même une petite variation du champ cristallin peut engendrer une grande contribution aux paramètres de structure fine.

## 4.6. CONCLUSION

Le composé moléculaire  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  en phase I montre une transition de spin thermo-induite particulièrement abrupte, tandis que pour la phase II et pour le composé  $[Fe_{0,99}Mn_{0,01}(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  des conversions progressives sont observées. Dans le premier composé moléculaire les spectres de R.P.E. de  $Mn^{2+}$  subissent une forte transformation aux températures de la transition de spin des ions  $Fe^{2+}$ . Du point de vue de la spectroscopie R.P.E., les composés moléculaires, en comparaison aux composés polymères à transition de spin à base

de triazole, ont l'avantage d'être magnétiquement plus dilués. Par conséquent, la largeur de raie intrinsèque de la sonde de spin  $\text{Mn}^{2+}$  demeure raisonnablement petite même lorsque tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont dans l'état de spin fort, de sorte que la R.P.E. peut fournir des données significatives sur les structures cristallines au-dessous et au-dessus de la transition de spin.

Les simulations par ordinateur prouvent clairement que les transformations des spectres de R.P.E. au cours de la transition de spin sont principalement dues au changement des paramètres de structure fine. On peut en conclure que la transition de spin des ions  $\text{Fe}^{2+}$  induit des modifications considérables non seulement dans le proche environnement de ces ions mais également dans la structure cristalline entière comprenant l'environnement proche de la sonde de spin. Ceci signifie qu'une coopérativité considérable existe entre les ions métalliques.

Les données de R.P.E. montrent des déformations de basse symétrie tout à fait comparables dans l'environnement de la sonde  $\text{Mn}^{2+}$  dans les deux états de spin des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . On peut en déduire que la distorsion de la symétrie cubique de l'environnement des ions  $\text{Mn}^{2+}$  est principalement provoquée par des déformations angulaires.

Malgré une incertitude considérable en ce qui concerne les distances inter-atomiques entre la sonde de spin  $\text{Mn}^{2+}$  et ses ligands, un résultat tout à fait significatif est obtenu concernant la réduction de l'exposant de loi de puissance  $t_2$  dans l'état de spin faible des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Cette tendance est en accord avec le fait que les ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont plus "serrés" aux sites moins spacieux des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état de spin faible en comparaison aux sites des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état de spin fort.

La transition de spin dans le composé moléculaire  $[\text{Fe}(\text{PM-BzA})_2(\text{NCS})_2]$  en phase I pouvant être également induite par une irradiation lumineuse (effet LIESST), une étude de R.P.E. sans précédent a été élaborée afin de mieux comprendre les mécanismes de la transition de spin dans le chapitre suivant.

## REFERENCES

- [4.1] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau and O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 10861.
- [4.2] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau and O. Kahn, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 4432.
- [4.3] P. 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** (1999) 985.
- [4.4] J.-F. Létard, S. Montant, P. Guionneau, P. Martin, A. Le Calvez, E. Freysz, D. Chasseau, R. Lapouyade and O. Kahn, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1997) 745.
- [4.5] H. Daubric, C. Cantin, C. Thomas, J. Kliava, J.-F. Létard and O. Kahn, *Chem. Phys.* **244** (1999) 75.
- [4.6] J.-F. Létard, H. Daubric, C. Cantin, J. Kliava, Y. A. Bouhedja, O. Nguyen and O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **335** (1999) 1207.
- [4.7] D. J. Newman, *Adv Phys.* **21** (1971) 197.
- [4.8] J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama and J. Zarembovitch, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 4972.
- [4.9] P. Guionneau, C. J. Kepert, M. Rosseinsky, D. Chasseau, J. Gaultier, M. Kurmoo, M. B. Hursthouse and P. Day, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 367.
- [4.10] J. Gaultier, S. Hébrard-Brachetti, P. Guionneau, C. J. Kepert, D. Chasseau, L. Ducasse, Y. Barrans, M. Kurmoo and P. Day, *J. Sol. Stat. Chem.* **145** (1999) 496.
- [4.11] C. Cantin, J. Kliava, Y. Servant, L. Sommier and O. Kahn, *Appl. Magn. Reson.* **12** (1997) 81.
- [4.12] C. Cantin, J. Kliava, Y. Servant, L. Sommier and O. Kahn, *Appl. Magn. Reson.* **12** (1997) 87.
- [4.13] A. Leclerc and A. Manoogian, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 4456.
- [4.14] R. J. Gleason, J. L. Boldú, E. Cabrera, C. Quintanar and P. E. Muñoz, *J. Phys. Chem. Solids* **58** vol 10 (1997) 1507.
- [4.15] D. J. Newman and W. Urban, *Adv Phys.* **9** (1976) 793.

- [4.16] D. J. Newman and E. Siegel, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **9** (1976) 4285.
- [4.17] J. Kliava, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **15** (1982) 7017.
- [4.18] W.-L. Yu and M.-G. Zhao, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9254.
- [4.19] G. Y. Shen and M. G. Zhao, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 3619.
- [4.20] W.-L. Yu, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 9415.
- [4.21] C. Legein, (Thèse Sciences des Matériaux, Université du Maine) 1994.
- [4.22] K. Boukheddaden and F. Varret, *Hyp. Inter.* **72** (1992) 349.
- [4.23] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751.

# CHAPITRE 5

## *EFFET LIESST OBSERVE PAR R.P.E. DANS LE COMPOSE $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$*

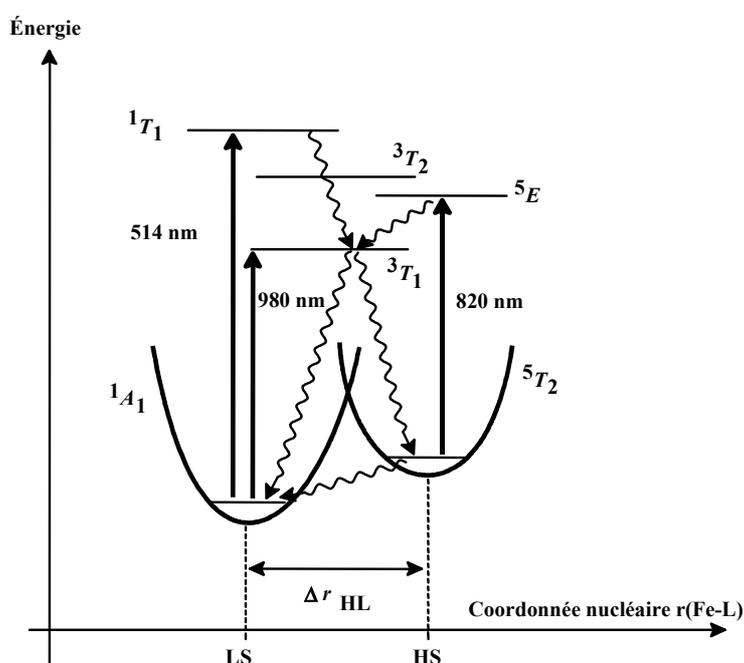
*Ce chapitre propose la première étude de l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) par la R.P.E avec une irradiation directe dans la cavité micro-onde. Dans cette expérience, on a la possibilité de voir simultanément la conversion magnétique (état de spin) et les modifications structurales en relevant les largeurs de raie et le changement des paramètres de structure fine.*

*Les paramètres de structure fine donnés par la simulation d'un spectre de  $Mn^{2+}$  correspondant à l'état de spin fort photo-induit des ions  $Fe^{2+}$  correspondent exactement aux prédictions de la dépendance  $D(T)$  du modèle de superposition proposé dans le chapitre 4 et la valeur de  $\Delta B$  est proche de celle trouvée pour l'ion  $Mn^{2+}$  dans l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$ .*



## 5.1. EFFET LIESST (LIGHT-INDUCED EXCITED SPIN STATE TRAPPING)

C'est en 1984 que Decurtins a observé pour la première fois que l'irradiation de cristaux de  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  dans l'état de spin faible à basse température (20 K) avec une lumière verte ( $\lambda \approx 530 \text{ nm}$ ) conduisait à un état excité dont la durée de vie était supérieure à  $10^6 \text{ s}$ . Cet état métastable a été attribué à l'état de spin fort  $^5T_2$  [5.1-5.3]. Le mécanisme proposé fait intervenir deux passages inter-systèmes, avec  $\Delta S = 1$  [ $^1T_1 \rightarrow ^3T_1$  (ou  $^3T_2$ )  $\rightarrow ^5T_2$ ]. En 1986, Hauser a démontré que ce processus était réversible (reverse-LIESST) [5.4]. Le retour vers l'état de spin faible s'effectue par irradiation dans la bande d'absorption de l'état de spin fort ( $^5T_2 \rightarrow ^5E$ ). Les deux mécanismes sont illustrés sur la Figure 5.1.



**Figure 5.1.** Diagramme 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.

La Figure 5.2 rapporte l'expérience réalisée par spectroscopie UV-Visible [5.5] pour le composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ , qui présente une transition de spin thermo-induite centrée autour de 130 K [5.6-5.8]. A 293 K, la bande d'absorption à 850 nm est caractéristique de l'état de spin fort (transition permise de spin  $^5T_2 \rightarrow ^5E$ ). A basse température (20 K), le spectre d'absorption est typique d'un état de spin faible : il présente deux bandes à 549 et 379 nm correspondant, respectivement, aux transitions permises de spin  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$  et  $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ . A 20 K, l'irradiation de l'échantillon à 514,5 nm entraîne la formation de l'état de spin fort, comme indiqué par le spectre

proche de celui préalablement obtenu à température ambiante. A l'opposé, une irradiation à 820 nm provoque la population en retour de l'état de spin faible. Cette conversion n'est pas totale (10% de spin fort) en raison d'un recouvrement spectral entre la transition  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  et les transitions  ${}^1A_1 \rightarrow {}^3T_1$  et  ${}^1A_1 \rightarrow {}^3T_2$  de faibles intensités à 980 et 670 nm. En effet, une irradiation à 980 nm provoque une conversion de spin faible à spin fort, confirmant l'existence de cet état triplet intermédiaire.

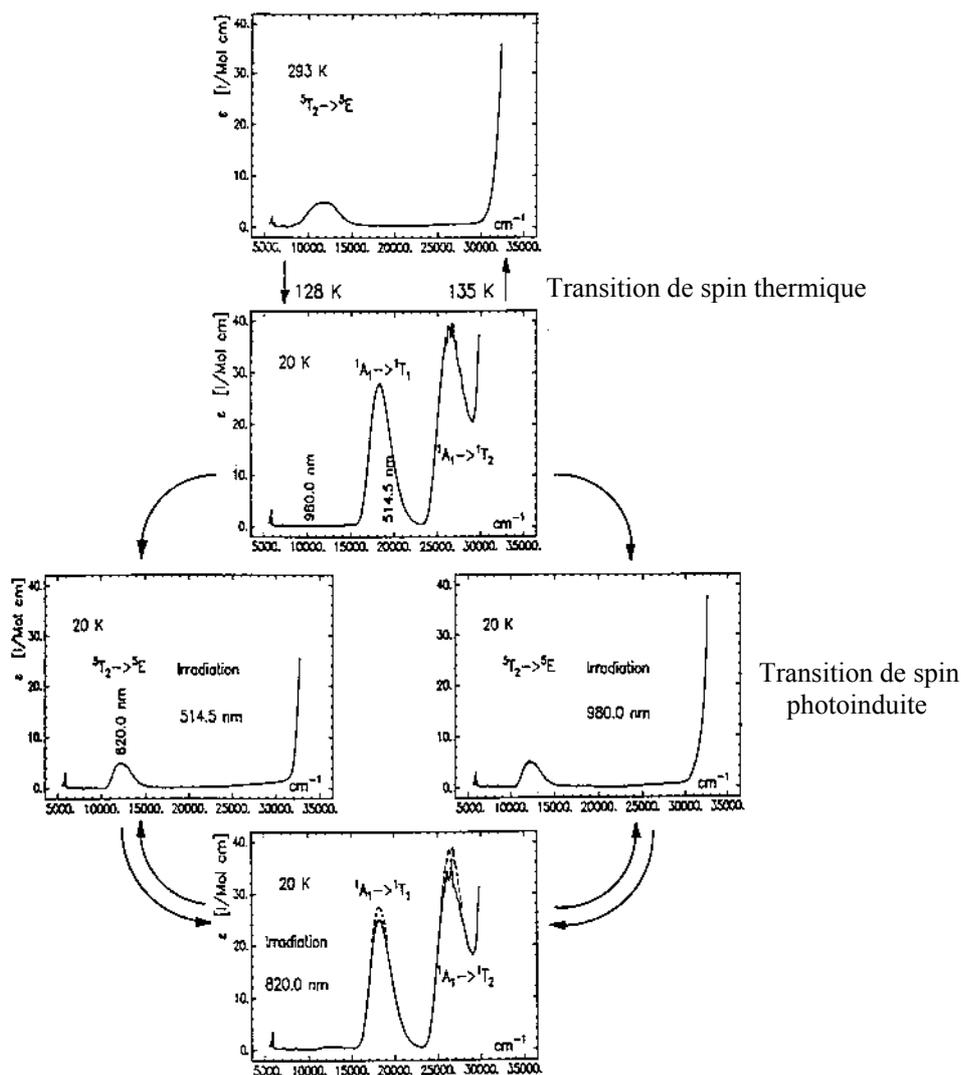


Figure 5.2. Spectres d'absorption sous les effets combinés de la température et de l'irradiation [5.5].

Dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ , les rendements quantiques des passages inter-systèmes ont été déterminés [5.5]. Les rendements quantiques de la première étape de l'effet LIESST  ${}^1A_1 \rightarrow {}^3T_1$  et du reverse LIESST  ${}^5T_2 \rightarrow {}^3T_1$  sont proches de l'unité et les constantes de vitesse sont

estimées supérieures à  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ . La durée de vie de l'état  $^3\text{T}_1$  est très courte puisque même à l'échelle de la nanoseconde aucune absorption transitoire n'a été détectée [5.9-5.11]. 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  $^5\text{E}_2$  était de 1 pour 4 [5.5].

Le seul processus relativement lent est la relaxation  $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ . Ce processus correspond à un double passage inter-système et cette transition est fortement interdite. De plus, la grande différence de longueur de liaison associée à la conversion de spin ralentit le processus de recombinaison. Ainsi dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ , la durée de vie de l'état de spin fort photo-induit est extrêmement longue à 20 K ( $> 10^6 \text{ s}$ ) et diminue rapidement au-delà de 50 K [5.5].

L'effet LIESST présente de nombreux intérêts pour le stockage de l'information. Tout d'abord, c'est un processus moléculaire actif en phase solide. Conceptuellement, le stockage d'une unité d'information par molécule est envisageable. Par ailleurs, ce processus est réversible : on peut écrire une information (LIESST) puis l'effacer (Reverse-LIESST). 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 inférieurs à la nanoseconde et le processus est quasi-infatigable.

Cet effet LIESST a principalement été étudié dans des complexes de type  $\text{FeN}_6$ , néanmoins il a été récemment montré que l'environnement  $\text{FeP}_4\text{X}_2$  permettait également d'observer un état de spin fort photo-induit [5.12]. Il n'est donc pas exclu d'observer l'effet LIESST dans d'autres coordinences.

Jusqu'à très récemment, l'effet LIESST avait été rapporté uniquement dans des dérivés du  $\text{Fe}(\text{II})$ . Pour les complexes du  $\text{Fe}(\text{II})$ , Hauser [5.13] a suggéré que les vitesses de relaxation de l'effet tunnel étaient de l'ordre de  $10^5$  à  $10^7 \text{ s}^{-1}$  en raison d'une différence de distance métal-ligand entre les formes HS et LS (voisine de  $0,11 \text{ \AA}$ ) plus faible que pour celle de l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$  (autour de  $0,2 \text{ \AA}$ ). Cependant, une publication récente a rapporté un dérivé du  $\text{Fe}(\text{II})$  présentant un effet LIESST exceptionnellement stable à basse température, ouvrant ainsi des perspectives très intéressantes [5.14].

Afin de mettre en évidence la transition de spin du complexe, on utilise une balance de Faraday Bruker. On place un échantillon (20 mg) entre deux électro-aimants et la réponse magnétique est suivie en fonction de la température (régulation à l'azote liquide de  $77 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$ ). La méthode de Faraday (1845) consiste à mesurer la variation de force que subit un

échantillon de masse  $m$  lorsqu'il est placé dans un gradient de champ magnétique. Cette variation de force est mesurée à l'aide d'une microbalance préalablement étalonnée (la relation poids-courant mesurée est linéaire, la mesure des forces est réalisée avec une précision de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{g}$ ). Cette mesure nous permet donc d'accéder à la courbe donnant l'évolution de la susceptibilité magnétique moléculaire en fonction de la température.

Le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) mesure l'aimantation d'un composé. L'échantillon se déplace dans un champ magnétique  $B$  appliqué avec une grande précision grâce à une bobine supraconductrice. Le déplacement de l'échantillon provoque une certaine variation de flux dans les bobines de mesure qui transmettent ces variations sous formes de flux à travers une boucle supraconductrice appelée SQUID. Cette boucle supraconductrice est coupée par une jonction appelée jonction de Josephson. Le flux à travers une boucle supraconductrice est quantifié et sa valeur est de  $2,068 \cdot 10^{-5} \text{ Wb}$ . Cette valeur appelée quantum de flux,  $\Phi_0$ , correspond au flux dû à un champ magnétique  $10^{-5}$  fois plus petit que le champ magnétique terrestre à travers une boucle de  $1 \text{ mm}^2$ .

Le SQUID est équipé d'un système de cryogénie qui permet d'étudier l'aimantation entre la température ambiante et la température de 1,7 K. Le contact technique 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. Un système de régulation de température permet de se placer à une température désignée. Les températures inférieures à 4,2 K sont atteintes grâce à un dispositif de pompage du réservoir d'hélium. La chaleur latente de vaporisation permet de refroidir l'hélium liquide et l'échantillon.

Les expériences de photo-magnétisme ont été réalisées par le groupe des Sciences Moléculaires de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux à l'aide de l'appareillage SQUID couplé à une source lumineuse qui peut être: i) un laser Krypton, longueurs d'ondes : 530,9 nm; 647,1-676,4 nm; 752,5-799,3 nm ; ii) une lampe Xenon qui émet 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 5.3). Le composé est déposé en fine couche (la quantité de produit est estimée autour de 0,5 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 elle ne permet pas une estimation précise de la

masse de produit. Pour cela, la mesure magnétique réalisée est comparée à la transition de spin enregistrée préalablement à partir d'une masse  $m$  pesée exactement.

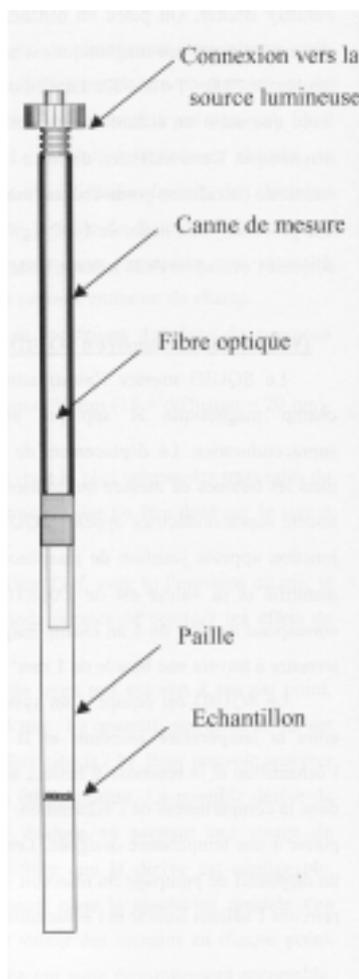


Figure 5.3. Dispositif d'irradiation dans la cavité du SQUID [5.15].

## 5.2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 5.2.1. Dispositif expérimental

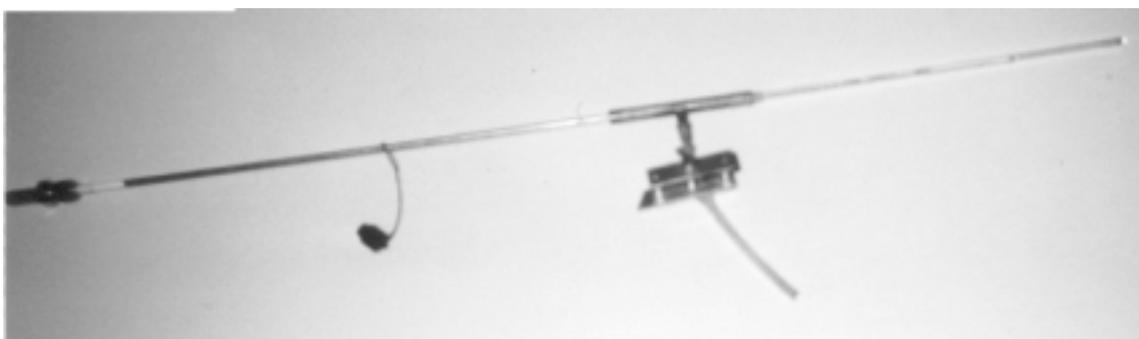
Le composé étudié dans ce chapitre est le  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  en phase I naturellement dopé au  $\text{Mn}^{2+}$  (0,1% de Mn/Fe) dont la préparation est décrite dans §4.2.1..

Les spectres expérimentaux ont été enregistrés en bande X avec un spectromètre Bruker EMX équipé d'une unité de contrôle de température ER4112HV. La source lumineuse est une diode laser qui émet à 830 nm (figure 5.4).



**Figure 5.4.** *Dispositif expérimental : spectromètre Bruker EMX de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, unité de contrôle de température ER4112HV (en haut à gauche), diode laser (en bas à gauche) et système de refroidissement à l'hélium.*

Le porte échantillon du spectromètre est un tube de silice de 4 mm de diamètre fixé à un T laissant passer une fibre optique reliée à la diode et permettant de faire le vide dans le tube (figure 5.5). Au cours de l'expérimentation le porte échantillon est placé dans la cavité. La partie de la fibre optique se trouvant dans le tube permet d'irradier l'échantillon à tout moment de l'enregistrement du spectre, sans toutefois pénétrer dans la cavité et donner de ce fait un signal parasite dû à sa texture (figure 5.6).



**Figure 5.5.** *Porte échantillon contenant la fibre optique.*

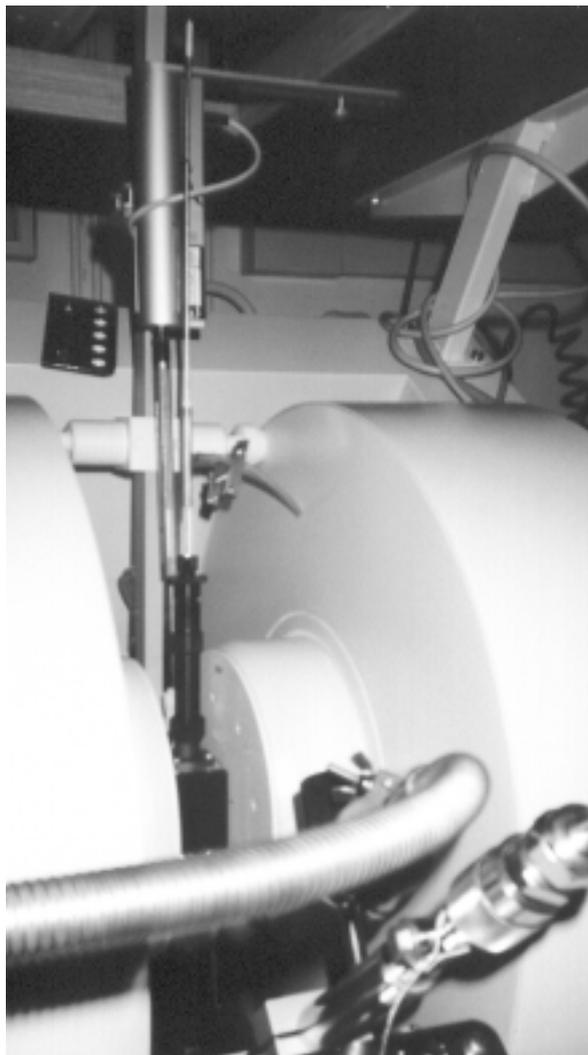


Figure 5.6. Porte échantillon dans la cavité.

## 5.2.2. Résultats expérimentaux

### 5.2.2.1. Propriétés photomagnétiques

L'irradiation lumineuse à 10 K entraîne un accroissement rapide du signal magnétique, preuve de la conversion spin faible -- spin fort. L'état photostationnaire est généralement atteint au bout d'une heure. L'irradiation lumineuse est alors stoppée et la température est augmentée à la vitesse constante de  $0,3 \text{ K min}^{-1}$ . A basse température, la relaxation de l'état photo-induit est gérée par l'effet tunnel et le signal magnétique demeure constant. Lorsque la température augmente, le processus devient thermiquement activé et le signal diminue rapidement. L'état de spin fort persiste donc jusqu'à une certaine température notée  $T_c$ (LIESST). Le principe utilisé pour

déterminer le  $T_c(\text{LIESST})$  est identique pour tous les composés. La figure 5.7 illustre schématiquement l'expérience.

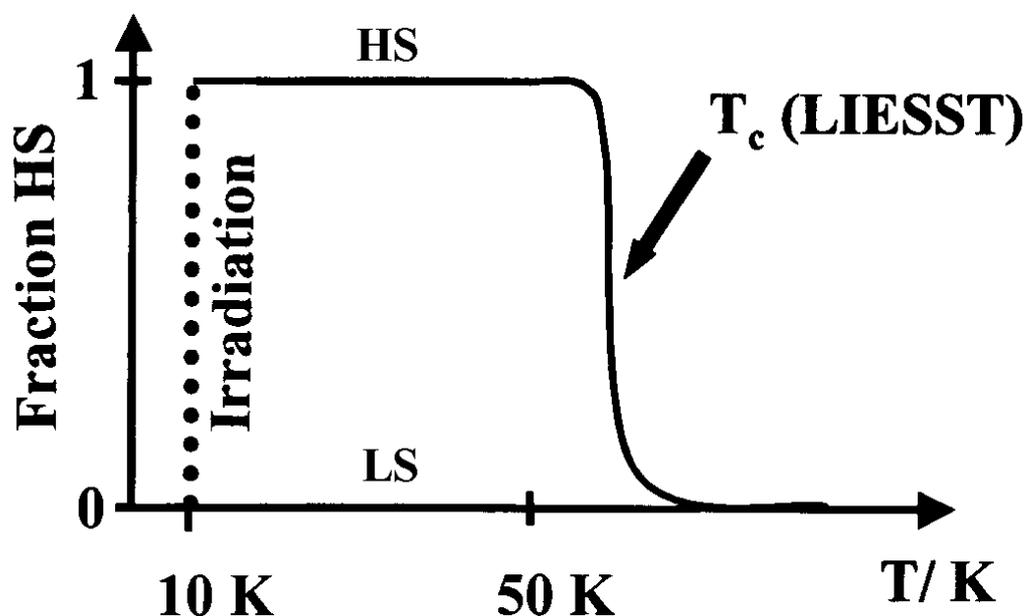


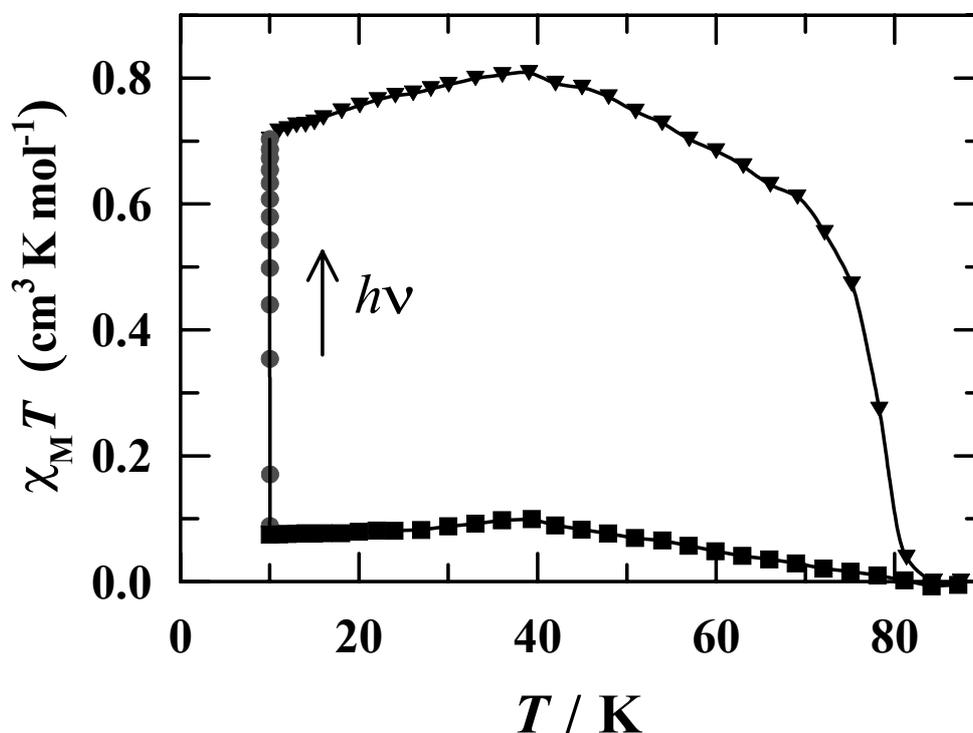
Figure 5.7. Schéma de la détermination expérimentale de  $T_c(\text{LIESST})$  [5.15].

La figure 5.8 rapporte l'expérience réalisée sur le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  en phase I naturellement dopé au  $\text{Mn}^{2+}$  (0,1% de Mn/Fe). A 10 K l'irradiation lumineuse à 532 nm donne une photoconversion incomplète. Seulement 20% des ions  $\text{Fe}^{2+}$  passent dans l'état de spin fort. La valeur de  $T_c(\text{LIESST})$  de 78 K a été trouvée dans ce composé.

Il a été récemment observé que l'irradiation à 830 nm avec une diode laser mène à une conversion de l'état de spin faible à l'état de spin fort quasi-complète à 10 K. En fait, à 830 nm, l'irradiation a lieu en bordure de la bande de transfert de charge métal-ligand qui empêche la transition  $d-d$  optique de se produire.

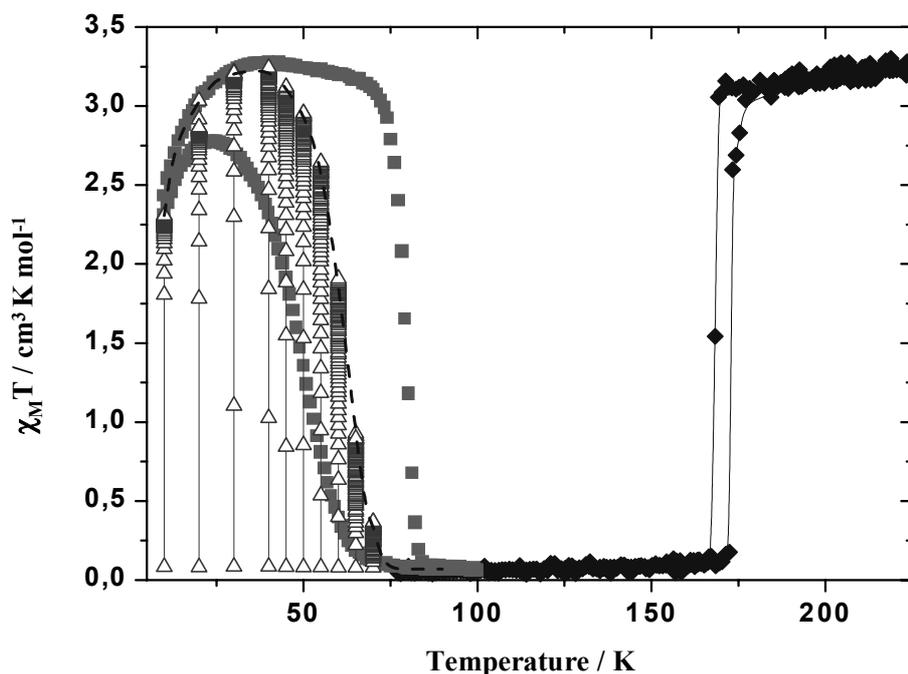
Les études préliminaires de R.P.E. présentées dans le chapitre précédent sur la transition de spin thermo-induite ont montré que dans ce composé l'intensité des spectres de R.P.E. de  $\text{Mn}^{2+}$  enregistrés en bande X est environ dix fois plus grande dans l'état de spin faible que dans l'état de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Il est donc nécessaire que la transition photo-induite de spin faible à spin fort soit complète pour être observée par R.P.E.. En effet, la récente découverte de l'effet LITH

(Light-Induced Thermal Hysteresis) dans les composés à conversion de spin coopérative [5.16, 5.17] peut limiter le rendement de la transition de spin faible à spin fort.



**Figure 5.8.** Propriétés photomagnétiques du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  en fonction de la température : (■) transition de spin thermo-induite, (●) irradiation à 752 nm et (▼) suivie de la disparition de l'état de spin fort en fonction de la température (vitesse de chauffage  $0,3 \text{ K min}^{-1}$ ).

La figure 5.9 montre le LITH enregistré à 830 nm dans les modes de chauffage et de refroidissement. D'abord, le composé est refroidi à 10 K sans irradiation et se trouve dans son état de spin faible. Ensuite, le composé est irradié et une augmentation rapide de la réponse magnétique est observée confirmant la photoconversion de l'état de spin faible à l'état de spin fort. Lorsque le niveau de réponse photostationnaire est atteint (en général après une heure d'irradiation), le composé est réchauffé lentement ( $0,3 \text{ K/min}$ ) jusqu'à 100 K et ensuite refroidi à la même allure jusqu'à 10 K. Des points photostationnaires successifs ont été enregistrés sous irradiation à 70, 60, 50, 40, 30 et 20 K. Entre deux points successifs le composé est chauffé et maintenu à 100 K pendant cinq minutes dans l'obscurité afin d'effacer l'information. La dépendance en température de ces points photostationnaires donne le profil de la courbe LITH dans le mode de refroidissement. La température limite pour obtenir une conversion complète est ainsi estimée à 40 K.



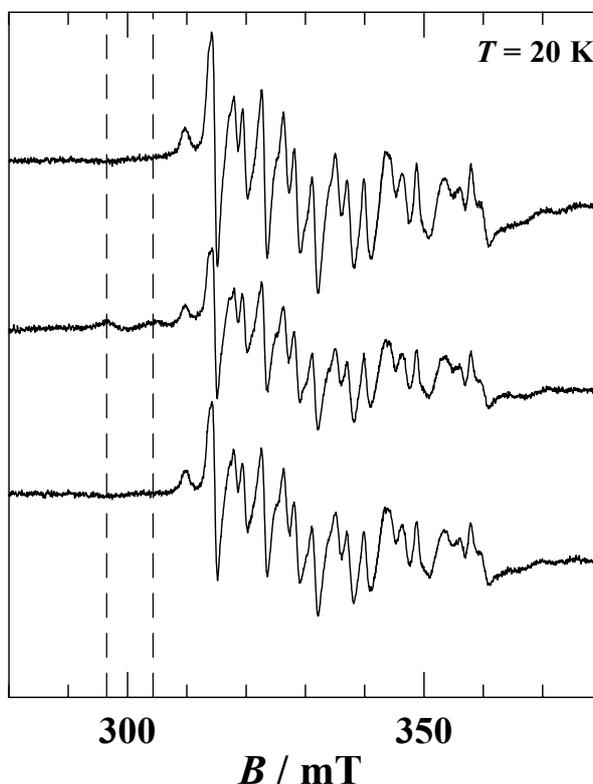
**Figure 5.9.** Propriétés photomagnétiques ( $\chi_M T$ ) du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  : (◆) dans les modes de refroidissement et de chauffage sans irradiation ; (Δ) sous irradiation (830 nm) ; (■) dans le mode de chauffage (0,3 K/min) après une irradiation d'une heure.

### 5.2.2.2 Spectres de R.P.E.

Trois spectres de R.P.E. ont été enregistrés à une même température tous les 10 K, de 10 K à 60 K. On réalise tout d'abord une mesure sans irradiation. Le spectre obtenu correspond au spin faible des ions  $Fe^{2+}$ . Ensuite, on irradie le composé pendant au moins 60 minutes et on enregistre un spectre lorsque les ions  $Fe^{2+}$  se trouvent dans leur état de spin fort. La dernière mesure est une mesure de vérification : on remonte la température largement au-dessus du  $T_c$ (LIESST) (78 K) pour être certain que tous les ions  $Fe^{2+}$  repassent dans l'état de spin faible et on redescend à la température de mesure initiale pour obtenir le premier spectre enregistré.

Un exemple de mesure est représenté sur la figure 5.10 à la température de 20 K. La première mesure sans irradiation donne le spectre correspondant à l'état de spin faible de  $Fe^{2+}$ , déjà relevé dans le chapitre précédent. Après irradiation, le spectre diminue légèrement en intensité (environ 20%) et deux raies faibles supplémentaires apparaissent autour de 300 mT. Après irradiation et une remontée en température à plus de 78 K, le spectre est à nouveau mesuré

à 20 K. Celui-ci, s'avère être identique au premier spectre correspondant au spin faible des ions  $Fe^{2+}$ .



**Figure 5.10.** Spectres expérimentaux de R.P.E. mesurés à 20 K : (haut) sans irradiation (état LS) ; (milieu) après 60 min d'irradiation (état HS) ; (bas) après irradiation et "recuit" à plus de 80 K (état LS). Les deux lignes en pointillé indiquent l'apparition des raies du spectre correspondant à  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin fort.

Le fait que le spectre de  $Mn^{2+}$  correspondant à l'état de spin fort de  $Fe^{2+}$  reste visible après 60 minutes d'irradiation, montre que la lumière ne peut pénétrer dans toute la profondeur de l'échantillon. Pour améliorer le "rendement" du phénomène, il faut diminuer la quantité de produit dans le porte échantillon en appliquant juste une fine couche de produit au fond du tube. Cependant, dans ce cas les spectres mesurés avant et après irradiation sont très faibles et se superposent à un signal parasite de la cavité (figure 5.11). Pour avoir une bonne résolution du spectre, il a donc été nécessaire de procéder à une accumulation de 20 spectres. Le signal de la cavité a été enregistré à vide dans les mêmes conditions et pour toutes les températures de mesure. Mis à part l'intensité, ce signal reste identique pour toutes les températures, voir figure 5.12, et, par conséquent, a pu être soustrait des spectres expérimentaux. Ainsi, à la température de 20 K, on obtient les spectres de la figure 5.13.

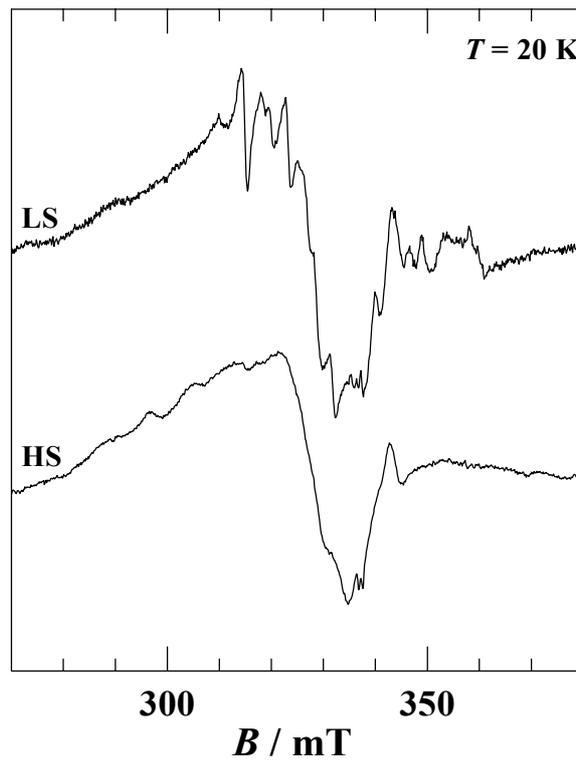


Figure 5.11. Spectres expérimentaux de R.P.E. mesurés à 20 K : (haut) sans irradiation ; (bas) après 60 min d'irradiation. On peut voir nettement la superposition avec le signal parasite de la cavité.

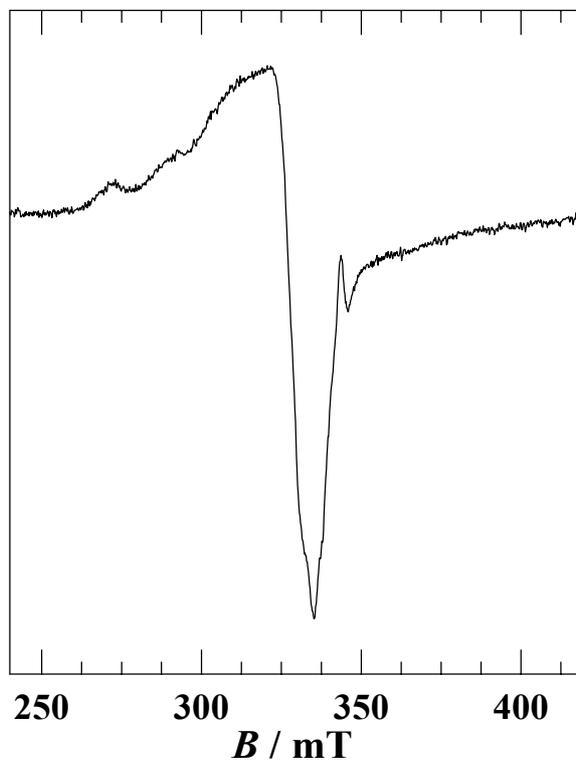
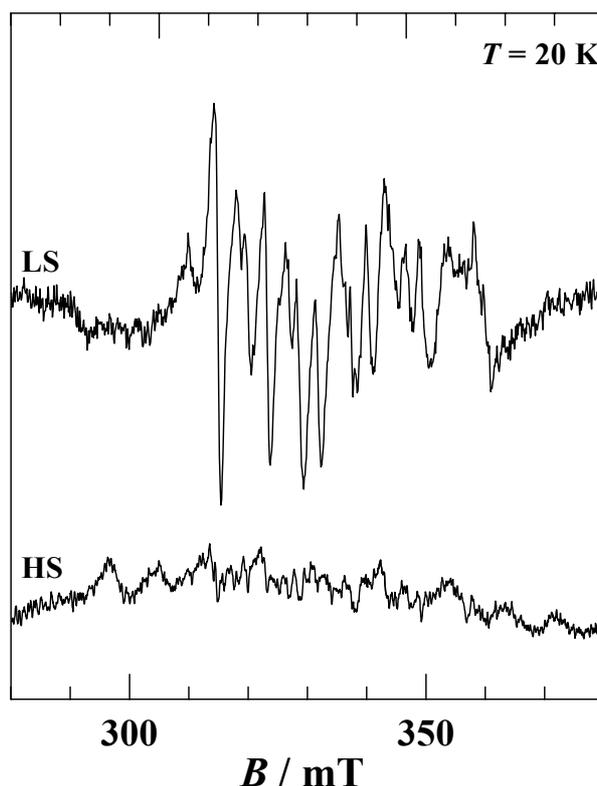


Figure 5.12. Spectres de R.P.E. de la cavité à vide.



**Figure 5.13.** Résultats de la soustraction des spectres expérimentaux de R.P.E. mesurés à 20 K avec le signal parasite de la cavité : (haut) sans irradiation ; (bas) après 60 min d'irradiation.

A des températures supérieures à 40 K, seule une partie des ions  $\text{Fe}^{2+}$  passe dans l'état de spin fort. Ainsi le signal de  $\text{Mn}^{2+}$  correspondant à  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état de spin faible reste prédominant et rend impossible l'observation du signal de spin fort. Les différents spectres obtenus dans l'état de spin faible et de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont répertoriés sur la figure 5.14.

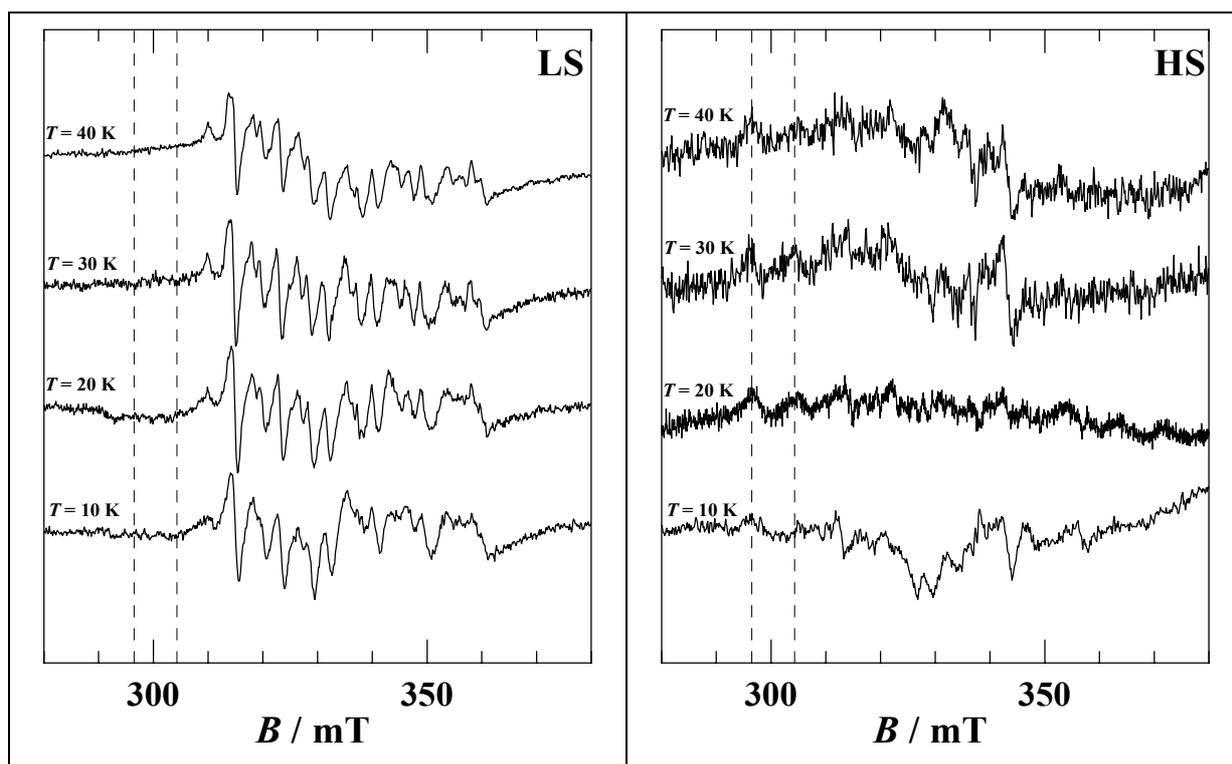
### 5.3. DISCUSSION

A notre connaissance, jusqu'à maintenant, il n'existe qu'une seule tentative d'étude de l'effet LIESST par la R.P.E. de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  faite par R.C.W. Sung et B.R. McGarvey en 1999 [5.18]. Les composés à transition de spin étudiés dans leur article sont le  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $T\downarrow = 147$  K et  $T\uparrow = 285$  K) et le  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]$  ( $T\downarrow = 175$  K et  $T\uparrow = 183$  K). Sous irradiation laser à 77 K (système de refroidissement à l'azote liquide), ces auteurs observent un changement de couleur caractéristique de la transition de spin des ions  $\text{Fe}^{2+}$  mais aucun changement dans le spectre de R.P.E. du  $\text{Mn}^{2+}$ . Ils ont déduit de ces informations qu'à la différence de la transition

de spin thermo-induite, la conversion du spin faible au spin fort induite par la lumière ne produit aucun changement de phase cristalline à une telle température (système "gelé"). Toutefois, il doit être noté que dans leurs expériences l'irradiation a été faite à l'extérieur de la cavité micro-onde du spectromètre de R.P.E. et que par conséquent, on ne peut pas être certain que la conversion inverse du spin fort au spin faible n'a pas eu lieu avant l'enregistrement du spectre.

Dans ce contexte, il est certainement mieux de procéder à cette expérience avec une irradiation à l'intérieur même de la cavité micro-onde se trouvant à une température constante pouvant descendre à celle de l'hélium liquide.

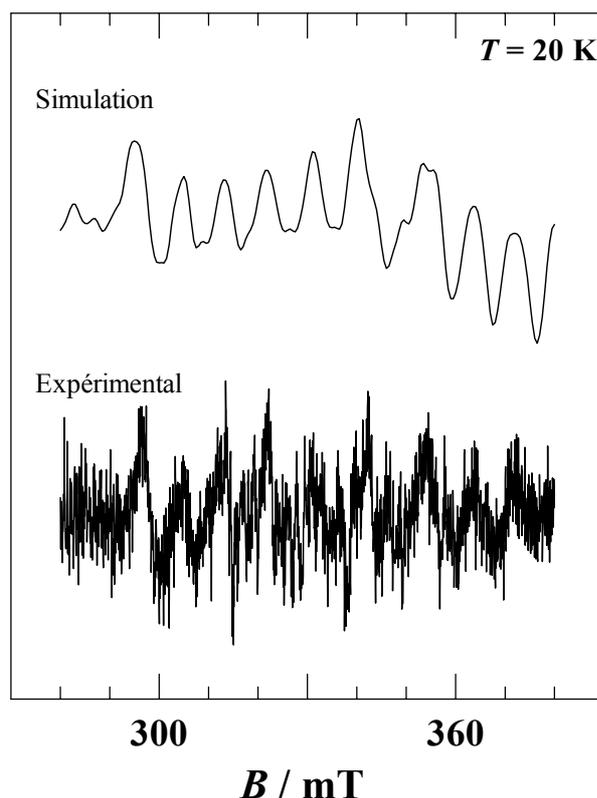
Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.14, seul le spectre obtenu à 20 K est exploitable pour des simulations.



**Figure 5.14.** Spectres expérimentaux de R.P.E mesurés sans irradiation (état LS) et après 60 min d'irradiation (état HS). Les deux lignes en pointillé indiquent l'apparition des deux raies caractéristiques de la structure de spin fort.

Nous n'avons pas pu simuler correctement ce spectre avec le programme de simulation des spectres de  $Mn^{2+}$  utilisant la méthode de Bir (voir §3.3. et l'annexe II). En effet, la valeur du paramètre de structure fine  $D > 500 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  est trop élevé par rapport au quantum d'énergie

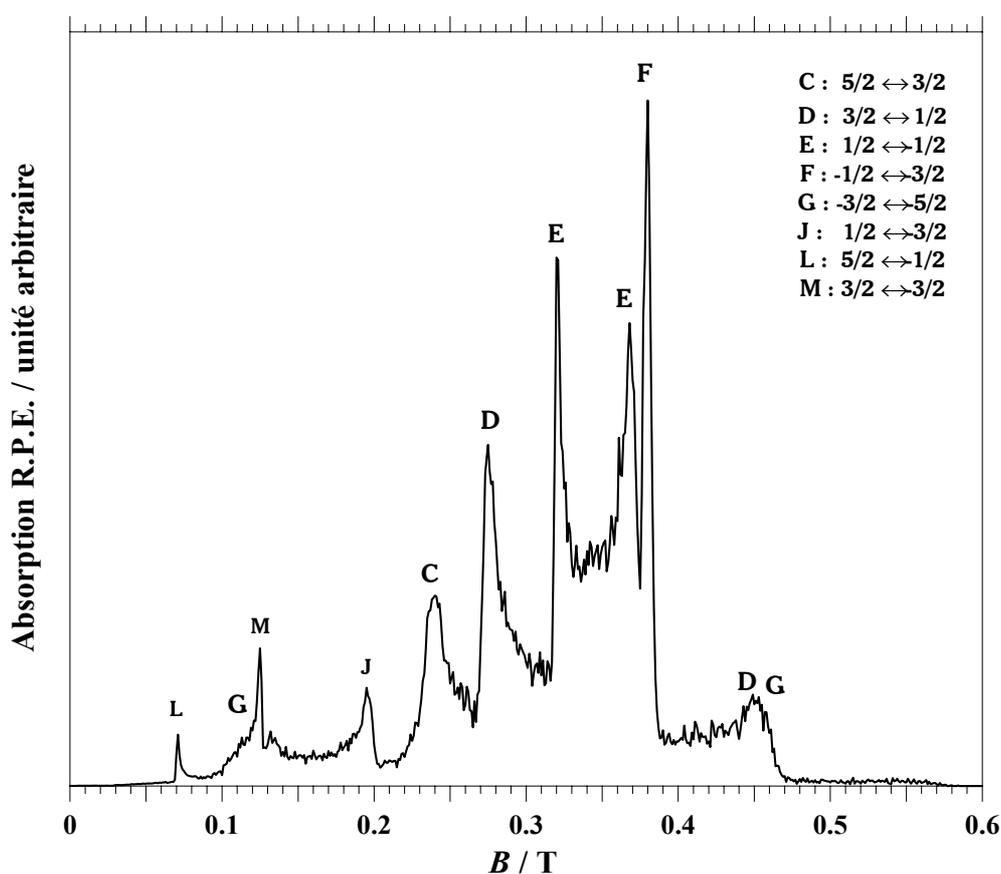
micro-onde en bande X pour que la théorie de perturbations, utilisé dans ce programme, puisse être appliquée. Nous avons donc utilisé un autre programme de simulation basé sur la diagonalisation exacte de la matrice de l'hamiltonien de spin sans le terme de structure hyperfine, ce dernier étant traité comme une perturbation. Avec ce programme, une simulation satisfaisante du spectre correspondant au spin fort des ions  $Fe^{2+}$  induit par la lumière a été obtenue malgré le niveau de bruit considérable, comme le montre la figure 5.15.



**Figure 5.15.** Simulation par ordinateur du spectre de R.P.E. du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  naturellement dopé en phase I sous forme de poudre dans l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$  à 20 K après irradiation. Voir le texte pour les paramètres de simulation.

Le rapport signal sur bruit relativement faible dans le spectre expérimental n'a pas pu être amélioré car nous avons gardé un minimum de produit afin d'obtenir une conversion de spin complète induite par la lumière. Une moins bonne résolution des spectres correspondant à l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$  est due à la superposition de différentes transitions de R.P.E. dans la gamme de champ magnétique utilisé. La figure 5.16 reporte un spectre généré par ordinateur illustrant cette superposition. On voit que les raies du spectre montré sur les figures 5.13 et 5.14 proviennent de quatre transitions différentes. Une analyse détaillée permet d'identifier ces transitions par le nombre quantique de spin électronique  $M$  et les angles polaires  $\vartheta_B$  du vecteur

champ magnétique  $B$  par rapport aux axes de l'hamiltonien de spin (voir équation 3.2 et figure 5.16), comme les transitions  $\langle 3/2 | \leftrightarrow \langle 1/2 |$ ,  $\langle 1/2 | \leftrightarrow \langle -1/2 |$  et  $\langle -1/2 | \leftrightarrow \langle -3/2 |$  dans l'orientation "perpendiculaire"  $\vartheta_B = 90^\circ$ , ainsi que la transition  $\langle 1/2 | \leftrightarrow \langle -1/2 |$  pour  $\vartheta_B \approx 39,24^\circ; 140,76^\circ$  (les dernières valeurs sont déterminées par diagonalisation numérique de la matrice de l'hamiltonien de spin dans le cas de la symétrie purement axiale,  $E = 0$ ). On peut noter que grâce à cette superposition, les spectres générés par ordinateur sont particulièrement sensibles au choix des paramètres de structure fine et que les simulations obtenues sont représentatives des spectres expérimentaux.



**Figure 5.16.** Spectre d'absorption de R.P.E. généré par ordinateur pour  $A = 0$ . Les paramètres de simulation sont les mêmes qu'à la figure 5.15. Le cartouche donne l'identification des différentes transitions observées (voir le texte).

Finalement, les paramètres de structure fine obtenus pour la simulation du spectre enregistré sous irradiation à 20 K sont :

$$D = 540 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, E = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ et } \Delta B = 1,5 \text{ mT}.$$

On peut ainsi voir sur la figure 5.17 que les paramètres de structure fine correspondent exactement aux prédictions de la dépendance  $D(T)$  du modèle de superposition proposé dans le chapitre 4 et que la valeur de  $\Delta B$  est proche de celle trouvée pour l'ion  $Mn^{2+}$  dans l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$ .

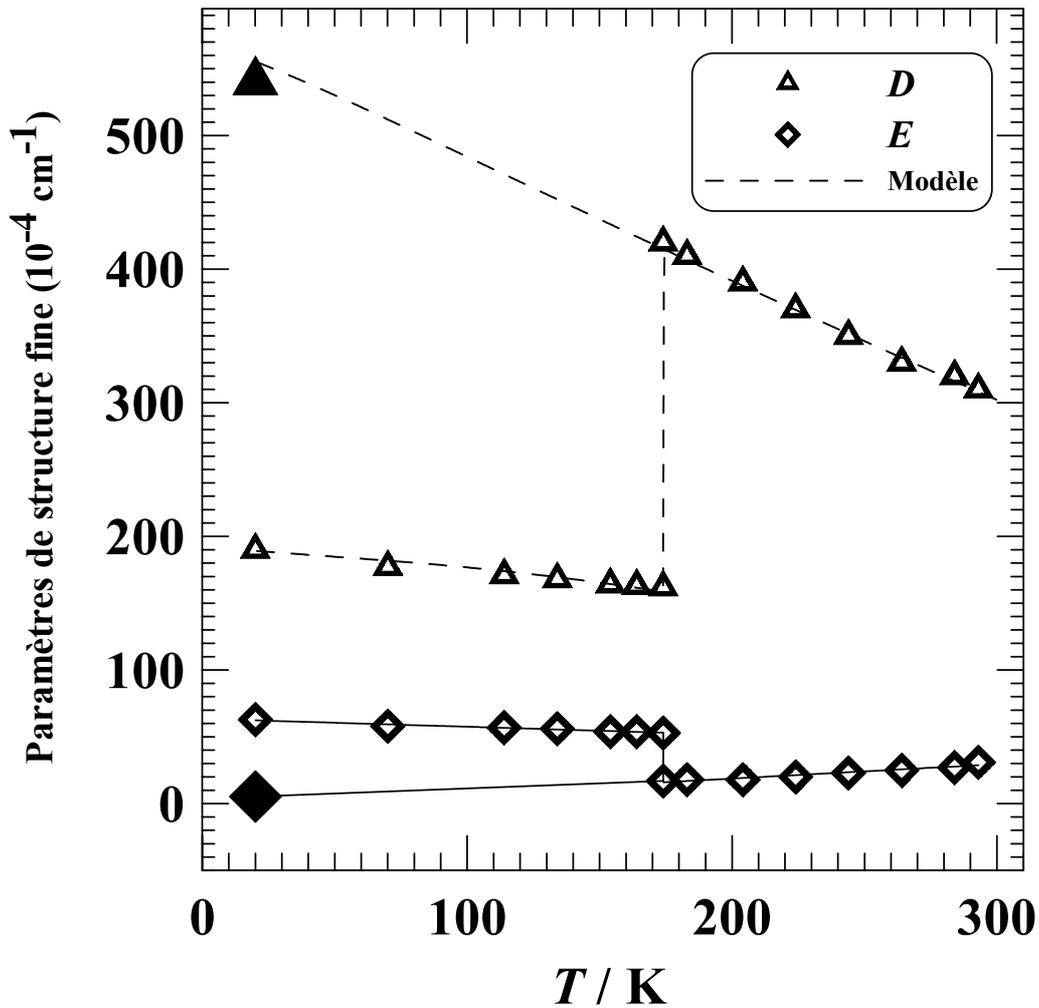


Figure 5.17. Dépendance en température des meilleurs paramètres ajustés de structure fine pour les ions  $Mn^{2+}$  (symboles). La courbe en pointillé est le résultat du modèle proposé dans §4.4. et les courbes pleines sont des guides pour les yeux.

## 5.4. CONCLUSION

Cette étude constitue la première observation par la R.P.E. de l'effet LIESST avec une irradiation directe dans la cavité micro-onde. Dans cette expérience, on a la possibilité de voir simultanément la conversion magnétique (état de spin) et les modifications structurales en relevant les largeurs de raie et le changement des paramètres de structure fine.

Il serait intéressant de mener cette expérience sur un composé à transition de spin possédant une transformation structurale progressive de l'état de spin faible vers l'état de spin fort. Dans un tel composé, une excitation lumineuse à des températures inférieures à la transition de spin pourrait produire l'état de spin fort de l'ion dans une structure cristalline correspondant à l'état de spin faible. Ainsi, en enregistrant des spectres de R.P.E. pendant l'irradiation lumineuse dans les conditions de l'effet LIESST, on pourrait suivre séparément les cinétiques des transitions magnétique et structurale impliquées dans ce phénomène.

De plus, l'utilisation d'un spectromètre de R.P.E. en bande Q permettrait, comme nous l'avons vu précédemment (voir chapitre 3 et 4), d'obtenir des spectres beaucoup mieux résolus dans l'état de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et donc plus facilement simulables par ordinateur.

## REFERENCES

- [5.1] S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984) 1.
- [5.2] S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler and H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1985) 430.
- [5.3] S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser and H. Spiering, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2174.
- [5.4] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **124** (1986) 543.
- [5.5] A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 2741.
- [5.6] E. W. Muller, J. Ensling, H. Spiering and P. Gülich, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2074.
- [5.7] J. Jung, G. Schmitt, L. Wiehl, A. Hauser, K. Knorr, H. Spiering and P. Gülich, *Z. Phys. B.* **100** (1996) 523.
- [5.8] L. Wiehl, *Acta Cryst. B* **49** (1993) 289.
- [5.9] J. J. McGarvey and I. Lawthers, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1982) 906.
- [5.10] C. Creutz, M. Chou, T. L. Netzel, M. Okomura and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1309.
- [5.11] C. L. Xie and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6981.
- [5.12] C. C. Wu, J. Jung, P. K. Gantzel, P. Gülich and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 5539.
- [5.13] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **111** (1991) 275.
- [5.14] S. Hayami, Z. Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 7126.
- [5.15] L. Capes, (Thèse Physico-chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux I) 2000.
- [5.16] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau and O. Kahn, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 4432.
- [5.17] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jęć, J. G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Coddjovi, J. Linares, M. Nogues and F. Varret, *Eur. Phys. J. B.* **6** (1998) 183.

[5.18] R. C. W. Sung and B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 3644.

# CONCLUSION GENERALE

Dans les composé polymères tel que le composé fer(II)-1,2,4-triazole  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dopé au cuivre, une superposition de spectres de R.P.E. anisotropes et d'autres plus isotropes se produit sur une large gamme de température, de l'azote liquide jusqu'au début de la transition de bas spin à haut spin, environ 330 K. Nous avons pu expliquer ce comportement d'une manière convaincante en utilisant une distribution aléatoire induite par le désordre des écarts d'énergie entre les vallées d'énergie basse et plus hautes des ions Jahn-Teller. Dans ce cas, dans l'ensemble statistique de tels ions, des effets statiques et dynamiques de Jahn-Teller peuvent être simultanément observés.

Une étude de l'effet Jahn-Teller des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les composés monocristallins fer(II)-1,2,4-triazole serait certainement très utile pour tester le modèle ci-dessus ; malheureusement, aucun cristal n'est disponible actuellement.

Du point de vue de la spectroscopie R.P.E., les composés moléculaires, en comparaison aux composés polymères à transition de spin à base de triazole, ont l'avantage d'être magnétiquement plus dilués. Par conséquent, la largeur de raie intrinsèque de la sonde de spin  $\text{Mn}^{2+}$  demeure raisonnablement petite même lorsque tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont dans l'état de spin fort, de sorte que la R.P.E. peut fournir des données significatives sur les structures cristallines au-dessous et au-dessus de la transition de spin.

Le composé moléculaire  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  sous la forme de poudre subit une transition de spin avec une boucle d'hystérésis thermique extrêmement large, 60 K, reproductible sur les cycles thermiques successifs. Un dopage au  $\text{Mn}^{2+}$  décale la transition de spin à de plus basses températures et rétrécit légèrement la boucle d'hystérésis.

Le changement radical des paramètres de structure fine des spectres de R.P.E. de  $\text{Mn}^{2+}$  dans les états de spin faible et de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$  résulte d'une coopérativité entre les ions métalliques et indique que la transition de spin est accompagnée d'une transformation de phase cristallographique, corroborant les données de rayons X obtenues sur un monocristal.

L'élargissement des raies R.P.E. de  $Mn^{2+}$  observé dans l'état de spin fort de  $Fe^{2+}$  est provoqué par des interactions dipôle-dipôle avec les ions paramagnétiques de fer, modulées par la relaxation rapide spin-réseau de ces derniers.

Notre analyse des spectres R.P.E. de  $Mn^{2+}$  aux températures intermédiaires montre que la transition de spin de  $Fe^{2+}$  se produit dans des domaines de spin propre. Ainsi, l'utilisation du  $Mn^{2+}$  comme sonde paramagnétique dans l'étude de R.P.E. à température variable, permet non seulement de détecter la transition de spin de  $Fe^{2+}$  mais, surtout, fournit des informations intéressantes sur le mécanisme de la transition.

Le composé moléculaire  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  en phase I montre une transition de spin thermo-induite particulièrement abrupte, tandis que pour la phase II et pour le composé  $[Fe_{0,99}Mn_{0,01}(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  des conversions progressives sont observées. Dans le premier composé moléculaire les spectres de R.P.E. de  $Mn^{2+}$  subissent une forte transformation aux températures de la transition de spin des ions  $Fe^{2+}$ .

Nos simulations numériques prouvent clairement que les transformations des spectres de R.P.E. au cours de la transition de spin sont principalement dues au changement des paramètres de structure fine. On peut en conclure que la transition de spin des ions  $Fe^{2+}$  induit des modifications considérables non seulement dans le proche environnement de ces ions mais également dans la structure cristalline entière comprenant l'environnement proche de la sonde de spin. Ceci signifie qu'une coopérativité considérable existe entre les ions métalliques dans les composés moléculaires à transition de spin.

Les données de R.P.E. montrent des déformations de basse symétrie tout à fait comparables dans l'environnement de la sonde  $Mn^{2+}$  dans les deux états de spin des ions  $Fe^{2+}$ . Nous avons pu en déduire que la distorsion de la symétrie cubique de l'environnement des ions  $Mn^{2+}$  est principalement provoquée par des déformations angulaires.

Malgré une incertitude considérable en ce qui concerne les distances inter-atomiques entre la sonde de spin  $Mn^{2+}$  et ses ligands, nous avons obtenu un résultat tout à fait significatif concernant la réduction, dans le modèle de superposition proposé dans ce manuscrit, de l'exposant de loi de puissance  $t_2$  dans l'état de spin faible des ions  $Fe^{2+}$ . Cette tendance est en accord avec le fait que les ions  $Mn^{2+}$  sont plus "serrés" aux sites moins spacieux des ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin faible en comparaison aux sites des ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin fort.

La transition de spin dans le composé moléculaire  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  en phase I pouvant être également induite par une irradiation lumineuse (effet LIESST = Light-Induced Excited Spin State Trapping), une étude de R.P.E. a été élaborée afin de mieux comprendre les mécanismes de la transition de spin.

Cette étude propose la première observation par la R.P.E. de l'effet LIESST avec une irradiation directe dans la cavité micro-onde. Dans cette expérience, on a la possibilité de voir simultanément la conversion magnétique (état de spin) et les modifications structurales en relevant les largeurs de raie et le changement des paramètres de structure fine.

Il serait intéressant de mener cette expérience sur un composé à transition de spin possédant une transformation structurale progressive de l'état de spin faible vers l'état de spin fort. Dans un tel composé, une excitation lumineuse à des températures inférieures à la transition de spin pourrait produire l'état de spin fort de l'ion dans une structure cristalline correspondant au spin faible. Ainsi, en enregistrant périodiquement des spectres pendant l'irradiation lumineuse dans les conditions de l'effet LIESST, on pourrait suivre séparément les cinétiques des transitions magnétique et structurale agissant dans ce phénomène.

De plus, l'utilisation d'un spectromètre de R.P.E. en bande Q permettrait comme nous l'avons vu précédemment (voir chapitre 3 et 4) d'obtenir des spectres beaucoup mieux résolus dans l'état de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et donc plus facilement simulables par ordinateur.

La R.P.E. est certainement une technique à la fois très intéressante et complexe pour ne servir simplement qu'à la détection d'une transition de spin. Son utilisation se justifie essentiellement dans le cas où elle est capable de détecter simultanément les changements structuraux et magnétiques accompagnant cette transition.

Jusqu'à présent, seules quelques études des transitions de spin par R.P.E. ont été réalisées, mais cette technique d'analyse pourrait certainement être appliquée à d'autres systèmes, en particulier ceux contenant des ions de transition autres que  $\text{Fe}^{2+}$ , comme par exemple  $\text{Co}^{2+}$ .

En ce qui concerne le choix des sondes paramagnétiques pour les études de R.P.E. des transitions de spin, l'utilisation d'ions de transition avec une décomposition à champ nul tels que  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , devrait être privilégiée, chaque fois que cela est possible, car les paramètres de l'hamiltonien sont très sensibles à la structure et la symétrie de l'environnement d'autant plus que ces ions ne subissent aucun effet Jahn-Teller. L'emploi d'ions de terres rares à la couche 4f mi-pleine tels que  $\text{Gd}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{2+}$  peut également être envisagé.

Une série de composés moléculaires à transition de spin dopé avec du  $\text{Mn}^{2+}$  est à l'étude actuellement. Nous espérons qu'une analyse systématique des transformations des paramètres de l'hamiltonien de spin du  $\text{Mn}^{2+}$  au cours de la transition de spin de  $\text{Fe}^{2+}$  apportera des données sur les mécanismes de bistabilité et, en particulier, sur la relation entre la structure et la coopérativité des unités moléculaires.

# ANNEXES

*ANNEXE I : PRINCIPES DE LA R.P.E.*

*ANNEXE II : SIMULATIONS DES SPECTRES DE  $Mn^{2+}$*

## Liste des figures

## Liste des tableaux



## ANNEXE I : PRINCIPES DE LA R.P.E.

### I.1. INTRODUCTION A LA R.P.E.

La Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.), mise en évidence par Zavoisky en 1944, est une technique permettant d'étudier le paramagnétisme électronique d'une substance.

Dans un milieu condensé, certaines espèces pouvant être des molécules, des atomes, des ions, des radicaux libres, ou des particules "quasi-libres", possèdent un ou plusieurs électrons non appariés ou célibataires. Ces espèces sont des "centres paramagnétiques" et ont donc, même en l'absence de champ magnétique extérieur, des moments dipolaires magnétiques permanents  $\vec{\mu}$  pouvant avoir des projections différentes sur la direction d'un champ magnétique extérieur.

De tels dipôles permanents ne s'établissent que pour les espèces (atomes, ions, *etc.*) qui possèdent un moment cinétique résultant (orbital et de spin) non nul, ce qui revient à dire que l'une au moins des couches électroniques est incomplète.

Dans le cas d'un couplage de Russell-Saunders, le moment cinétique résultant est  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  où  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  sont respectivement le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin (en unités  $\hbar$ ). Le moment magnétique :

$$\vec{\mu} = -g_J \beta \vec{J}, \quad (I.1)$$

où  $\beta = 9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$  est le magnéton de Bohr et  $g_J$  le facteur de Landé tel que :

$$g_J \approx \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (I.2)$$

Notons que dans le cas du mouvement orbital seul, on a  $g_L = 1$  et que pour un mouvement de spin seul,  $g_S = 2$  si l'on néglige la correction d'électrodynamique quantique qui donne  $g_S = 2(1 + \alpha/2\pi - \dots) = 2,00232$ , où  $\alpha$  est la constante de structure fine.

L'interaction du moment dipolaire magnétique  $\vec{\mu}$  avec le champ magnétique extérieur  $\vec{B}$  conduit à l'hamiltonien Zeeman électronique :

$$\mathcal{K} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g_J \beta \vec{J} \cdot \vec{B}, \quad (I.3)$$

soit

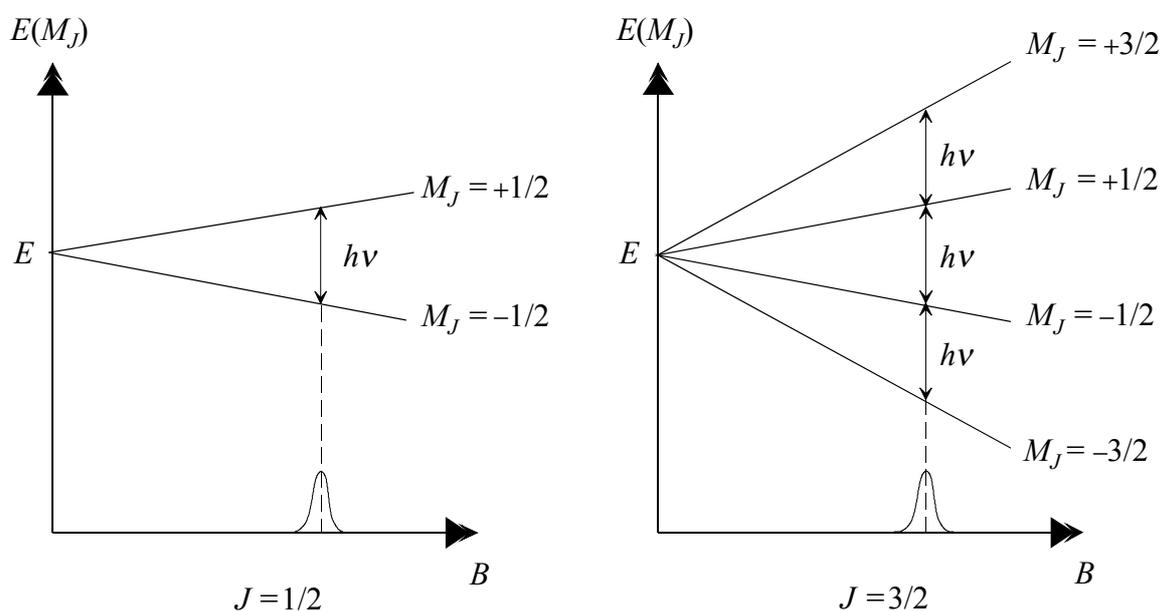
$$\mathcal{K} = g_J \beta B J_z, \quad (I.4)$$

où l'on prend comme axe de quantification l'axe Oz, parallèle à  $\vec{B}$ .

Soient  $M_J = J, \dots, -J$  les valeurs propres de l'opérateur  $J_z$ . Les valeurs de l'énergie Zeeman sont :

$$E(M_J) = g_J \beta B M_J. \quad (I.5)$$

$M_J$  prend donc  $2J+1$  valeurs possibles correspondant aux valeurs propres de l'opérateur  $J_z$ . On a bien une décomposition du niveau fondamental en  $2J+1$  sous-niveaux Zeeman sous l'action de  $\vec{B}$  qui est illustrée par la figure I.1. pour  $J=1/2$  et  $J=3/2$ .



**Figure I.1.** Diagrammes des sous-niveaux Zeeman et des transitions de R.P.E. pour  $J=1/2$  et  $3/2$ .

Pour induire des transitions entre les sous-niveaux Zeeman, on applique une onde hyperfréquence d'énergie  $h\nu$  où  $\nu$  est la fréquence de l'onde. L'écart énergétique entre les sous-niveaux Zeeman est donné par la relation :

$$\Delta E(M_J) = g\beta B \Delta M_J, \quad (I.6)$$

or d'après la règle de sélection, les transitions sont permises uniquement pour  $\Delta M_J = \pm 1$ .

On obtient ainsi la condition de résonance paramagnétique électronique :

$$h\nu = g_J \beta B \quad (I.7)$$

En pratique, les études de R.P.E. se font à fréquence fixe avec un champ magnétique directeur  $\vec{B}$  variant au voisinage du champ de résonance  $\vec{B}_0$ .

## I.2. HAMILTONIEN DE SPIN

Beaucoup d'échantillons paramagnétiques présentent un paramagnétisme électronique de spin seul, soit parce que le moment orbital est identiquement nul, soit parce qu'il est bloqué, ce qui se traduit par le fait que le facteur  $g$  est pratiquement isotrope et proche de celui de l'électron libre, soit 2,00232. Si le moment orbital n'est pas bloqué, l'introduction de la notion de spin effectif  $S$  permet de tenir compte (notamment) de la contribution orbitale. L'hamiltonien de spin d'un centre paramagnétique isolé (qui n'interagit pas avec d'autres centres paramagnétiques) peut se mettre sous la forme [I.1] :

$$\mathcal{H}_s = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{\text{hf}}. \quad (\text{I.8})$$

où

$$\mathcal{H}_z = B \sum_{i=X,Y,Z} l_i \sum_{\substack{k=1 \\ k \text{ impair}}}^{k \leq 2S} \sum_{q=-k}^k B_{ki}^q O_k^q, \quad (\text{I.9})$$

est le terme Zeeman électronique ;  $O_k^q$  sont les opérateurs de Stevens étendus [I.2, I.3], et  $l_i$  les cosinus directeurs du champ magnétique directeur  $B$  dans le repère du laboratoire  $(X,Y,Z)$ , tels que :

$$l_X = \sin \theta \cos \varphi, \quad l_Y = \sin \theta \sin \varphi, \quad l_Z = \cos \theta, \quad (\text{I.10})$$

où  $\theta$  et  $\varphi$  sont respectivement les angles polaire et azimutal. L'importance des termes Zeeman de degré supérieur à un par rapport au spin électronique, a été récemment mise en évidence [I.4].

$$\mathcal{H}_c = \sum_{\substack{k=2 \\ k \text{ pair}}}^{k \leq 2S} \sum_{q=-k}^k B_k^q O_k^q, \quad (\text{I.11})$$

est le terme de champ cristallin, (c'est-à-dire le champ électrostatique créé par les ligands environnants), ou terme de structure fine, qui est non nul pour  $S \geq 1$ .

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = \sum_{i=X,Y,Z} l_i \sum_{\substack{k=1 \\ k \text{ impair}}}^{k \leq 2S} \sum_{q=-k}^k \tilde{B}_{ki}^q O_k^q, \quad (\text{I.12})$$

est le terme de structure hyperfine généralisé.

Les paramètres de l'hamiltonien de spin,  $B_k^q$ ,  $B_{ki}^q$  et  $\tilde{B}_{ki}^q$ , sont supposés ne dépendre que de la structure de l'environnement du centre paramagnétique, et non de la valeur du champ magnétique  $B$ . Ce qui signifie, en fait, que  $B$  doit être suffisamment faible pour que la décomposition entre les niveaux de spin soit beaucoup plus petite que celle entre le multiplet de spin de l'état fondamental et le premier état excité caractérisé par une valeur différente de  $S$ .

L'opérateur  $\mathcal{K}_s$  comprend en principe tous les termes possibles compatibles avec la symétrie du centre paramagnétique et la symétrie des fonctions d'onde obéissant au principe de renversement du temps.

En plus des interactions mentionnées explicitement dans l'équation (I.8), l'hamiltonien de spin peut également comporter le couplage direct entre  $I$  et le vecteur  $B$  (l'interaction Zeeman nucléaire), des termes de plus hauts degrés en  $I$  (en particulier l'interaction nucléaire quadrupolaire, quadratique en  $I$ ) et/ou en  $B$ . Dans les conditions de la R.P.E., de tels termes sont faibles.

En limitant la sommation sur  $k$  à  $k = 1$  dans (I.9),  $\mathcal{K}_z$  se réduit à  $\beta \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$ , d'où :

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{XX} & g_{XY} & g_{XZ} \\ g_{YX} & g_{YY} & g_{YZ} \\ g_{ZX} & g_{ZY} & g_{ZZ} \end{pmatrix} = \frac{1}{\beta} \begin{pmatrix} B_{1X}^1 & B_{1X}^{-1} & B_{1X}^0 \\ B_{1Y}^1 & B_{1Y}^{-1} & B_{1Y}^0 \\ B_{1Z}^1 & B_{1Z}^{-1} & B_{1Z}^0 \end{pmatrix}. \quad (\text{I.13})$$

De même, en limitant la sommation sur  $k$  à  $k = 1$  dans (I.12),  $\mathcal{K}_{\text{hf}}$  se réduit à  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$ , d'où :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{XX} & A_{XY} & A_{XZ} \\ A_{YX} & A_{YY} & A_{YZ} \\ A_{ZX} & A_{ZY} & A_{ZZ} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{B}_{1X}^1 & \tilde{B}_{1Y}^1 & \tilde{B}_{1Z}^1 \\ \tilde{B}_{1X}^{-1} & \tilde{B}_{1Y}^{-1} & \tilde{B}_{1Z}^{-1} \\ \tilde{B}_{1X}^0 & \tilde{B}_{1Y}^0 & \tilde{B}_{1Z}^0 \end{pmatrix}. \quad (\text{I.14})$$

Notons au passage que  $\mathbf{g}$  et  $\mathbf{A}$  ne sont pas de vrais tenseurs contrairement à  $\mathbf{g}^2$  et  $\mathbf{A}^2$  [I.5].

Enfin, en limitant la sommation sur  $k$  à  $k = 2$  dans (I.11),  $\mathcal{K}_c$  se réduit à  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ , d'où :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{XX} & D_{XY} & D_{XZ} \\ D_{YX} & D_{YY} & D_{YZ} \\ D_{ZX} & D_{ZY} & D_{ZZ} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_2^2 - B_2^0 & B_2^{-2} & B_2^1/2 \\ B_2^{-2} & -B_2^2 - B_2^0 & B_2^{-1}/2 \\ B_2^1/2 & B_2^{-1}/2 & 2B_2^0 \end{pmatrix}. \quad (\text{I.15})$$

Le tenseur  $\mathbf{D}$  est ainsi symétrique et de trace nulle. Il est possible de trouver un nouveau système d'axes  $x, y$  et  $z$ , relié au repère du laboratoire  $X, Y$  et  $Z$  par les angles d'Euler  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  (figure I.2) qui diagonalise ce tenseur. Ces axes particuliers sont appelés axes principaux du tenseur  $\mathbf{D}$ .

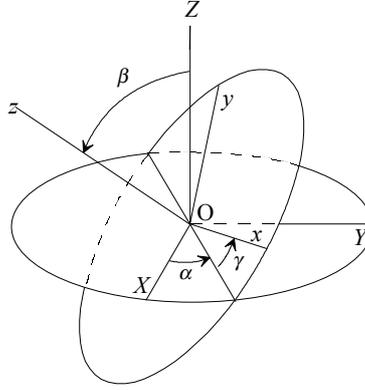
Dans le système des axes principaux, le tenseur  $\mathbf{D}$  s'écrit donc :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{pmatrix}. \quad (\text{I.16})$$

Et comme sa trace est nulle, deux paramètres seulement sont nécessaires pour le définir. Les notations courantes sont les suivantes :

$$\begin{aligned} D &= 3B_2^0 = 3D_z/2 \\ E &= B_2^2 = (D_x - D_y)/2 \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

où  $D$  et  $E$  sont respectivement les paramètres axial et rhombique d'ordre deux.



**Figure I.2.** Angles d'Euler  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  entre le système de coordonnées du laboratoire  $(X, Y, Z)$  et le système des axes principaux  $(x, y, z)$  du tenseur  $\mathbf{D}$ .

Il est habituel de choisir les axes principaux  $x$ ,  $y$  et  $z$  selon l'une des deux conventions suivantes [I.6, I.7] :

$$|D_y| \leq |D_x| \leq |D_z| \quad \text{ou} \quad |D_x| \leq |D_y| \leq |D_z|. \quad (\text{I.18})$$

En définissant le paramètre d'asymétrie par :

$$\lambda = E/D = (D_x - D_y)/3D_z, \quad (\text{I.19})$$

les conditions (I.18) lui imposent le domaine de valeurs :

$$0 \leq |\lambda| \leq 1/3, \quad (\text{I.20})$$

dont les limites inférieure et supérieure de  $|\lambda|$  correspondent respectivement à la symétrie axiale ( $|E| = 0$ ) et au maximum de distorsion orthorhombique ( $|E/D| = 1/3$ ).

A titre indicatif, en symétrie orthorhombique, les paramètres de structure fine d'ordre quatre en  $S$ , soit  $B_4^q$ , des ions  $3d^5 \ ^6S_{5/2}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), sont liés aux paramètres  $a$ ,  $F$ ,  $G$  et  $H$  par les égalités suivantes [I.8] :

$$B_4^0 = \frac{a}{120} + \frac{F}{180}, \quad B_4^2 = \frac{H}{3}, \quad B_4^4 = \frac{a}{24} + 2G, \quad (\text{I.21})$$

où  $a$  et  $F$  sont les paramètres cubique et axial d'ordre quatre du champ cristallin.

Cependant, les paramètres  $G$  et  $H$  peuvent être négligés dans l'hamiltonien de spin [I.8], de sorte que  $a$  et  $F$  sont les seuls paramètres de degré quatre qui pourraient être effectivement pris en compte dans l'hamiltonien [I.9].

L'analyse des spectres expérimentaux de R.P.E. d'un solide ordonné consiste à déterminer les valeurs numériques du plus grand nombre possible de paramètres de l'hamiltonien de spin. Cette procédure, qu'on peut appeler paramétrage du spectre, fournit en principe une description complète d'un centre paramagnétique donné, et par conséquent tous les renseignements qu'on peut obtenir sur la structure locale à partir de la R.P.E. Le paramétrage d'un spectre de R.P.E. nécessite des simulations par ordinateur. Dans le cas d'une poudre (ou d'une matrice non cristalline), la simulation de spectre permet la détermination d'un nombre réduit de paramètres de l'hamiltonien de spin. Il est évident que le meilleur jeu de paramètres de simulation obtenu avec cet hamiltonien de spin ne fournit en général qu'une description approchée du centre paramagnétique. Cependant cette description sera tout à fait satisfaisante à condition que l'hamiltonien de spin contienne les termes principaux de l'hamiltonien de spin généralisé qui décrivent les interactions les plus importantes intervenant dans la forme du spectre de R.P.E..

L'utilisation d'un hamiltonien de spin de symétrie plus basse que la symétrie orthorhombique n'est pas appropriée pour caractériser le spectre d'une poudre. Si nous envisageons le cas d'un environnement octaédrique qui subit des distorsions orthorhombiques, les compilations de Kuska et Rogers [I.10], et d'Al'tshuler et Kozyrev [I.11], montrent que dans un telle symétrie, on a toujours  $|D| > |E| \gg |a|$  et  $|F|$ , c'est pourquoi il est légitime de négliger  $|a|$  et  $|F|$  devant  $|D|$  et  $|E|$ . Il suffit de se limiter à un hamiltonien de spin simplifié dans lequel le terme d'interaction de structure fine est limité aux termes quadratiques en  $S$ , soit :

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 = D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (\text{I.22})$$

Par ailleurs, les termes linéaires en  $B$  ou en  $I$ , et contenant des puissances de  $S$  supérieures à un, sont très faibles dans la plupart des cas [I.12], aussi est-il légitime de les négliger.

### I.3. ETUDE DE R.P.E. DE L'ION $\text{Cu}^{2+}$ ( $S = 1/2$ , $I = 3/2$ )

Pour  $S = 1/2$ , et  $I \neq 0$ , l'hamiltonien de spin ne comprend que le terme Zeeman et celui de structure hyperfine :

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}, \quad (\text{I.23})$$

où on suppose que  $\mathbf{A}$  est un tenseur symétrique qui possède les mêmes axes principaux  $(x, y, z)$  que le tenseur  $\mathbf{g}$ .

Les niveaux d'énergie peuvent être obtenus par la méthode des perturbations, si le terme Zeeman électronique  $\beta\mathbf{B}\cdot\mathbf{g}\cdot\mathbf{S}$  est prépondérant.

L'hamiltonien Zeeman électronique s'écrit dans le repère des axes principaux :

$$\mathcal{H}_z = \beta B(l_x g_x S_x + l_y g_y S_y + l_z g_z S_z). \quad (\text{I.24})$$

où  $B$  est l'amplitude du champ et  $l_x$ ,  $l_y$  et  $l_z$  sont les cosinus directeurs.

La méthode la plus simple de diagonalisation de cet hamiltonien consiste à le récrire sous la forme [I.13] :

$$\mathcal{H}_z = g\beta B(l'_x S_x + l'_y S_y + l'_z S_z), \quad (\text{I.25})$$

où,

$$gl'_x = g_x l_x, \quad gl'_y = g_y l_y, \quad gl'_z = g_z l_z. \quad (\text{I.26})$$

Si nous faisons en sorte que  $l'^2_x + l'^2_y + l'^2_z = 1$ , l'hamiltonien Zeeman devient identique à celui d'un ion de facteur  $g$ , soumis à un champ  $B$  de cosinus directeurs  $(l'_x, l'_y, l'_z)$ . En prenant un nouveau système d'axes  $(x_e, y_e, z_e)$  dans lequel  $z_e$  est parallèle à  $B$ , et en appelant  $S_{x_e}$ ,  $S_{y_e}$  et  $S_{z_e}$  les composantes de  $\mathbf{S}$  selon les nouveaux axes, il se réduit à :

$$\mathcal{H}_z = g\beta B S_{z_e}, \quad (\text{I.27})$$

où, du fait de la normalisation des cosinus directeurs,

$$g^2 = l^2_x g^2_x + l^2_y g^2_y + l^2_z g^2_z. \quad (\text{I.28})$$

Les niveaux d'énergie sont alors ceux donnés précédemment (I.5) et la condition de résonance est donnée par l'équation (I.7).

En exprimant  $\mathbf{S}$  dans  $(x_e, y_e, z_e)$ , le produit  $\mathbf{S}\cdot\mathbf{A}\cdot\mathbf{I}$  génère des termes faisant intervenir tous les produits des composantes de  $\mathbf{S}$  et  $\mathbf{I}$ . Les termes contenant  $S_{x_e}$  et  $S_{y_e}$  sont non-diagonaux et connectent des niveaux séparés par l'énergie Zeeman électronique. Ils peuvent donc être traités par un calcul de perturbations au second ordre.

Le terme en  $S_{z_e}$  est [I.14] :

$$S_{z_e} (l_x g_x A_x I_x + l_y g_y A_y I_y + l_z g_z A_z I_z) / g. \quad (\text{I.29})$$

On peut, moyennant une normalisation convenable, considérer que les coefficients de  $I_x$ ,  $I_y$  et  $I_z$  constituent un ensemble de cosinus directeurs. Cette normalisation implique que :

$$g^2 A^2 = l_x^2 g_x^2 A_x^2 + l_y^2 g_y^2 A_y^2 + l_z^2 g_z^2 A_z^2. \quad (\text{I.30})$$

Si maintenant, on choisit pour  $I$  un nouveau système d'axes  $(x_n, y_n, z_n)$  où  $z_n$  a pour cosinus directeurs  $(l_x g_x A_x / gA, l_y g_y A_y / gA, l_z g_z A_z / gA)$ , le terme hyperfin du premier ordre donné par l'équation (I.29) se réduit à :

$$AS_{z_c} I_{z_n}. \quad (\text{I.31})$$

Finalement, l'hamiltonien de spin s'écrit :

$$\mathcal{H} = g\beta BS_{z_c} + AS_{z_c} I_{z_n}, \quad (\text{I.32})$$

avec :

$$g = \sqrt{l_x^2 g_x^2 + l_y^2 g_y^2 + l_z^2 g_z^2}, \quad (\text{I.33})$$

et,

$$A = \sqrt{l_x^2 g_x^2 A_x^2 + l_y^2 g_y^2 A_y^2 + l_z^2 g_z^2 A_z^2} / g. \quad (\text{I.34})$$

Les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E(M_S, M_I) = g\beta BM_S + AM_S M_I, \quad (\text{I.35})$$

où  $M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S+1, -S$ , (soit  $2S+1$  valeurs) sont les valeurs propres de l'opérateur  $S_{z_c}$ , et  $M_I = I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I$ , soit  $2I+1$  valeurs, celles de  $I_{z_n}$ .

Les règles de sélection étant :

$$\Delta M_S = \pm 1, \Delta M_I = 0, \quad (\text{I.36})$$

les transitions électroniques correspondent aux différences d'énergie,

$$E(M_S, M_I) - E(M_S - 1, M_I) = g\beta B + AM_I, \quad (\text{I.37})$$

d'où la condition de résonance :

$$h\nu = g\beta B + AM_I. \quad (\text{I.38})$$

Les champs magnétiques correspondant aux raies hyperfines sont :

$$B = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{AM_I}{g\beta}. \quad (\text{I.39})$$

Il y a donc  $2I + 1$  transitions hyperfines également espacées de  $A/g\beta$  sur l'échelle du champ magnétique.

L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  possède un spin électronique  $S = 1/2$  et un spin nucléaire  $I = 3/2$ . Cet ion a été utilisé par comme sonde paramagnétique pour l'étude de la transition de spin de  $\text{Fe}^{2+}$  dans des complexes octaédriques.

$\text{Cu}^{2+}$  est un ion de transition appartenant au groupe du fer, de configuration électronique  $3d^9$  et de terme fondamental  ${}^2D_{5/2}$ . En remarquant qu'il lui manque un électron pour que sa couche  $d$  soit pleine, nous pouvons décrire son comportement comme celui d'un *trou* de charge positive.

Ce cation placé au centre d'un octaèdre, dont les sommets repérés par les directions  $x, y$  et  $z$  sont constitués par les ligands négatifs, a pour état fondamental  $t_{2g}^6 e_g^3$ . Contrairement aux orbitales  $t_{2g}$ , les orbitales  $e_g$  sont dissymétriques car elles ne sont ni vides, ni moitié pleines, ni remplies. L'éloignement des ligands le long des axes  $x, y$  ou  $z$  diminue l'énergie de ces orbitales. Dans le cas de  $\text{Cu}^{2+}$ , l'unique trou occupe typiquement l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ . L'octaèdre est donc déformé avec l'apparition de quatre liaisons courtes dans le plan  $xy$  et deux liaisons longues suivant l'axe  $z$ . Il y a alors une diminution de la symétrie qui devient axiale suivant  $z$ . C'est la distorsion *Jahn-Teller*.

Dans un champ cristallin de symétrie axiale, l'hamiltonien de spin s'écrit :

$$\mathcal{H} = \beta[g_{\perp}(B_x S_x + B_y S_y) + g_{//} B_z S_z] + A_{\perp}(S_x I_x + S_y I_y) + A_{//} S_z I_z, \quad (\text{I.40})$$

avec [I.15],

$$\begin{cases} g_x = g_y = g_{\perp} \approx 2 - 2\lambda/E_z, \\ g_z = g_{//} \approx 2 - 8\lambda/E_x, \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} A_x = A_y = A_{\perp} \approx P[-\kappa + \frac{2}{7} + \frac{11}{14}(g_{\perp} - 2)], \\ A_z = A_{//} \approx P[-\kappa - \frac{4}{7} + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2) + g_{//} - 2], \end{cases} \quad (\text{I.41})$$

où  $P = 2\beta g_n \beta_n \langle r^{-3} \rangle_{3d}$ ,  $\kappa P = -\frac{8}{3}\pi g_e g_n \beta \beta_n |\Psi(0)|^2$ ,  $\beta_n$  est le magnéton nucléaire,  $g_n$  le facteur  $g$  nucléaire,  $r$  la distance électron-noyau de l'ion  $3d$ ,  $g_e$  le facteur  $g$  électronique,  $|\Psi(0)|^2$  la probabilité de présence de l'électron sur le noyau,  $\lambda$  la constante de couplage spin-orbite ; les quantités  $E_x$  et  $E_z$  sont définies sur la figure I.3.

Les niveaux d'énergie au premier ordre des perturbations sont donnés par (I.35) avec :

$$g = \sqrt{g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta} \quad \text{et} \quad A = \sqrt{A_{//}^2 g_{//}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta} / g. \quad (\text{I.42})$$

La structure hyperfine de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  comporte donc  $2I + 1 = 4$  raies (figure I.4).

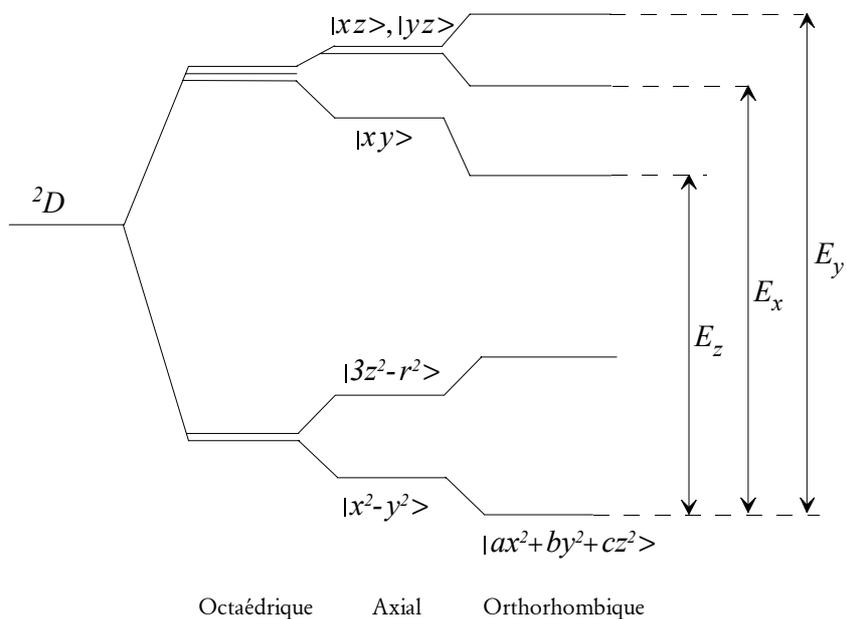


Figure I.3. Diagramme d'énergie de l'unique trou de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  en champ cristallin octaédrique, axial ou orthorhombique [I.16].

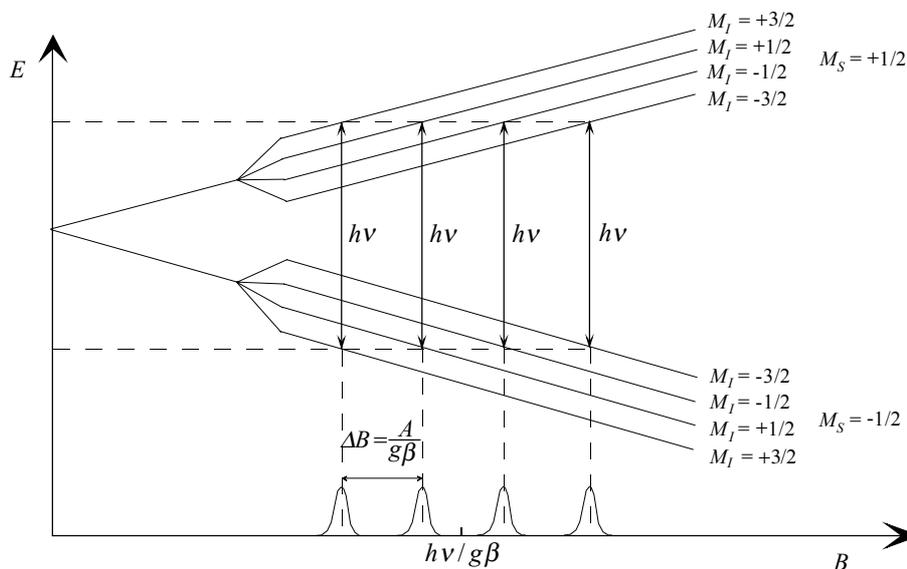


Figure I.4. Structure hyperfine de R.P.E. pour l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S=1/2$  et  $I=3/2$ ).

#### I.4. ETUDE DE R.P.E. DE L'ION $\text{Mn}^{2+}$ ( $S = 5/2$ , $I = 5/2$ )

Pour décrire les résultats expérimentaux de R.P.E. de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  dans des composés polycristallins, nous utiliserons l'hamiltonien de spin réduit suivant :

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}. \quad (\text{I.43})$$

Puisqu'on admet que la symétrie du centre paramagnétique n'est pas plus basse que la symétrie orthorhombique, les matrices  $\mathbf{g}$  et  $\mathbf{A}$  peuvent être diagonalisées dans le système des axes principaux du tenseur  $\mathbf{D}$  :

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_x & 0 & 0 \\ 0 & A_y & 0 \\ 0 & 0 & A_z \end{pmatrix}. \quad (\text{I.44})$$

La forme développée de (I.43) dans le repère des axes principaux  $x, y$  et  $z$  est donnée par :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \beta (g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z) \\ &+ D \left[ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E (S_x^2 - S_y^2) \\ &+ A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z. \end{aligned} \quad (\text{I.45})$$

Elle contient huit paramètres  $g_x, g_y, g_z, D, E, A_x, A_y$  et  $A_z$ .

Nous ne traiterons ici que le cas où le terme Zeeman est *beaucoup plus grand* que celui de structure fine. En prenant le système d'axes  $(x_e, y_e, z_e)$  dans lequel celui-là est diagonal, le terme quadrupolaire  $D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2$  se transforme en une somme de tous les termes quadratiques selon les composantes du spin. Grâce à la relation  $D_x + D_y + D_z = 0$ , le terme diagonal devient [I.17] :

$$D' \left[ S_{z_e}^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right], \quad (\text{I.46})$$

où :

$$D' = \frac{3}{2} (l_x^2 g_x^2 D_x + l_y^2 g_y^2 D_y + l_z^2 g_z^2 D_z) / g^2, \quad (\text{I.47})$$

et  $g^2$  est donné par (I.28).

D'après la théorie des perturbations au premier ordre et en ne tenant compte que de la contribution de la structure fine, les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E(M_S) = g\beta BM_S + D' \left[ M_S^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right], \quad (\text{I.48})$$

de sorte que les transitions permises correspondent aux différences d'énergie suivantes :

$$E(M_S) - E(M_S - 1) = g\beta B + D'(2M_S - 1). \quad (\text{I.49})$$

La condition de résonance s'écrit alors :

$$h\nu = g\beta B + D'(2M_S - 1), \quad (\text{I.50})$$

et les champs magnétiques correspondant aux raies de structure fine sont donnés par :

$$B = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{D'}{g\beta}(2M_S - 1). \quad (\text{I.51})$$

On obtient donc  $2S$  raies également espacées de  $2|D'|/g\beta$ .

En tenant compte des expressions (I.32) et (I.46), on a :

$$\mathcal{H} = g\beta BS_{z_e} + D' \left[ S_{z_e}^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + AS_{z_e}I_{z_n}. \quad (\text{I.52})$$

où  $g, A$  et  $D'$  sont définis respectivement en (I.33), (I.34) et (I.47).

Les niveaux d'énergie au premier ordre des perturbations sont donnés par :

$$E(M_S, M_I) = g\beta BM_S + D' \left[ M_S^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + AM_S M_I. \quad (\text{I.53})$$

La présence simultanée des termes de structure fine et hyperfine lève l'interdiction sur la variation du nombre quantique  $M_I$  lors des transitions entre les sous-niveaux Zeeman électroniques [I.18-I.20]. Ces transitions correspondent donc aux différences d'énergie :

$$E(M_S, M_I) - E(M_S - 1, M_I + \Delta M_I) = g\beta B + D'(2M_S - 1) + A[M_I + \Delta M_I(1 - M_S)], \quad (\text{I.54})$$

avec  $|M_I + \Delta M_I| \leq I$ .

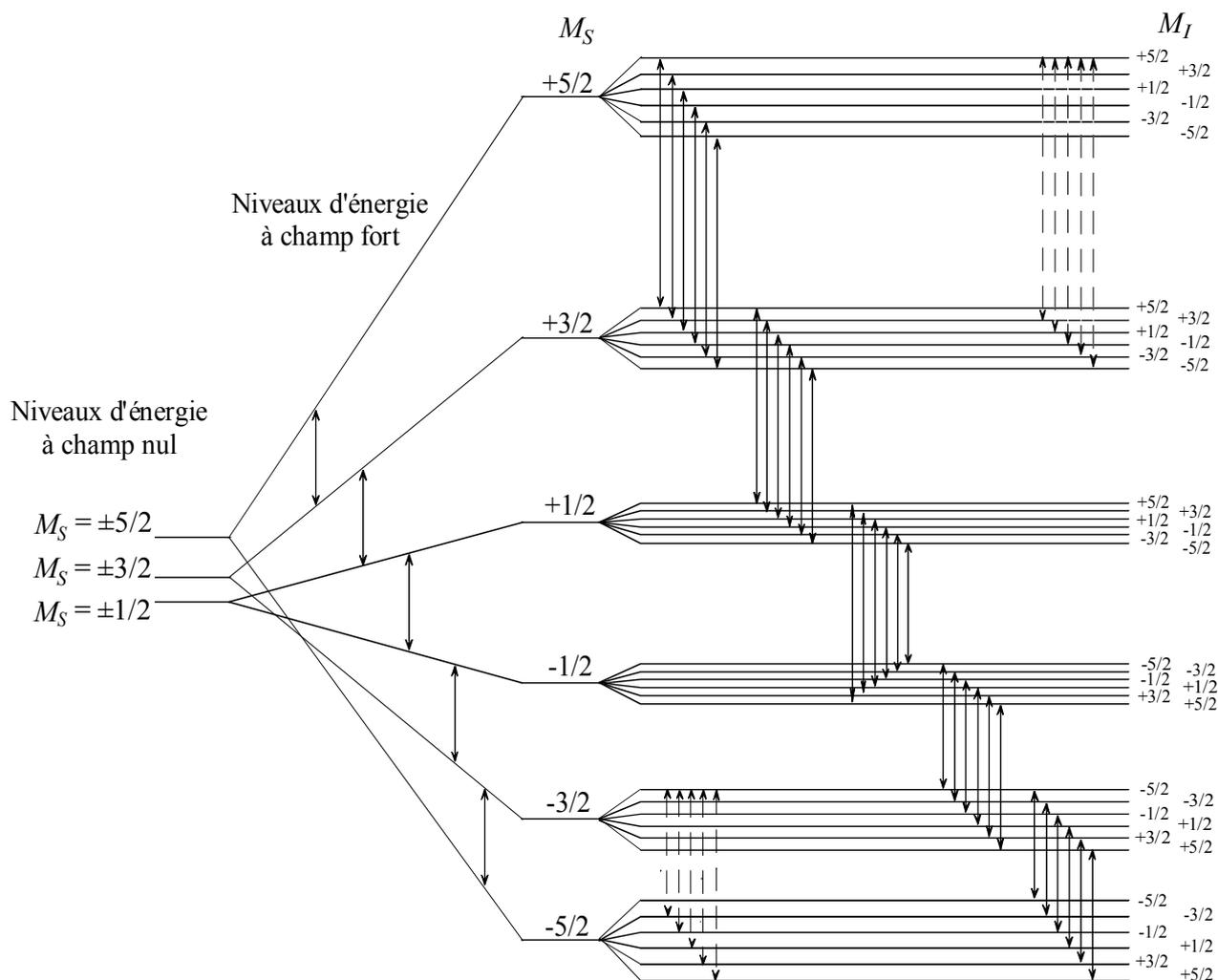
La condition de résonance s'écrit alors :

$$h\nu = g\beta B + D'(2M_S - 1) + A[M_I + \Delta M_I(1 - M_S)], \quad (\text{I.55})$$

de sorte que le champ magnétique  $B$  correspondant est :

$$B = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{D'}{g\beta}(2M_S - 1) + \frac{A}{g\beta}[M_I + \Delta M_I(1 - M_S)]. \quad (\text{I.56})$$

Au total, on obtient  $2S$  groupes composés chacun  $2I + 1$  raies hyperfines "permises" ( $\Delta M_I = 0$ ) et  $2I(2I + 1)$  raies hyperfines "interdites".



**Figure I.5.** Niveaux d'énergie et transitions de structures fine et hyperfine de R.P.E. pour l'ion  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$ ). Les trente transitions "permises" sont représentées par des doubles-flèches pleines (d'après la réf. [I.21]). Pour ne pas alourdir la figure, on n'a pas représenté les 150 transitions "interdites" (en tirets), mais seulement celles issues des sous-niveaux  $(5/2, 5/2)$  et  $(-3/2, -5/2)$ .

Nous allons considérer le phénomène de résonance sur un système à six niveaux électroniques avec un spin électronique  $S = 5/2$  et un spin nucléaire  $I = 5/2$ . L'ion  $Mn^{2+}$  représentatif d'un tel système, tout comme l'ion  $Cu^{2+}$ , sera utilisé par la suite comme sonde paramagnétique pour l'étude de la transition de spin de  $Fe^{2+}$  dans des complexes octaédriques.  $Mn^{2+}$  est un ion de transition appartenant au groupe du fer, de configuration électronique  $3d^5$  et de terme fondamental  ${}^6S_{5/2}$ . En environnement octaédrique, la configuration de l'ion dans son

état de spin fort est  $t_{2g}^3 e_g^2$ . Puisque les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  sont à moitié pleines, elles sont symétriques, ce qui conduit à un octaèdre régulier.

Le spectre de R.P.E. de cet ion comporte  $2S = 5$  groupes de  $2I + 1 = 6$  raies "permises" et de  $2I(2I + 1) = 30$  raies "interdites" de structure hyperfine, soit en tout cent quatre-vingts raies de R.P.E. (figure I.5). La plupart des auteurs n'ont observé que les transitions  $|\Delta M_I| = 0, 1, 2$ . Cependant, Lupei *et al.* [I.20] ont observé des transitions interdites jusqu'à  $|\Delta M_I| = 5$  dans le composant central de la structure fine.

Notons que dans les complexes ferreux, il y a toujours une faible proportion d'ions  $Fe^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) qui subsiste à l'état de traces, aussi il peut être utile d'étudier les spectres de R.P.E. qui découlent de leur présence.

Le cas le plus intéressant à considérer est celui du *champ cristallin fort de symétrie quasi-orthorhombique* très supérieur au terme Zeeman :  $|D| \approx 3|E| \gg \beta g B$ . Il a été traité par Nicklin *et al.* [I.22], et développé ultérieurement par Kliava [I.23].

## I.5. FORME ET LARGEUR DE RAIE

La forme de raie est notée  $g(B - B_0)$ , où  $B$  est le champ magnétique appliqué et  $B_0$  le champ de résonance.  $g(B - B_0)$  est maximale à  $B = B_0$ , et elle est habituellement symétrique par rapport à  $B_0$ . Dans de nombreux cas, elle est proche d'une lorentzienne ou d'une gaussienne, selon que le mécanisme d'élargissement est *dynamique* (relaxation) ou *statique* (désordre).

Les mécanismes dynamiques introduisent un élargissement *homogène*, décrit par une forme lorentzienne (normalisée) :

$$g_L(B - B_0) = \frac{1}{\pi \Delta B_{1/2}} \left[ 1 + \left( \frac{B - B_0}{\Delta B_{1/2}} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (I.57)$$

dont la demi-largeur à mi-hauteur  $\Delta B_{1/2}$  est reliée à un temps de relaxation  $\tau$  par la relation :

$$\Delta B_{1/2} = \hbar / (g \beta \tau). \quad (I.58)$$

Les mécanismes statiques introduisent un élargissement *inhomogène* (enveloppe d'un ensemble de raies décalées l'une par rapport à l'autre), décrit par une forme gaussienne (normalisée) :

$$g_G(B - B_0) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \Delta B_{1/2}} \exp \left[ - \ln 2 \left( \frac{B - B_0}{\Delta B_{1/2}} \right)^2 \right]. \quad (\text{I.59})$$

Les deux mécanismes principaux de relaxation sont :

- la relaxation *spin-réseau*, déterminée par l'interaction des spins avec les vibrations thermiques des atomes de la matrice qui contient le système des spins. Elle est caractérisée par un temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ , qui décroît très rapidement quand la température augmente,
- la relaxation *spin-spin*, déterminée par l'interaction magnétique (dipôle-dipôle) et/ou électrostatique (échange) entre les spins. Elle est caractérisée par un temps de relaxation spin-spin  $T_2$ . Ce mécanisme peut être pratiquement éliminé en utilisant des échantillons dilués, c'est-à-dire en diminuant la concentration en ions paramagnétiques.

L'interaction entre les spins électroniques et les vibrations des atomes de la matrice passe par l'intermédiaire du couplage spin-orbite dont l'opérateur est donné par :

$$\mathcal{K}_{\text{so}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (\text{I.60})$$

On peut dire que les temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  seront longs ou courts selon que le couplage spin-orbite sera faible ou fort. D'après le tableau I.1, nous allons voir que ceci dépend de la dégénérescence orbitale du terme de l'ion paramagnétique considéré.

**Tableau I.1.** Corrélation des temps de relaxation spin-réseau avec la dégénérescence orbitale pour les ions  $3d$  dans des complexes octaédriques (d'après la réf. [I.24]).

Configu- ration	Ion paramagnétique	Terme (de spin fort)	Dégénérescence orbitale	Temps de relaxation $T_1$
$3d^5$	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$	${}^6A_{1g}$	1	long
$3d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	${}^5T_{2g}$	3	court
$3d^9$	$\text{Cu}^{2+}$	${}^2E_g$	2	long

A température ambiante,  $T_1$  est si court pour certains ions tels que  $\text{Fe}^{2+}$  à spin fort, que la largeur de raie correspondante dépasse largement le champ de résonance, rendant la R.P.E. inobservable. En abaissant la température, on peut allonger sensiblement  $T_1$ , donc réduire

l'élargissement correspondant, pour rendre la R.P.E. observable, mais dans le cadre du présent travail, cela ne servirait à rien, car à basse température, l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est dans son état de spin faible diamagnétique  $S = 0$ .

Ces deux raisons interdisent toute détection directe par R.P.E. de la transition thermo-induite de  $\text{Fe}^{2+}$ . A l'inverse, d'autres ions ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) ont des  $T_1$  relativement longs à température ambiante (et *a fortiori* à des températures plus basses), de sorte que pour ces ions, l'interaction spin-réseau constitue une cause relativement mineure d'élargissement. D'où l'idée d'une *détection indirecte* de la transition de spin de  $\text{Fe}^{2+}$  dans des complexes à base de triazole (chap. 2) et dans les composés mononucléaires (chaps. 3, 4 et 5), par étude de la R.P.E. d'autres ions paramagnétiques volontairement introduits par dopage ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ). Dans ces conditions, la source principale d'élargissement des raies des sondes paramagnétiques est l'interaction spin-spin éventuellement modulée par la relaxation spin-réseau des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

## REFERENCES

- [I.1] A.B. Roitsin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **104** (1981) 11.
- [I.2] S.A. Al'tshuler and B.M. Kozyrev, *Electron paramagnetic resonance in compounds of transition elements* (John Wiley & Sons, New-York) 1974, pp. 512-513.
- [I.3] C. Rudowicz, *Magn. Reson. Rev* **13** (1987) 1.
- [I.4] R.F.C. Claridge, W.C. Tennant and D.G. McGavin, *J. Phys. Chem. Solids* **58** (1997) 813.
- [I.5] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford) 1970, pp. 650-653.
- [I.6] C.P. Poole, H.A. Farach and W.K. Jackson, *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 2220.
- [I.7] P.L. Hall, B.R. Angel and J.P.E. Jones, *J. Magn. Reson.* **15** (1974) 64.
- [I.8] R.M. Golding, M. Kestigian and C.W. Tennant, *J. Phys. C: Solid. State Phys.* **11** (1978) 5041.
- [I.9] G.E. Pake and T.L. Estle, *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading) 1973, pp. 92-103.
- [I.10] H.A. Kuska and Max T. Rogers, dans : *Radical Ions* (Eds.: E.T. Kaiser and L. Kevan, Interscience-Wiley, New-York) 1968, p. 579.
- [I.11] S.A. Al'tshuler and B.M. Kozyrev, *Electron paramagnetic resonance in compounds of transition elements* (John Wiley & Sons, New-York) 1974, pp. 317-342.
- [I.12] D.G. McGavin, W.C. Tennant and J.A. Weil, *J. Magn. Reson.* **87** (1990) 92.
- [I.13] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford) 1970, pp. 133-136.
- [I.14] A. Abragam and B. Bleaney, *ibid*, pp. 167-169.
- [I.15] J.R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance* (Clarendon Press, Oxford) 1990, p. 30.
- [I.16] J.R. Pilbrow, *ibid*, p. 27.
- [I.17] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford) 1970, pp. 156-157.
- [I.18] B. Bleaney and R.S. Rubins, *Proc. Phys. Soc.* **77** (1961) 103.

- [I.19] G.L. Bil, *Sov Phys. Solid State* **5** (1964) 1628.
- [I.20] V. Lupei and A. Lupei, *Phys. Rev* **B6** (1972) 4125.
- [I.21] H.M. Assenheim, *Introduction to Electron Spin Resonance* (Hilger & Watts Ltd, London) 1966, p. 131.
- [I.22] R.C. Nicklin, C.P. Poole, Jr. and H.A. Farach, *J. Chem. Phys.* **53** (1973) 2579.
- [I.23] J. Kliava, *Spectroscopie de R.P.E. des solides désordonnés (en russe)* (Zinàtne, Riga) 1988, pp. 116-119.
- [I.24] R.J. Myers, *Molecular Magnetism and Magnetic Resonance Spectroscopy*, (Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New-Jersey) 1973, pp. 193-195.

## ANNEXE II : SIMULATIONS DES SPECTRES DE $Mn^{2+}$

Comme nous l'avons vu dans §3.3., une approche cohérente par perturbation, la méthode de Bir, peut être appliquée dans le cas de  $Mn^{2+}$ . Elle permet de calculer à la fois les champs de résonance ( $B_r$ ) et les intensités  $I$  pour les différentes transitions de R.P.E.

Le programme de simulation nous fournit tout d'abord un histogramme du spectre d'absorption. Ensuite une convolution de cet histogramme, avec une dérivée gaussienne ou lorentzienne est réalisée. Cette procédure a pour but de transformer la courbe d'absorption en une dérivée d'absorption pour être comparée au spectre expérimental, de lisser le "bruit" du spectre calculé et d'introduire l'élargissement dû aux distributions des paramètres de l'hamiltonien de spin.

Le principe du programme de simulation des spectres de  $Mn^{2+}$  que nous avons utilisé est représenté sur la figure II.1.

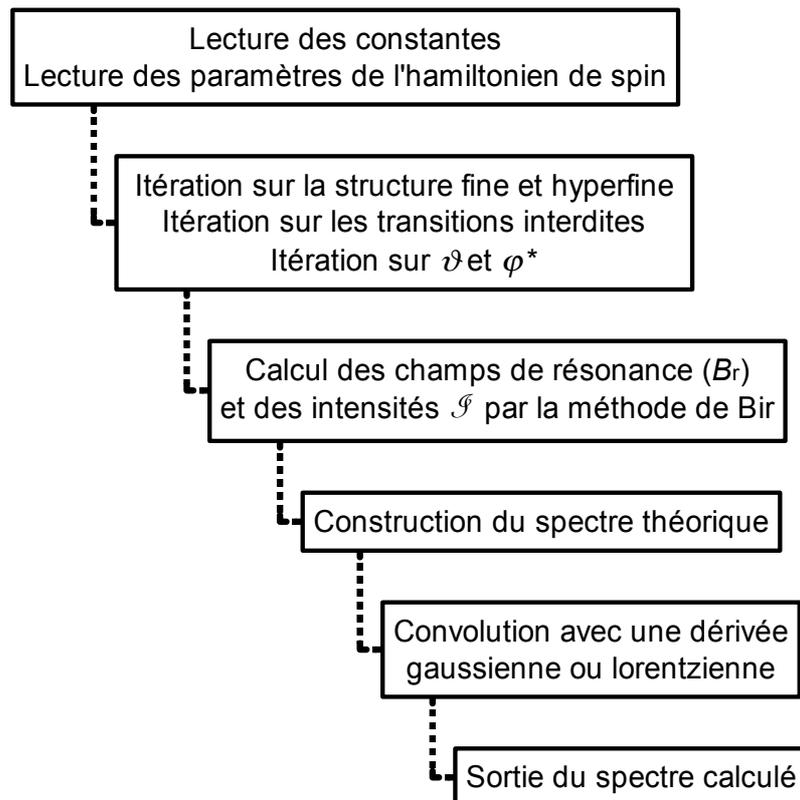


Figure II.1. Organigramme du programme de simulation des spectres de  $Mn^{2+}$ .

\* $\vartheta$  et  $\varphi$  sont, respectivement, les angles polaire et azimutal du vecteur  $B$  suivant les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  de l'hamiltonien de spin (équation (3.2)).

## PROGRAMME DE SIMULATION EN FORTRAN 77

```

c *****
c ***** programme Mn2+ : toutes transitions + convolution *****
c *****
c
c dimension sa(270),sda(270),sa2(270)
c dimension ca(270),cda(270),ca2(270),sda2(270),cax(270)
c dimension uds(5000),udB(5000),gss(1000)
c parameter (linp=1)
c parameter (len=2)
c
c PRINT 100
100 FORMAT(3x,
* '-----'
* /3x,'Mn2+ : toutes transitions - sans itération'
* /3x,'Paramètres (fichier "Param.doc") :'/3x,
* '-----')
c
c open (1, file='Param.doc')
c read (1,*, end=900) freq,Binf,Bsup,Bpas
c read (1,*, end=900) nang,nDE
c read (1,*, end=900) g,dg,a,da,rhoga
c read (1,*, end=900) D0,dD,E0,dE,rhode
c read (1,*, end=900) dB0,lorgaus,prec
c close (1)
c
c print 101,freq,Binf,Bsup,Bpas
101 format (3x,'Fréquence=',f8.1,'MHz; Bmin=',f6.0,
* ' ; Bmax=',f6.0,' ; pas=',f3.0,' G'/3x,
* '-----')
c
c print 102,nang,nDE
102 format (3x,'Nombre d"orientations',I4,'**2; valeurs de D, E:'
* ',I4,/3x,
* '-----')
c
c if (nang.gt.270) GO TO 910
c
c print 103,g,dg,A,dA,rhoga
103 format (3x,'g0=',f7.4,' ; dg=',f6.4,' ; A0=',f6.1,' ; dA=',f6.2,
* ' (10-4 cm-1); rho=',f4.1,/3x,
* '-----')
c
c print 104,D0,dD,E0,dE,rhode
104 format (3x,'D0=',f6.1,' ; dD=',f6.1,' ; E0=',f6.1,' ; dE=',f6.1,
* ' (10-4 cm-1); rho=',f4.1,/3x,
* '-----')
c
c if (lorgaus.eq.0) print 105,dB0,prec
105 format (3x,'Largeur isotrope: dB0=',f5.1,
* ' - LORENTZIENNE tronquée ... :',f4.1,' %'/3x,
* '-----')
c
c if (lorgaus.eq.1) print 106,dB0,prec
106 format (3x,'Largeur isotrope: dB0=',f5.1,
* ' - GAUSSIENNE tronquée ... :',f4.1,' %'/3x,
* '-----')
c
c if (lorgaus.eq.'e') GO TO 9999

```

```

c
print 107
107 format (15x, 'Calcule le spectre, patientez, s.v.p...'/)
c
c ***** détermination de la durée *****
c
call gettim(IT1,IT2,IT3,IT4)
c
c ***** calcul des gaussiennes *****
c
DO 10 l=1,1001
  rapgss=(float(l)-1.)/100.
  gss(l)=exp(-rapgss*rapgss/2.)
10 CONTINUE
c
B0=0.714484*freq/g
B02=B0*B0
dB02=dB0*dB0
g2=g*g
dg2=dg*dg
c
c ***** Conversion 10-4 cm-1 - Gauss *****
c
A=A*2.141970/g
dA=dA*2.141970/g
D0=D0*2.141970/g
dD=dD*2.141970/g
E0=E0*2.141970/g
dE=dE*2.141970/g
A2=A*A
A3=A2*A
rhode=2.*rhode
ninf=int(Binf/Bpas)
nsup=int(Bsup/Bpas)
nrB=1.+nsup-ninf
c
if(nrB.gt.5000) GO TO 920
c
DO 20 i=1,nrB
  uds(i)=0
20 CONTINUE
c
flang=float(nang)
pang=1.570796/(flang-1.)
ang=-pang
c
DO 30 j=1,nang
  ang=ang+pang
  sa(j)=sin(ang)
  ca(j)=cos(ang)
  sa2(j)=sa(j)*sa(j)
  sda(j)=2.*sa(j)*ca(j)
  ca2(j)=ca(j)*ca(j)
  cda(j)=ca2(j)-sa2(j)
  sda2(j)=sda(j)*sda(j)
  cax(j)=1.5*ca2(j)-0.5
30 CONTINUE
c
c ***** Précision de troncature *****
c
prec=prec/100.
precde=1.4142135*sqrt(-alog(prec))
if (lorgaus.eq.1) preclw=1.25*precde
if (lorgaus.eq.0) preclw=sqrt(1./prec-1.)

```

```

c
c ***** STRUCTURE FINE (S=5/2) *****
c
c jfi=6
c
DO 40 ifi=1,5
  fm=(jfi-ifi)/2.
  fm1=fm-1.
  jfi=jfi-1
  ff=2.*fm-1.
  ff2=ff*ff
  fff=fm*fm1
  fff1=12.*fff-13.
  fff2=12.*fff-29.
  fff3=ff*(8.*fff-26.)
  fff4=2.*ff*(4.*fff-26.)
  fff5=3.*ff*(20.*fff-55.)
  ffr=fff-7.75
  ffl=0.75*ff2
  Wel0=8.75-fm*fm1
  pw=1.+2.916667/fff
c
c ***** STRUCTURE HF (I=5/2) *****
c
c jhf=6
c
DO 40 ihf=1,6
  a2m=jhf-ihf
  am=a2m/2.
  am3=am*am*am
  jhf=jhf-1
c
c ***** TRANSITIONS INTERDITES (del=0,1,...5) *****
c
DO 40 ide=1,6
  idel=ihf-ide
c
c ***** Sélection des transitions *****
c
108 print 108, fm, am, idel
c format ('+'15x, 'M=', f4.1, '; m=', f4.1, '; del=', i3)
c
del=idel
a2d=a2m+del
a2d2=a2d*a2d
ad=am+del
ad3=ad*ad*ad
adm3=(ad3+am3)/4.
e1a=a2d*A/2.
dd2=(17.-del)*(17.-del)-324.
e2a=(a2d2+dd2)*A2/8.
e3a=(adm3-a2d*(65.+134.*del)/16.)*A3
e01=8.*a2d*A
e02=4.*a2d*(1.+del)*A2
e0m1=(am-del*fm1)*A
e0m2=(a2d2+ff2*del-2.*ff*(1.+del)*a2d+dd2)*a2/8.
Bi0M=B0
B0mM=B0-e0m1+e0m2/Bi0M
Bi0=B0
Bi02=B02
Bm=B0-e1a+e2a/Bi0-e3a/Bi02
B0m=Bm
c
c ***** LARGEUR DE RAIE due à dg & dA *****

```

```

c
dB2ag=dB02 + B02*dg2/g2 + a2d*B0*dg/g*da*rhoga + a2d*a2d*da*da/4.
c
      d=D0
      e=E0
      e2=e*e
c
***** Boucles sur phi & theta *****
c
      DO 41 ip=1,nang
      dph=d-e*cda(ip)
      ephs=e*sda(ip)
      ephc=e*cda(ip)
      deph=1.5*ff*dE*cda(ip)
c
      DO 42 it=1,nang
c
***** CHAMPS DE RESONANCE *****
c
      alr=dph*sda(it)/2.
      alr2=alr*alr
      ali=ephs*sa(it)
      ali2=ali*ali
      al2=alr2+ali2
      al4=alr2*alr2+ali2*ali2
      rhr=(d*sa2(it) + ephc*(1. + ca2(it)))/4.
      rhr2=rhr*rhr
      rhi=ephs*ca(it)/2.
      rhi2=rhi*rhi
      rh2=rhr2+rhi2
      rel2rh=(alr2-ali2)*rhr+2.*alr*ali*rhi
      sig=d*cax(it) + 1.5*ephc*sa2(it)
c
***** LARGEUR DE RAIE due à dD & dE *****
c
      dDth=ff*dD*cax(it)
      dDth2=dDth*dDth
      dEth=deph*sa2(it)
      dEth2=dEth*dEth
      dB2de=dDth2 + dEth2 + rhode*dDth*dEth
      dB2=dB2ag + dB2de
      dB=sqrt(dB2)
      if (dB.lt.Bpas) dB=Bpas
c
      if (lorgaus) 444,444,445
444      dB=dB*1.7320508
      ddB2=0.6366198/dB/dB
      GO TO 446
445      ddB2=0.3989423/dB/dB
c
446      CONTINUE
c
***** CHAMPS DE RESONANCE *****
c
      if (ifi.eq.3) GO TO 333
c
***** Transitions non centrales *****
c
      B1=B0Mm
      B12=B1*B1
      Br=B0mM-ff*sig-(fff1*al2-fff2*rh2)/B1 + (sig*(al2*fff3
*-rh2*fff4)-rel2rh*fff5)/B12
      GO TO 777

```

```

c
c ***** Transition centrale -1/2 - +1/2 *****
c
333          CONTINUE
              B1=B0m
              B12=B1*B1
777 Br=B0m+16.*(al2-2.*rh2)/B1-(e01*(9.*al2-2.*rh2)+e02*sig)/B12
              Br2=Br*Br
c
c ***** INTENSITES *****
c
c ***** W "électroniques" *****
c
              w1=1.+(rh2*fff2/4.-8.*al2)/Br2
              cr=ff/Br-sig*ffr/Br2
              cr2=cr*cr
              cl=-ffl/Br2
              cl2=cl*cl
Well1=w1*w1+cr2*rh2+cl2*al4+2.*cr*cl*(rhr*alr2+rhi*ali2)
Well=Well0*Well1
c
c ***** W "nucléaires" *****
c
              w=1.-4.5*al2*pw*pw/Br2
              wp=(1.+w)/2.
              wm=(1.-w)/2.
              if (ihf.eq.1) GO TO 210
              if (ihf.eq.2) GO TO 220
              if (ihf.eq.3) GO TO 230
              if (ihf.eq.4) GO TO 240
              if (ihf.eq.5) GO TO 250
              if (ihf.eq.6) GO TO 260
c
c ***** m=5/2 *****
c
210          if (idel.eq.0) GO TO 211
              if (idel.eq.-1) GO TO 212
              if (idel.eq.-2) GO TO 213
              if (idel.eq.-3) GO TO 214
              if (idel.eq.-4) GO TO 215
              if (idel.eq.-5) GO TO 216
c
211          Wn=wp*wp*wp*wp*wp
              GO TO 555
212          Wn=5.*wm*wp*wp*wp*wp
              GO TO 555
213          Wn=10.*wm*wm*wp*wp*wp
              GO TO 555
214          Wn=10.*wm*wm*wm*wp*wp
              GO TO 555
215          Wn=5.*wm*wm*wm*wm*wp
              GO TO 555
216          Wn=wm*wm*wm*wm*wm
              GO TO 555
c
c ***** m=3/2 *****
c
220          if (idel.eq.1) GO TO 212
              if (idel.eq.0) GO TO 222
              if (idel.eq.-1) GO TO 223
              if (idel.eq.-2) GO TO 224
              if (idel.eq.-3) GO TO 225
              if (idel.eq.-4) GO TO 215
c

```

```

222      Wn=wp*wp*wp*(3.-5.*w)*(3.-5.*w)/4.
        GO TO 555
223      Wn=wm*wp*wp*(1.-5.*w)*(1.-5.*w)/2.
        GO TO 555
224      Wn=wp*wm*wm*(1.+5.*w)*(1.+5.*w)/2.
        GO TO 555
225      Wn=wm*wm*wm*(3.+5.*w)*(3.+5.*w)/4.
        GO TO 555
c
c      ***** m=1/2 *****
c
230      if (idel.eq.2) GO TO 213
        if (idel.eq.1) GO TO 223
        if (idel.eq.0) GO TO 233
        if (idel.eq.-1) GO TO 234
        if (idel.eq.-2) GO TO 224
        if (idel.eq.-3) GO TO 214
c
233      Wn=wp*(5.*w*w-2.*w-1)*(5.*w*w-2.*w-1)/4.
        GO TO 555
234      Wn=wm*(5.*w*w+2.*w-1)*(5.*w*w+2.*w-1)/4.
        GO TO 555
c
c      ***** m=-1/2 *****
c
240      if (idel.eq.3) GO TO 214
        if (idel.eq.2) GO TO 224
        if (idel.eq.1) GO TO 234
        if (idel.eq.0) GO TO 233
        if (idel.eq.-1) GO TO 223
        if (idel.eq.-2) GO TO 213
c
c      ***** m=-3/2 *****
c
250      if (idel.eq.4) GO TO 215
        if (idel.eq.3) GO TO 225
        if (idel.eq.2) GO TO 224
        if (idel.eq.1) GO TO 223
        if (idel.eq.0) GO TO 222
        if (idel.eq.-1) GO TO 212
c
c      ***** m=-5/2 *****
c
260      if (idel.eq.5) GO TO 216
        if (idel.eq.4) GO TO 215
        if (idel.eq.3) GO TO 214
        if (idel.eq.2) GO TO 213
        if (idel.eq.1) GO TO 212
        if (idel.eq.0) GO TO 211
c
555      WW=Wel*Wn*sa(it)
c
c      ***** CONVOLUTION *****
c
        dia=preclw*dB
        Bmin=Br-dia
        if (Bmin.lt.Binf) Bmin=Binf
        Bmax=Br+dia
        if (Bmax.gt.Bsup) Bmax=Bsup
        nmin=int((Bmin-Binf)/Bpas)+1
        nmax=int((Bmax-Binf)/Bpas)+1
        if(nmin.lt.1) nmin=1
        if(nmax.gt.nrB) nmax=nrB
        Bi=Bmin-Bpas

```

```

c
      DO 43 ib=nmin,nmax
      Bi=Bi+Bpas
      dBr=Bi-Br
      rap=dBr/dB
      if (lorgaus.eq.0) GO TO 666
c
c      ***** Dérivée gaussienne *****
c
      arap=abs(rap)*100.+1.
      if (arap.gt.1001.) arap=1001.
      lb=int(arap)
      fdbb=gss(lb)
      fabs=gss(lb)*rap*ddb2
      GO TO 667
c
c      ***** Dérivée lorentzienne *****
c
666      denom=1.+rap*rap
      fabs=rap*ddb2/denom/denom
667      uds(ib)=uds(ib)+WW*fabs
43      CONTINUE
c
42      CONTINUE
c
41      CONTINUE
c
40      CONTINUE
c
      GO TO 888
c
c      ***** MESSAGES *****
c
910      print 901
901      format (10x,'Trop d"orientations ! ( < 270*270 )')
      GO TO 9999
c
920      print 902
902      format (10x,'Trop de champs ! ( < 5000 )')
      GO TO 9999
c
900      print 903
903      format (10x,'Vérifiez les données! (fichier "Param.doc"')
      GO TO 9999
c
c      ***** NORMALISATION (0-1000) *****
c
888      pmax=0
      pmin=1e+38
c
      DO 50 jj=1,nrB
      if (uds(jj).lt.pmax) GO TO 51
      pmax=uds(jj)
      GO TO 50
51      if (uds(jj).gt.pmin) GO TO 50
      pmin=uds(jj)
50      CONTINUE
c
      pmax=pmax-pmin
c
      DO 60 kk=1,nrB
      uds(kk)=((uds(kk)-pmin)*1000.)/pmax
60      CONTINUE
c

```

```
c ***** ECRITURE DU SPECTRE *****
c
c print 999
999 format (/3x,'Résultats: fichier "Result.dat"')
c ***** Calcul de la durée de la simulation *****
c
c call gettim(IT11,IT22,IT33,IT44)
c
c ISEC = IT33-IT3
c IMIN = IT22-IT2
c
c if (ISEC.lt.0) then
c     ISEC = 60+ISEC
c     IMIN = IMIN-1
c end if
c
c if (IMIN.lt.0) IMIN = 60+IMIN
c print*, ' '
c print*, 'Duree du calcul :',IMIN,' minute(s)',ISEC,' seconde(s)'
c
c open (2, file='Result.dat')
c
c DO 70 lan=1,nrB
c     fl=lan
c     udB(lan)=Binf+(fl-1.)*Bpas
c     udB(lan)=udB(lan)/10.
c     write (2,90) udB(lan),uds(lan)
70 CONTINUE
c
c 90 format (f10.3,e14.6)
c close (2)
c
c 9999 stop
c end
```



# LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1.** Représentation schématique des différents types de transition de spin dépendant de la température.  $x_{HS}$  est la fraction molaire de molécules à spin fort et  $T$  la température [1.14] : (a) transition de spin complète, graduelle ou abrupte,  $T_c$  est la température critique de transition définie pour  $x = 0,5$  ; (b) transition de spin incomplète;  $R_{LS}$  et  $R_{HS}$  désignent respectivement les fractions molaires résiduelles à spin faible et à spin fort ; (c) transition de spin avec cycle d'hystérésis,  $T_c^\uparrow$  et  $T_c^\downarrow$  désignent respectivement les températures critiques de transition dans les modes de chauffage et de refroidissement ; (d) transition de spin à deux étapes.
- Figure 1.2.** Orbitales  $d$ .
- Figure 1.3.** Séparation des orbitales atomiques  $d$  dans un champ cristallin octaédrique.
- Figure 1.4.** Mécanisme de la transition de spin à l'échelle microscopique dans le cas d'un ion  $Fe^{2+}$  en champ cristallin octaédrique [1.68].
- Figure 1.5.** Courbes d'énergie d'un ion de transition dans les états de spin faible (LS) et de spin fort (HS) dans un composé à transition de spin.  $\Delta d$  et  $\Delta H$  désignent respectivement les variations de la longueur moyenne de la liaison métal-ligand et d'enthalpie associées à la transition de spin [1.58].
- Figure 2.1.** Structure du composé polymère  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ .
- Figure 2.2.** Dispositif utilisé pour la détection optique de la transition de spin dans les composés dérivés du  $Fe(II)$ -1,2,4-triazole (d'après la réf. [2.16]).
- Figure 2.3.** Détection optique de la transition de spin de  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% de  $Cu/Fe$ . Les cycles thermiques successifs sont indicés 1, 2 et 3.
- Figure 2.4.** Détection optique de la transition de spin de  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 10% de  $Cu/Fe$ . Les cycles thermiques successifs sont indicés 1, 2 et 3.
- Figure 2.5.** Détection optique de la transition de spin de  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% de  $Mn/Fe$ . Les cycles thermiques successifs sont indicés 1, 2 et 3.
- Figure 2.6.** Spectres de R.P.E. en bande X pour  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% de  $Cu/Fe$  dans les modes de chauffage ( $T^\uparrow$ ) et de refroidissement ( $T^\downarrow$ ).
- Figure 2.7.** Spectres de R.P.E. en bande X pour  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 10% de  $Cu/Fe$  dans les modes de chauffage ( $T^\uparrow$ ) et de refroidissement ( $T^\downarrow$ ).
- Figure 2.8.** Spectres de R.P.E. en bande X pour  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% de  $Mn/Fe$  dans les modes de chauffage ( $T^\uparrow$ ) et de refroidissement ( $T^\downarrow$ ).
- Figure 2.9.** Spectres de R.P.E. à 113 K pour  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec : (a) 1% de  $Cu/Fe$  ; (b) 10% de  $Cu/Fe$  ; (c) 1% de  $Mn/Fe$ .
- Figure 2.10.** Spectres de R.P.E. en bande X pour  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% de  $Cu/Fe$  à température variable en dessous de l'hystérésis.
- Figure 2.11.** Simulations des spectres de R.P.E. de  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% de  $Cu/Fe$  à 113 K et à 320 K. Les vestiges des raies basses températures ont été soustraits au spectre expérimental enregistré à 320 K (voir tableau 2.1 pour les paramètres de simulation).
- Figure 2.12.** Spectre expérimental de R.P.E. de  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$  dopé avec 1% de  $Cu/Fe$  à 233 K (d) et sa reconstruction (c) comme la combinaison linéaire des spectres expérimentaux à 113 K (b) et à 320 K (a) (voir tableau 2.2 pour les facteurs de pondération).

**Figure 2.13.** Surface d'énergie en forme de "chapeau mexicain déformé par le soleil" (gauche), section perpendiculaire à la coordonnée d'énergie (droite) et les déformations octaédriques (bas) [2.35].

**Figure 2.14.** Facteurs de pondération du spectre "dynamique" (320 K) en fonction de la température. Les carrés noirs représentent les valeurs des  $p_h$  du tableau 2.2. La courbe représente l'équation (2.6) avec  $\bar{\Delta} = 0,021$  et  $\sigma = 0,0066$  eV.

**Figure 3.1.** Fraction molaire d'ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin fort en fonction de la température, déduite de l'équation (3.1), dans les modes de chauffage et de refroidissement pour le composé  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  (poudre) dopé avec 0,01% Mn/Fe (■ ■ ■) et pour le même composé non dopé (○ ○ ○). L'incrustation représente la structure de la molécule [3.8].

**Figure 3.2.a.** Spectres expérimentaux en bande X du composé  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  (poudre) dopé avec 0,01% Mn/Fe dans la gamme de température de la transition de spin dans les modes de refroidissement ( $T\downarrow$ ) et de chauffage ( $T\uparrow$ ).

**Figure 3.2.b.** Spectres expérimentaux en bande Q du composé  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  (poudre) dopé avec 0,01% Mn/Fe dans la gamme de température de la transition de spin dans les modes de refroidissement ( $T\downarrow$ ) et de chauffage ( $T\uparrow$ ).

**Figure 3.3.** Simulations par ordinateur des spectres R.P.E. de bande Q de  $Mn^{2+}$  à 110 K (a) et à 293 K (b). Voir tableau 3.1 pour les paramètres de simulation.

**Figure 3.4.** Spectre généré par ordinateur de  $Mn^{2+}$  en bande Q décomposé en cinq composants de structure fine. Paramètres de simulation :  $D = 467$ ,  $E = 30$ ,  $A = -82$  (en  $10^4$   $cm^{-1}$ ),  $g = 2,000$ ,  $\Delta D = \Delta E = 0$ ,  $\Delta B_{pp} = 2$  mT (forme de raie lorentzienne).

**Figure 3.5.** Reconstruction typique, en accord avec l'équation (3.22), des spectres expérimentaux de R.P.E. dans la région de la transition de spin.

(a)  $T = 180$  K dans le mode de refroidissement,  $x_{HS} = 55$  %,  $R = 0,924$  ;

(b)  $T = 240$  K dans le mode de chauffage,  $x_{HS} = 45$  %,  $R = 0,925$ .

**Figure 4.1.** Fraction molaire d'ions  $Fe^{2+}$  dans l'état de spin fort en fonction de la température, déduite de l'équation (4.1), dans les modes de chauffage et de refroidissement pour le composé  $[Fe(PM-BLA)_2(NCS)_2]$  (poudre) en phase I naturellement dopés (0,1% Mn/Fe) (◆ ◆ ◆) et pour le même composé en phase II (0,1% Mn/Fe) naturellement dopé et en phase I intentionnellement dopé (1% Mn/Fe) (○ ○ ○).

**Figure 4.2.** Dépendance en température des paramètres de maille (symboles) et ajustements linéaires (pointillés, voir équation (4.2)) pour le composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  naturellement dopé en phase I. Les paramètres de l'ajustement sont donnés dans le tableau 4.1.

**Figures 4.3a.** Spectres de R.P.E. du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  naturellement dopé en phase I (poudre), enregistrés en bande Q au dessus de la boucle d'hystérésis.

**Figures 4.3b.** Spectres de R.P.E. du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  naturellement dopé en phase I (poudre), enregistrés en bande X dans le mode de refroidissement ( $T\downarrow$ ) et de chauffage ( $T\uparrow$ ) sur la boucle d'hystérésis.

**Figures 4.3c.** Spectres de R.P.E. du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  naturellement dopé en phase I (poudre), enregistrés en bande Q, dans le mode de refroidissement ( $T\downarrow$ ) et de chauffage ( $T\uparrow$ ) sur la boucle d'hystérésis.

**Figures 4.3d.** Spectres de R.P.E. du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  naturellement dopé en phase I (poudre) enregistrés en bande X (haut) et en bande Q (bas) en dessous de la boucle d'hystérésis.

- Figure 4.4.** Spectres de R.P.E. enregistrés en bande  $Q$  du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  naturellement dopé en phase II (poudre) dans le mode de chauffage ( $T \uparrow$ ).
- Figures 4.5a.** Spectres de R.P.E. du composé  $[\text{Fe}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  intentionnellement dopé en phase I (poudre) enregistrés en bande  $X$  dans le mode de chauffage ( $T \uparrow$ ).
- Figures 4.5b.** Spectres de R.P.E. du composé  $[\text{Fe}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  intentionnellement dopé en phase I (poudre) enregistrés en bande  $Q$  dans le mode de chauffage ( $T \uparrow$ ).
- Figures 4.6.** Simulations par ordinateur des spectres de R.P.E. du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  naturellement dopé en phase I sous forme de poudre dans l'état de spin faible des ions  $\text{Fe}^{2+}$  (a, bande  $X$  et b, bande  $Q$ ) et à deux températures différentes dans l'état de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$  (c et d). Les températures de mesure sont indiquées sur les figures. Voir le tableau 4.2 pour les paramètres de simulation.
- Figure 4.7.** Dépendance en température des meilleurs paramètres ajustés de structure fine pour les ions  $\text{Mn}^{2+}$  (symboles). Les courbes pleines sont des guides pour les yeux.
- Figure 4.8.** Dépendance en température de la largeur de raie lorentzienne  $\Delta B$  (symboles), voir §3.3.2. équation (3.18). Les courbes pleines sont des guides pour les yeux.
- Figure 4.9.** Ajustement par ordinateur (courbe en pointillé) de la dépendance en température du paramètre de structure fine  $D$  (symboles) pour  $x = 0$ .
- Figure 5.1.** Diagramme 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.
- Figure 5.2.** Spectres d'absorption sous les effets combinés de la température et de l'irradiation [5.5].
- Figure 5.3.** Dispositif d'irradiation dans la cavité du SQUID [5.15].
- Figure 5.4.** Dispositif expérimental : spectromètre Bruker EMX de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, unité de contrôle de température ER4112HV (en haut à gauche), diode laser (en bas à gauche) et système de refroidissement à l'hélium.
- Figure 5.5.** Porte échantillon contenant la fibre optique.
- Figure 5.6.** Porte échantillon dans la cavité.
- Figure 5.7.** Schéma de la détermination expérimentale de  $T_{\text{LIESST}}$  [5.15].
- Figure 5.8.** Propriétés photomagnétiques du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  en fonction de la température : (■) transition de spin thermo-induite, (●) irradiation à 752 nm et (▼) suivie de la disparition de l'état de spin fort en fonction de la température (vitesse de chauffage  $0,3 \text{ K min}^{-1}$ ).
- Figure 5.9.** Propriétés photomagnétiques du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  : (◆) données enregistrées dans les modes de refroidissement et de chauffage sans irradiation ; (Δ) données enregistrées sous irradiation (830 nm) ; (■) données enregistrées dans le mode de chauffage ( $0,3 \text{ K min}^{-1}$ ) après une irradiation d'une heure et l'arrêt de celle-ci.
- Figure 5.10.** Spectres expérimentaux de R.P.E. mesurés à 20 K : (haut) sans irradiation ; (milieu) après 60 min d'irradiation ; (bas) après irradiation et "recuit" à plus de 80 K. Les deux lignes en pointillé indiquent l'apparition des raies du spectre correspondant à  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'état de spin fort.
- Figure 5.11.** Spectres expérimentaux de R.P.E. mesurés à 20 K : (haut) sans irradiation ; (bas) après 60 min d'irradiation. On peut voir nettement la superposition avec le signal parasite de la cavité.
- Figure 5.12.** Spectres de R.P.E. de la cavité à vide.

- Figure 5.13.** Résultats de la soustraction des spectres expérimentaux de R.P.E. mesurés à 20 K avec le signal parasite de la cavité : (haut) sans irradiation ; (bas) après 60 min d'irradiation.
- Figure 5.14.** Spectres expérimentaux de R.P.E. mesurés sans irradiation (état LS) et après 60 min d'irradiation (état HS). Les deux lignes en pointillé indiquent l'apparition des deux raies caractéristiques de la structure de spin fort.
- Figure 5.15.** Simulation par ordinateur du spectre de R.P.E. du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  naturellement dopé en phase I sous forme de poudre dans l'état de spin fort des ions  $Fe^{2+}$  à 20 K après irradiation. Voir le texte pour les paramètres de simulation.
- Figure 5.16.** Spectre d'absorption de R.P.E. généré par ordinateur pour  $A = 0$ . Les paramètres de simulation sont les mêmes qu'à la figure 5.14. Le cartouche donne l'identification des différentes transitions observées (voir le texte).
- Figure 5.17.** Dépendance en température des meilleurs paramètres ajustés de structure fine pour les ions  $Mn^{2+}$  (symboles). La courbe en pointillé est le résultat du modèle proposé dans §4.4. et les courbes pleines sont des guides pour les yeux.
- Figure I.1.** Diagrammes des sous-niveaux Zeeman et des transitions de R.P.E. pour  $J = 1/2$  et  $3/2$ .
- Figure I.2.** Angles d'Euler  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  entre le système de coordonnées du laboratoire ( $X, Y, Z$ ) et le système des axes principaux ( $x, y, z$ ) du tenseur  $\mathbf{D}$ .
- Figure I.3.** Diagramme d'énergie de l'unique trou de l'ion  $Cu^{2+}$  en champ cristallin octaédrique, axial ou orthorhombique [I.16].
- Figure I.4.** Structure hyperfine de R.P.E. pour l'ion  $Cu^{2+}$  ( $S=1/2$  et  $I=3/2$ ).
- Figure I.5.** Niveaux d'énergie et transitions de structures fine et hyperfine de R.P.E. pour l'ion  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$ ). Les trente transitions "permises" sont représentées par des doubles-flèches pleines (d'après la réf. [I.21]). Pour ne pas alourdir la figure, on n'a pas représenté les 150 transitions "interdites" (en tirets), mais seulement celles issues des sous-niveaux  $(5/2, 5/2)$  et  $(-3/2, -5/2)$ .
- Figure II.1.** Organigramme du programme de simulation des spectres de  $Mn^{2+}$ .

# LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 2.1.** Paramètres des spectres de R.P.E. de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  :  $\text{Cu}^{2+}$  à basse température (113 K) et à haute température (320 K) (les valeurs de  $A_i / \beta g_i$  sont en millitesla ; les chiffres entre parenthèses sont les incertitudes sur la dernière décimale).
- Tableau 2.2.** Facteurs de pondération des spectres à haute (320 K) et basse (113 K) température, respectivement  $p_{\text{ht}}$  et  $p_{\text{bt}}$ , dans les spectres expérimentaux à différentes températures intermédiaires.
- Tableau 3.1.** Paramètres de l'hamiltonien de spin du  $\text{Mn}^{2+}$  (en  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) et largeur de raie crête-à-crête dans les états de spin faible et de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$  obtenus par simulation sur ordinateur\*.
- Tableau 3.2.** Fractions molaires (en %) déduites de la susceptibilité magnétique et de la reconstruction des spectres de R.P.E. en accord avec l'équation (3.22), et coefficients de corrélation entre les spectres reconstruits et expérimentaux d'après l'équation (3.23). Les flèches montantes et descendantes indiquent, respectivement, les modes de chauffage et de refroidissement.
- Tableau 4.1.** Paramètres d'ajustement linéaire de l'équation (4.2) pour les états de spin faible et de spin fort de  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ .
- Tableau 4.2.** Paramètres de simulation des spectres de R.P.E. des ions  $\text{Mn}^{2+}$  du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  naturellement dopé en phase I (poudre) à différentes températures. Les valeurs à 20 K et à 70 K ont été obtenus en bande X et les autres en bande Q. Les nombres entre parenthèses sont les écarts types.
- Tableau 4.3.** Paramètres de simulation des spectres de R.P.E. des ions  $\text{Mn}^{2+}$  des différents composés (poudre) étudiés dans ce chapitre à différentes températures correspondant aux états de spin faible et de spin fort des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Les nombres entre parenthèses sont les écarts types.
- Tableau 4.4.** Projections des longueurs de liaison Fe-N<sub>j</sub> dans le système de maille  $x/a$ ,  $y/b$  et  $z/c$ , respectivement  $\Delta a_i$ ;  $\Delta a_j$ ,  $\Delta b_i$ ;  $\Delta b_j$  et  $\Delta c_i$ ;  $\Delta c_j$ , dans les deux états de spin de  $\text{Fe}^{2+}$ . Les trois paires d'indices ( $i, j$ ) correspondent aux trois paires d'atomes d'azote équivalents (voir texte). Les nombres entre parenthèses sont les écarts types.
- Tableau 4.5.** Meilleures valeurs d'ajustement du paramètre  $\bar{b}_2(r_0)$  du modèle de superposition pour différentes distances métal-ligand (voir équations (4.11), (4.12)). Les nombres entre parenthèses sont les écarts types.
- Tableau I.1.** Corrélation des temps de relaxation spin-réseau avec la dégénérescence orbitale pour les ions 3d dans des complexes octaédriques (d'après la réf. [I.24]).

## RESUME

La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) est étudiée dans trois composés à transition de spin contenant du  $\text{Fe}^{2+}$  : un composé polymère fer(II)-1,2,4-triazole  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dopé au cuivre ou au manganèse et deux composés moléculaires  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  dopés au manganèse. Dans  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ , on a pu mettre en évidence l'existence d'une distribution gaussienne de la différence d'énergie  $\Delta$  entre les vallées inférieures et supérieures des surfaces d'énergie Jahn-Teller, due au désordre de structure cristalline. Pour  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ , la R.P.E. confirme que la transition de spin est accompagnée par une transformation de phase cristalline et a lieu avec la formation de domaines d'ions possédant un spin identique. Un programme de simulation des spectres de R.P.E. de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  a été élaboré afin d'obtenir des données sur les modifications structurales au cours de la transition de spin. Les spectres de R.P.E. de  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  en fonction de la température indiquent une coopérativité considérable entre les ions métalliques dans ce composé. Les variations en température du paramètre  $D$  de structure fine ont été liées aux transformations de la structure cristalline en utilisant le modèle de superposition de Newman perfectionné pour tenir compte des contributions de la dilatation thermique du réseau cristallin et des vibrations de celui-ci. Nous avons également élaboré sur ce composé la première étude de l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) par la R.P.E. avec une irradiation directe dans la cavité micro-onde. Les résultats obtenus correspondent exactement aux prédictions du modèle de superposition.

**Mots clés :** Transition de spin, RPE, Composés polymères, Composés moléculaires, Structure locale, LIESST,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$

### **E.P.R. STUDY OF $\text{Fe}^{2+}$ ION SPIN TRANSITIONS IN A POLYMERIC COMPOUND ( $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{TRZ})_3](\text{NO}_3)_2$ ) AND MOLECULAR COMPOUNDS ( $[\text{Fe}(\text{PM-BLA})_2(\text{NCS})_2]$ ; $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ )**

#### ABSTRACT

Electron paramagnetic resonance (E.P.R.) is studied in three spin transition compounds containing  $\text{Fe}^{2+}$ : a polymeric compound Iron(II)-1,2,4-triazole  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  doped with copper or manganese and two molecular compounds  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  and  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  doped with manganese. In  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ , we have demonstrated the existence of a Gaussian distribution of the energy difference  $\Delta$  between the lowest and the higher valleys of the Jahn-Teller energy, due to a disorder of the crystal lattice. For the  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  compound, the E.P.R. confirms that the spin transition is accompanied by a crystalline phase change and shows that the spin transition occurs in domains of like-spin ions. An original spectra simulation program has been elaborated in order to yield data on the structural modifications accompanying the spin transition. The temperature dependence of the E.P.R. spectra in the  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  compound indicates a considerable cooperativity between the metal ions. The temperature dependence of the zero field splitting parameter  $D$  could be related to the crystal structure transformations using the phenomenological Newman superposition model amended for thermal expansion of the crystal lattice and lattice vibrations. On this compound we have carried out the first study of the LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) effect by E.P.R. with *in situ* irradiation in the microwave cavity. The obtained results fit perfectly well the superposition model predictions.

**Keywords :** Spin transition, EPR, Polymeric compounds, Molecular compounds, LIESST, Local structure,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$

Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne UMR Université Bordeaux I-CNRS 5798,

51 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France.