



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# Thèse

en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Chimie du solide

présentée par

Romain Sibille

---

Solides hybrides organique – inorganique à base de molécules dicarboxylates  
et d'éléments de transition 3d ou 4f :  
relations structure – propriétés magnétiques, effets de dimensionnalité

---

Soutenue publiquement le 21 septembre 2012

Membres du jury :

Fernand Fiévet, Professeur émérite, Université Paris Diderot (Président)

Souad Ammar, Professeur, Université Paris Diderot (Rapporteur)

Pierre Rabu, Directeur de Recherche, IPCMS, Strasbourg (Rapporteur)

Virginie Simonet, Chargée de Recherche, Institut Néel, Grenoble

Radovan Cerny, Professeur, Université de Genève

Bernard Malaman, Professeur, Université de Lorraine

Thomas Mazet, Maître de Conférences, Université de Lorraine

Michel François, Professeur, Université de Lorraine (Directeur de thèse)

Invité:

Jean-Marie Dubois, Directeur de Recherche, Institut Jean Lamour



Thèse préparée au sein de  
L'Institut Jean Lamour – Equipe 'Composés métalliques et matériaux hybrides'  
Faculté des Sciences – BP 70239  
54506 Vandœuvre-lès-Nancy – France



*Ce manuscrit est dédié à mes parents,  
à ma sœur,  
à mon frère,  
à Voraksmay,  
et à mes grands-parents.*





## Remerciements

Je remercie Souad Ammar et Pierre Rabu d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi que Virginie Simonet et Radovan Cerny pour en avoir été les examinateurs. Merci à tous d'avoir apporté un œil critique sur ce travail. Je remercie Jean-Marie Dubois de m'avoir fait l'honneur de sa présence lors de la soutenance. Je tiens à adresser tous mes remerciements à Fernand Fiévet, merci de m'avoir fait le grand honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier Michel François, pour tant de raisons, merci d'avoir dirigé cette thèse, merci de m'avoir supporté, encouragé, guidé... merci pour tous ces bons moments, merci pour cette belle amitié. Je remercie Bernard Malaman de m'avoir accueilli dans cette belle équipe, merci pour sa présence quotidienne, pour sa pugnacité communicative et pour les excellents moments passés ensemble. Un immense merci à Thomas Mazet, là encore pour de multiples raisons... notamment pour s'être plongé avec passion dans le magnétisme de ces hybrides et pour avoir toujours été là. Merci aux autres membres de l'équipe 103, Anne Vernière pour sa bonne humeur quotidienne, son écoute, et sa générosité ; Gérard Venturini pour avoir su partager son expérience et avoir passé quelques journées sur certains spectres Mössbauer !

Je remercie Raphaël Schneider, pour ne pas avoir ménagé ses efforts afin que nous puissions synthétiser cette porphyrine, et pour l'ambiance, toujours agréable et parfois très drôle.

Merci à Elsa Lhotel pour sa gentillesse et pour ses belles mesures SQUID. Merci à celles et ceux avec lesquels j'ai eu plaisir à travailler ou à lier amitié lors des séjours neutrons et synchrotron, Vivian Nassif, Silvia Capelli, Erik Elkaïm... un grand merci à Eric Ressouche.

Un grand merci à Daniel Malterre pour m'avoir accueilli au sein de l'école doctorale EMMA. Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire qui m'ont aidé dans mes travaux ou avec lesquels j'ai pu partager de bons moments, notamment Lionel Aranda, Michel Vilasi, Christophe Rapin, Thierry Schweitzer, Christine Bellouard, Thomas Hauet, Luc Moreau, Stéphane Suire, Pierre Delcroix, et sans oublier Pascal Villéger.

Un très grand merci à Bernard Monod pour son aide sans faille et pour son amitié. Merci à Pierrick Lemoine pour les bons moments que nous avons partagé pendant nos thèses. Merci à Laure Fillaud et à Thomas Gaudisson pour leurs nouvelles et leurs encouragements réguliers.

Enfin, j'aurais pu ajouter un second volume à cette thèse pour remercier Voraksmy, ma famille, et mes amis... Merci à la première de m'avoir toujours soutenu, encouragé et supporté. Merci à mes parents, pour m'avoir à la fois laissé aller et mené jusque là, pour leur dévouement exceptionnel ayant fait de leurs enfants des gens heureux. Merci mille fois à ma sœur et à mon frère, à elle pour être toujours présente malgré la distance, à lui pour tant de raisons dont son accueil exceptionnel durant mes deux années de Master ! Merci à ma famille pour sa présence géniale lors de la soutenance. Un immense merci à mes amis, Maxime, Louis, Olivier, Yann, Fab, JM, Fredo, Clara, Romain, Yannick, 'les deux Philippes'.



## Sommaire

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
|-----------------------|---|

### Méthodes expérimentales et concepts

|                                                                            |           |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.1 Synthèse des solides hybrides</b>                                   | <b>9</b>  |
| I.1.1 Système d'ajout contrôlé par pompes péristaltiques                   |           |
| I.1.2 Chauffage en conditions hydro- ou solvo-thermales                    |           |
| <b>I.2 Solides hybrides organique – inorganique</b>                        | <b>14</b> |
| I.2.1 Classification                                                       |           |
| I.2.2 Description topologique                                              |           |
| <b>I.3 Caractérisation des solides hybrides</b>                            | <b>19</b> |
| I.3.1 Diffraction des rayons X                                             |           |
| I.3.2 Spectroscopie Infrarouge                                             |           |
| I.3.3 Analyse thermogravimétrique                                          |           |
| <b>I.4 Caractérisations magnétiques</b>                                    | <b>27</b> |
| I.4.1 Remarques préalables                                                 |           |
| I.4.2 Mesures magnétiques                                                  |           |
| I.4.3 Mesures de chaleur spécifique                                        |           |
| I.4.4 L'effet magnétocalorique                                             |           |
| I.4.5 Diffraction des neutrons                                             |           |
| I.4.6 Spectroscopie Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$                          |           |
| <b>I.5 Facteurs statistiques des affinements de données de diffraction</b> | <b>51</b> |
| Références                                                                 |           |

### Chapitre 1 : Solutions solides et nouveaux composés $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{dicarboxylate aromatique})$

|                                                     |           |
|-----------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.1 Introduction : les hydroxy-téréphtalates</b> | <b>55</b> |
| 1.1.1 Cristallochimie                               |           |
| 1.1.2 Magnétisme                                    |           |

|                                                                                                       |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1.2 Compléments sur les hydroxy-téréphtalates Fe/Co</b>                                            | <b>66</b>  |
| 1.2.1 Localisation des éléments métalliques                                                           |            |
| 1.2.2 Magnétisme                                                                                      |            |
| <b>1.3 Les hydroxy-téréphtalates Co/Mn et Fe/Mn</b>                                                   | <b>81</b>  |
| 1.3.1 Distribution des cations                                                                        |            |
| 1.3.2 Mesures magnétiques                                                                             |            |
| 1.3.3 Structures magnétiques                                                                          |            |
| <b>1.4 Spectroscopie Mössbauer des hydroxy-téréphtalate ferreux : étude à <math>T &lt; T_N</math></b> | <b>94</b>  |
| 1.4.1 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ : spectroscopie Mössbauer et ordre local                 |            |
| 1.4.2 Solutions solides ferreuses                                                                     |            |
| <b>1.5 Composés à base de molécules biphenyldicarboxylate et thiophènedicarboxylate</b>               | <b>101</b> |
| 1.5.1 Synthèse                                                                                        |            |
| 1.5.2 Analyse thermogravimétrique                                                                     |            |
| 1.5.3 Structure cristallographique du composé $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$                 |            |
| 1.5.4 Structures cristallographiques des composés $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$               |            |
| 1.5.5 Propriétés magnétiques                                                                          |            |
| <b>1.6 Conclusion et description topologique unificatrice</b>                                         | <b>122</b> |
| Références                                                                                            |            |

## Chapitre 2 : Le composé pseudo-lamellaire $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$

|                                                                    |            |
|--------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>2.1 Notes d'introduction sur les composés thiophéniques</b>     | <b>125</b> |
| <b>2.2 Synthèse</b>                                                | <b>127</b> |
| 2.2.1 Descriptif expérimental                                      |            |
| 2.2.2 Commentaires                                                 |            |
| 2.2.3 Caractérisations préliminaires                               |            |
| <b>2.3 Structure cristallographique et description topologique</b> | <b>129</b> |
| 2.3.1 Résolution structurale                                       |            |
| 2.3.2 Structure cristallographique                                 |            |
| 2.3.3 Description topologique                                      |            |
| <b>2.4 Propriétés magnétiques</b>                                  | <b>140</b> |
| 2.4.1 Courbes magnétothermiques                                    |            |
| 2.4.2 Mesures isothermes                                           |            |

|                                                                                  |            |
|----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>2.5 Propriétés magnétothermiques</b>                                          | <b>143</b> |
| 2.5.1 Mesure de la chaleur spécifique                                            |            |
| 2.5.2 Evaluation de l'effet magnétocalorique                                     |            |
| <b>2.6 Comparaison à d'autres solides hybrides à base de <math>Mn(II)</math></b> | <b>145</b> |
| 2.6.1 Relations structurales                                                     |            |
| 2.6.2 Propriétés magnétiques de l'hybride $Mn(H_2O)_2(C_8H_4O_4)$                |            |
| 2.6.3 Comparaison des propriétés magnétiques                                     |            |
| <b>2.7 Processus de formation</b>                                                | <b>149</b> |
| <b>2.8 Conclusions et perspectives</b>                                           | <b>150</b> |
| Références                                                                       |            |

## Chapitre 3 : Le composé $Mn(H_2O)_{1,5}(C_{14}H_8O_4)$ à sous-réseau inorganique double

|                                                                    |            |
|--------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>3.1 Synthèse</b>                                                | <b>153</b> |
| 3.1.1 Protocole expérimental                                       |            |
| 3.1.2 Analyse thermogravimétrique                                  |            |
| <b>3.2 Structure cristallographique et description topologique</b> | <b>155</b> |
| 3.2.1 Résolution structurale                                       |            |
| 3.2.2 Description structurale                                      |            |
| <b>3.3 Propriétés magnétiques</b>                                  | <b>164</b> |
| 3.3.1 Mesures magnétiques                                          |            |
| 3.3.2 Mesure de la chaleur spécifique                              |            |
| 3.3.3 Discussion                                                   |            |
| <b>3.4 Conclusion</b>                                              | <b>167</b> |
| Références                                                         |            |

## Chapitre 4 : Le composé $Co_4(OH)_2(C_{10}H_{16}O_4)_3$ : ordre à longue distance, dynamique lente de l'aimantation et phénomène d'avalanche

|                                      |            |
|--------------------------------------|------------|
| <b>4.1 Synthèse</b>                  | <b>169</b> |
| 4.1.1 Descriptif expérimental        |            |
| 4.1.2 Commentaires                   |            |
| 4.1.3 Caractérisations préliminaires |            |

|                                                                                                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4.2 Structure cristallographique et description topologique</b>                                                    | <b>173</b> |
| 4.2.1 Résolution structurale                                                                                          |            |
| 4.2.2 Structure cristallographique                                                                                    |            |
| 4.2.3 Description topologique                                                                                         |            |
| <b>4.3 Propriétés magnétiques statiques à <math>T \geq 2</math> K</b>                                                 | <b>179</b> |
| 4.3.1 Spécificités des ions $Co(II)$                                                                                  |            |
| 4.3.2 Mesures isochamps                                                                                               |            |
| 4.3.3 Mesures isothermes                                                                                              |            |
| <b>4.4 Mise en évidence d'un ordre à longue distance</b>                                                              | <b>186</b> |
| 4.4.1 Mesure de la chaleur spécifique                                                                                 |            |
| 4.4.2 Diffraction des neutrons sur poudre                                                                             |            |
| <b>4.5 Observation du 'crossover' dimensionnel</b>                                                                    | <b>189</b> |
| 4.5.1 Approche 'non-critical scaling'                                                                                 |            |
| 4.5.2 Application à l'hydroxy-sébacate de $Co(II)$                                                                    |            |
| <b>4.6 Détermination de la structure magnétique en champ nul</b>                                                      | <b>191</b> |
| 4.6.1 Analyse représentationnelle                                                                                     |            |
| 4.6.2 Structure magnétique                                                                                            |            |
| <b>4.7 Propriétés magnétiques dynamiques à <math>T &lt; T_t</math></b>                                                | <b>200</b> |
| 4.7.1 Propriétés magnétiques dynamiques et systèmes 1D                                                                |            |
| 4.7.2 Propriétés dynamiques en champ nul                                                                              |            |
| 4.7.3 Propriétés dynamiques sous champ continu                                                                        |            |
| 4.7.4 Relaxation en champ nul à partir d'un état aimanté                                                              |            |
| 4.7.5 Discussion                                                                                                      |            |
| <b>4.8 Propriétés magnétiques statiques à <math>T &lt; 2</math> K : phénomène d'avalanche et cycles hystérétiques</b> | <b>212</b> |
| 4.8.1 Phénomènes d'avalanches                                                                                         |            |
| 4.8.2 Mesure d'hystérèses magnétiques à $T < 2$ K                                                                     |            |
| 4.8.3 Discussion                                                                                                      |            |
| <b>4.9 Influence du champ magnétique sur l'évolution thermique des propriétés magnétiques</b>                         | <b>215</b> |
| 4.9.1 Dépendance en champ des courbes thermomagnétiques                                                               |            |
| 4.9.2 Diffraction des neutrons sous champ                                                                             |            |
| <b>4.10 Conclusion</b>                                                                                                | <b>221</b> |
| Références                                                                                                            |            |
| Annexe                                                                                                                |            |

## Chapitre 5 : Compléments sur deux familles d'hydroxy-alcanedicarboxylates lamellaires

|                                                                               |            |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5.1 Solides hybrides <math>M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2</math></b>          | <b>229</b> |
| 5.1.1 Introduction                                                            |            |
| 5.1.2 Structure cristallographique des composés $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$ |            |
| 5.1.3 Synthèse de nouveaux composés                                           |            |
| 5.1.4 Résolution structurale                                                  |            |
| 5.1.5 Propriétés magnétiques des composés $Ni_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$      |            |
| <b>5.2 Solides hybrides <math>M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4</math></b>               | <b>244</b> |
| 5.2.1 Introduction                                                            |            |
| 5.2.2 Structure et topologie des composés $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$            |            |
| 5.2.3 Synthèse des composés                                                   |            |
| 5.2.4 Le composé ferreux : mesures macroscopiques                             |            |
| 5.2.5 Etude du composé ferreux par diffraction des neutrons                   |            |
| 5.2.6 Spectrométrie Mössbauer du composé ferreux                              |            |
| 5.2.7 Propriétés macroscopiques des composés au manganèse et au cobalt        |            |
| 5.2.8 Etude neutronique des composés au manganèse et au cobalt                |            |
| 5.2.9 Commentaires sur le magnétisme des composés $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$    |            |
| 5.2.10 Distribution des cations dans la solution solide Co/Mn                 |            |
| <b>5.3 Conclusion</b>                                                         | <b>271</b> |
| Références                                                                    |            |

## Chapitre 6 : Composés $Ln(HCOO)(C_8H_4O_4)$ : cristallographie, luminescence, magnétisme et effet magnétocalorique

|                                                                    |            |
|--------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>6.1 Synthèse des composés <math>Ln(HCOO)(C_8H_4O_4)</math></b>  | <b>273</b> |
| <b>6.2 Analyse thermogravimétrique</b>                             | <b>274</b> |
| <b>6.3 Cristallographie</b>                                        | <b>275</b> |
| 6.3.1 Structure cristallographique                                 |            |
| 6.3.2 Cristallographie dans la série $Ln(HCOO)(bdc)$               |            |
| <b>6.4 Propriétés de luminescence</b>                              | <b>282</b> |
| 6.4.1 Introduction                                                 |            |
| 6.4.2 Luminescence des composés $Eu(HCOO)(bdc)$ et $Tb(HCOO)(bdc)$ |            |



|                                                                                          |                |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>6.5 Propriétés magnétiques et magnétocaloriques du composé au gadolinium</b>          | <b>283</b>     |
| 6.5.1 La réfrigération magnétique sub-kelvin                                             |                |
| 6.5.2 Propriétés magnétiques de $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ |                |
| 6.5.3 Effet magnétocalorique de $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ |                |
| <b>6.6 Conclusions et perspectives</b>                                                   | <b>292</b>     |
| Références                                                                               |                |
| <br>Conclusion générale et perspectives                                                  | <br><b>295</b> |
| <br>Annexe : nouveaux ligands dicarboxyliques                                            | <br><b>300</b> |





# Introduction générale

Les travaux présentés dans ce mémoire sont issus d'un travail de recherche débuté en octobre 2009 au sein de l'équipe 103 'Composés métalliques et matériaux hybrides' de l'Institut Jean Lamour (IJL, UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine) sous la direction du Professeur Michel François. La thématique de recherche développée à travers ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité de ceux menés par Anne Carton [1] puis Adel Mesbah [2] au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) dans l'équipe Thermodynamique et Corrosion, et faisant eux-mêmes suite aux travaux menés auparavant sur les hydroxydes doubles lamellaires [3,4]. Au cours de ces précédentes études, les matériaux hybrides lamellaires à base de mono- ou di-carboxylates (aromatiques ou non) ont été étudiés d'un point de vue fondamental (structures et magnétisme) [1,2], et également d'un point de vue appliqué en raison de leur potentiel dans le domaine de la protection des surfaces métalliques contre la corrosion [2]. La création de l'IJL et le rapprochement de activités de recherches décrites ci-dessus avec celles de l'équipe 'Intermétalliques' de l'ancien LCSM ont permis de recentrer l'étude de ces composés hybrides organique – inorganique sur les propriétés structurales et magnétiques depuis janvier 2009. Le présent manuscrit s'attachera ainsi exclusivement à la description des structures cristallographiques, des propriétés magnétiques, et de leurs relations, pour des matériaux hybrides alliant (notamment) une molécule dicarboxylate à un cation de métal de transition. Tous les composés présentés dans cette thèse peuvent être décrits d'une façon très générale comme étant issus de l'association, au sein d'un réseau tridimensionnel se caractérisant par la présence de liaisons chimiques dans les trois dimensions, *i)* d'un cation de métal de transition 3d ou 4f, *ii)* d'un ligand de faible masse moléculaire (groupement hydroxyde, molécule d'eau ou molécule de formiate) et *iii)* d'un ligand dicarboxylate (aromatique ou non). Tous ces 'solides hybrides organique – inorganique' appartiennent à une classe de matériaux appelés 'Metal-Organic Frameworks' (MOFs) dans la littérature scientifique. Ces 'MOFs' sont généralement définis composés de sous-unités inorganiques ('Secondary Building Units', SBUs) connectées entre elles grâce à

des molécules adéquatement fonctionnalisées. Plusieurs degrés de liberté tels que la molécule, le cation métallique et les conditions de synthèse permettent d'obtenir des édifices variés.

L'étude des propriétés magnétiques des solides hybrides est très intéressante car ces matériaux constituent une source quasiment infinie de systèmes pour lesquels la dimensionnalité du sous-réseau inorganique (magnétique) est plus ou moins basse. L'isolement d'édifices magnétiques 0D (clusters, amas moléculaires), 1D (chaînes) ou 2D (plans) est assurée par l'utilisation de molécules pontantes (dicarboxylates dans notre cas). Les distances obtenues entre les sous-réseaux magnétiques sont très variables et peuvent être relativement importantes (quelques Angströms à quelques dizaines d'Angströms). Les systèmes magnétiques ainsi formés sont donc très éloignés de ceux pouvant être obtenus dans la plupart des phases denses purement inorganiques, et, d'une certaine manière, se rapprochent en réalité plus des systèmes magnétiques issus des technologies de nanofabrication (multicouches magnétiques, atomes magnétiques déposés en surface, nanoparticules magnétiques...).

Comme pour de nombreux matériaux hybrides, composites, ou encore 'dispositifs hybrides', l'idée sous-jacente dans les solides organique – inorganique est de combiner, au sein d'une même entité, les propriétés propres aux différentes composantes qui les constituent. A partir de cette considération très générale, deux voies peuvent être envisagées pour « l'association » des propriétés A et B de deux composantes : la *juxtaposition*, cas dans lequel l'entité finale présentera simplement les propriétés de ses deux composantes ( $A + B \rightarrow 'AB'$ ), et l'*interaction synergique*, cas pour lequel le rapprochement de deux propriétés permet la création d'une nouvelle propriété ( $A + B \rightarrow C$ ). Ainsi, des particules magnétiques dispersées dans une matrice polymérique plastique donnent par exemple un composite hybride pour lequel plasticité et propriétés magnétiques sont juxtaposées. En revanche, si la matrice polymérique possède d'autres propriétés comme celle, hypothétique, de se contracter et de se dilater selon la lumière par laquelle elle est éclairée, on peut alors imaginer une modulation de la distance entre particules et donc du magnétisme de cet hybride en fonction de la longueur d'onde utilisée. Le système global possède alors des propriétés 'photomagnétiques' résultant de la synergie entre les deux composantes. Pour en revenir au cas des solides hybrides organique – inorganique magnétiques, des molécules n'ayant pas de propriétés particulières ont à minima un rôle structural permettant d'organiser les entités magnétiques dans le solide. Il en sera ainsi pour les composés étudiés dans cette thèse. A contrario, l'existence d'un vrai lien chimique entre composantes organique et inorganique dans ces

matériaux permet d'envisager des interactions efficaces entre elles, conduisant à l'existence d'une forte synergie entre une éventuelle molécule fonctionnelle et un cation métallique. Par exemple, un solide hybride associant un chromophore organique adéquatement fonctionnalisé pour se lier à un sous-réseau magnétique peut être à l'origine de propriétés photomagnétiques pour le solide hybride (voir référence [5] par exemple).

Les études présentées dans cette thèse s'inscrivent donc au croisement de deux domaines de recherches très actifs : les solides hybrides organique – inorganique, ou 'MOFs', et le magnétisme moléculaire.

La recherche dans le domaine des MOFs a connu un intérêt immense au cours des quinze dernières années. De très nombreux exemples de ces solides ont été découverts et ce domaine de la science continue de grandir à une vitesse remarquable [6-12], en partie grâce aux innombrables possibilités offertes par la combinaison des chimies organique et inorganique, mais également en raison du fait que ces hybrides constituent une mine de systèmes pouvant avoir des propriétés très variées, parfois plusieurs, et capables d'éveiller l'intérêt du plus grand nombre, de la recherche fondamentale à l'application industrielle, de la catalyse à la physique du solide. Les applications de ces matériaux, potentielles ou déjà établies, concernent de nombreux domaines à commencer par le stockage et la capture des molécules gazeuses ( $\text{CO}_2$  pour sa reconversion [13],  $\text{H}_2$  pour les piles à combustible [14], alcanes de faibles masses molaires pour leur séparation [15-17]...), mais aussi la catalyse [18,19] (MOFs à sites métalliques 'ouverts', ligands organiques à propriétés catalytiques...), la délivrance de substances médicamenteuses [20], la détection [21], l'optique non linéaire [22], la luminescence [23] ou encore la ferroélectricité [24]. Notons le rôle important de plusieurs groupes de recherche dans le développement de ces solides hybrides, ceux de Gérard Férey, Omar Yaghi, Susumu Kitagawa, Jeffrey R. Long ou encore Anthony K. Cheetham.

Le magnétisme moléculaire est également un domaine en plein essor depuis plus d'une vingtaine d'années [8]. De nombreuses propriétés physiques ont émergé des systèmes sans cesse nouveaux et originaux offerts par la richesse de la chimie organométallique. Ces recherches ont suivi un développement logique suivant les progrès en synthèse organométallique. Les premières études concernaient des composés simples qui ont permis une compréhension détaillée des phénomènes de couplages magnétiques dans les composés magnétiques moléculaires. La contribution du français Olivier Kahn (1942 – 1999) dans ce domaine est unanimement reconnue [25]. Des 'amas moléculaires' ou 'clusters' plus complexes sont ensuite apparus, ces systèmes lorsqu'ils combinent une non-compensation de leurs spins

et une anisotropie magnétique conséquente se comportent comme des aimants malgré l'absence d'ordre à longue distance et en raison de la dynamique lente de retournement de leur aimantation (entités superparamagnétiques). Ces macro-spins individuels ont permis de mettre en évidence l'effet tunnel quantique macroscopique de l'aimantation [26,27] dans le composé  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ . L'ensemble des propriétés magnétiques mesurées sur cet amas moléculaire a conduit les chercheurs du domaine à employer le terme de 'Single-Molecule Magnet' (SMM). Depuis, d'autres systèmes ayant des propriétés similaires ont été synthétisés et étudiés, agrandissant ainsi de façon conséquente la famille des SMMs. Notons les contributions remarquables de Dante Gatteschi, George Christou, Peter Day, Eugenio Coronado, Michel Verdaguer, Wolfgang Wernsdorfer... Une autre famille de composés métallo-organiques a été largement investiguée et a suscité d'importants efforts de synthèse. Il s'agit de phases dans lesquelles les ions magnétiques ne sont plus isolés (composés 0D) mais se développant le long d'un axe (composés 1D), formant ainsi des chaînes de spins isolées les unes des autres. L'étude de ces systèmes présente un intérêt important en physique car les modèles théoriques y sont plus accessibles que pour les plus hautes dimensionnalités. De plus, des phénomènes de relaxation lente de l'aimantation ont pu être mis en évidence dans certains systèmes métallo-organiques 1D [28]. Il découle de ces propriétés dynamiques que ces chaînes se comportent, elles aussi, comme des aimants (cycles d'aimantation hystérétiques), à nouveau malgré l'absence d'ordre magnétique tridimensionnel. Ces propriétés leur ont valu le terme de 'Single-Chain Magnet' (SCM), par analogie avec les SMMs. Les phénomènes de relaxation lente pour des chaînes de spins magnétiquement isolées, et combinant une forte anisotropie magnétique avec des interactions ferromagnétiques, étaient prévus par R. J. Glauber dès 1963 [29]. Le magnétisme moléculaire a donc permis d'apporter une première observation expérimentale en 2001 [28]. Nous aurons l'occasion de revenir sur les propriétés dynamiques des systèmes 1D dans le chapitre 4.

Les travaux présentés dans cette thèse concernent la synthèse, la caractérisation structurale, et la caractérisation magnétique de solides hybrides organique – inorganique. Les composés étudiés sont dans certains cas inédits et dans d'autres cas connus mais leur magnétisme est alors modulé par la synthèse de solutions solides bimétalliques. En plus de l'étude du comportement magnétique de ces composés (mesures d'aimantation macroscopiques et diffraction des neutrons), nous attacherons également une importance à l'évaluation de l'effet magnétocalorique de certains d'entre eux. Nous montrerons que celui-ci peut présenter un intérêt fondamental pour la compréhension du magnétisme, ou parfois appliqué pour la réfrigération magnétique à très basse température.

Les méthodes employées pour la synthèse et la caractérisation de ces matériaux seront présentées dans une partie expérimentale. Cette première partie contient également des rappels concernant certains concepts ainsi que la méthode générale employée pour le traitement des données de diffraction des neutrons.

La thèse se développe en 6 chapitres après cette introduction et la partie ‘Méthodes expérimentales et concepts’, et se termine par une conclusion et des perspectives.

Les chapitres 1 à 3 concernent des composés hybrides ayant une architecture lamellaire dans laquelle des molécules dicarboxylates aromatiques pontent des feuillets d’hydroxydes de métaux de transition 3d. Nous débuterons par quelques compléments sur les travaux déjà développés à propos des solutions solides bimétalliques des hydroxy-téréphtalates de métaux de transition [1,2]. La fin du chapitre 1 ainsi que les chapitres 2 et 3 présentent quant à eux des composés nouveaux.

Les chapitres 4 et 5 regroupent des composés également à base de cations 3d mais pour lesquels le ligand dicarboxylate est un acide alcanedioïque de formule générale  $C_nH_{2n-4}O_4^{2-}$ . Nous verrons que la flexibilité de ce type de ligand a permis de stabiliser une structure à sous-réseau inorganique 1D pour laquelle le magnétisme est très riche (chapitre 4). De telles molécules donnent également lieu à des phases lamellaires qui sont présentées dans le chapitre 5. Pour ces dernières, deux approches seront développées dans le but de mieux comprendre les liens entre structures et magnétisme dans ces solides. Nous présenterons : *i)* une série de composés dans laquelle les feuillets magnétiques sont identiques mais pour lesquels l’espace entre ceux-ci est modulé par la longueur de la chaîne carbonée ; et *ii)* une série de composé pour laquelle le ligand dicarboxylate reste inchangé mais pour laquelle nous présenterons les différences de comportement magnétique en fonction du cation magnétique considéré.

Le chapitre 6 présente une famille de composés hybrides à base d’éléments 4f. L’évolution des propriétés structurales dans cette série de composés isotopes sera présentée, et nous nous attacherons à montrer le potentiel applicatif de l’effet magnétocalorique du composé à base de gadolinium.

Notons que les chapitres 1 et 5 présentent des solutions solides de composés pour lesquels plusieurs sites cristallographiques accueillent les cations magnétiques. Dans chacun de ces deux cas nous nous attacherons également à étudier la localisation des cations à travers les différents sites métalliques, et ce grâce à diverses méthodes qui seront comparées.



## Références

- [1] Anne Carton, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, **2006**.
- [2] Adel Mesbah, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, **2008**.
- [3] Guillaume Renaudin, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, **1998**.
- [4] Jean-Philippe Rapin, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, **2001**.
- [5] Shimizu, H.; Okubo, M.; Nakamoto, A.; Enomoto, M.; Kojima, N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10240–10247.
- [6] Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [7] Tranchemontagne, D. J.; Mendoz-Cortes, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257–1283.
- [8] Horike, S.; Shimomura, S.; Kitagawa, S. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695–704.
- [9] Férey, G. *Dalton Trans.* **2009**, 4400–4415.
- [10] *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*; Editeurs : Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R.; RSC Publishing, **2009**.
- [11] *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*; Editeurs : MacGillivray, L. R.; Wiley, **2010**.
- [12] Zhou, H. C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–674.
- [13] Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T. H.; Long, J. R. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781.
- [14] Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D. W. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782–835.
- [15] Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932.
- [16] Getman, R. B.; Bae, Y. S.; Wilmer, C. E.; Snurr, R. Q. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 703–723.
- [17] Wu, H.; Gong, Q.; Olson, D. H.; Li, J. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 836–868.
- [18] Corma, A.; Garcia, H.; Llabrés i Xamena, F. X. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606–4655.
- [19] Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196–1231.
- [20] Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268.
- [21] Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.
- [22] Wang, C.; Zhang, T.; Lin, W. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1084–1104.
- [23] Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162.
- [24] Zhang, W.; Xiong, R. G. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1163–1195.
- [25] Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New-York, **1993**.
- [26] Novak, M. A.; Sessoli, R. dans *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94* Editeurs : Gunther, L.; Barbara, B.; Kluwer Academic Publishers, **1995**; p 189.
- [27] Sangregorio, C.; Ohm, T.; Paulsen, C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4645.

- [28] Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760–1763.
- [29] Glauber, R. J. *J. Math. Phys.* **1963**, *4*, 294.



# Méthodes expérimentales et concepts

Ce chapitre ‘Méthodes expérimentales et concepts’ présente dans un premier temps les techniques de synthèse de solides hybrides ayant été développées et utilisées au cours de cette thèse. Par la suite, les méthodes et principes généraux des techniques de caractérisation employées, ainsi que les grands axes du traitement des données relatives à ces expériences sont présentés.

## I.1 Synthèse des solides hybrides

D’une façon assez générale, tous les composés étudiés au cours de cette thèse ont été synthétisés à partir *i)* d’un ligand organique dicarboxylique commercial dissout dans un solvant (eau et/ou solvant organique), ce éventuellement au moyen d’une réaction acide – base avec une base alcaline forte (NaOH ou KOH), et *ii)* d’une source de cations métalliques (sel, métal ou oxyde soluble dans le milieu considéré).

Le milieu réactionnel (solvant), la méthode de mélange des réactifs (ajout contrôlé ou mélange initial de tous les réactifs...) ainsi que les conditions (hydrothermales ou non), la durée (quelques heures à quelques jours) et la température du traitement de la solution ou de la suspension obtenue lors du mélange des réactifs sont autant de paramètres ajustables. Il en résulte une certaine complexité pour ces systèmes dont les synthèses peuvent, dans certains cas, être difficiles à reproduire sans une investigation systématique permettant de dégager le rôle de chacun des paramètres. Ces nombreux paramètres sont bien sûr source de diversité pour les solides hybrides synthétisés par ces méthodes.

Au cours de cette thèse, quelques composés ont été obtenus par un mûrissement de quelques heures dans les conditions normales de pression et de température alors qu’une grande majorité des synthèses a nécessité un traitement en autoclave. Nous présentons ici rapidement les dispositifs permettant la réalisation de ces synthèses.

### I.1.1 Système d'ajout contrôlé par pompes péristaltiques

Au cours de ce travail de thèse nous avons mis en place deux montages expérimentaux à base de pompes péristaltiques pour l'étape de mélange des réactifs dans le procédé de synthèse de nos échantillons. Ces deux montages sont très similaires, l'un permet de travailler dans un réacteur en plastique équipé d'un système de balayage par un gaz inerte (Figure I.1), l'autre est entièrement intégré dans une chambre anaérobie (Figure I.2). Tous deux sont pilotés par un ordinateur et se composent de deux pompes péristaltiques (*Ismatec*) et d'un pH-mètre (*Knick*). Un réacteur contient le ligand organique dicarboxylate dissous et les deux pompes sont respectivement utilisées pour l'ajout d'une solution de base et pour l'ajout d'une solution de sel métallique. Le logiciel *Labworksoft* permet l'interfaçage des trois composants (deux pompes et un pH-mètre) et, en particulier, la création de séquences permettant de commander leurs actions en fonction de paramètres mesurés et de valeurs de consignes choisies pour chaque expérience. Nous avons configuré une séquence de manière à pouvoir imposer une vitesse d'ajout pour la solution de sel métallique versée sur la solution de ligand dissous à un pH donné ; la solution de soude étant alors ajoutée à une vitesse variable gérée par le programme et de manière à maintenir un pH constant. Ainsi, en ajustant les concentrations des solutions de ligand ('réacteur'), de sel métallique ('réservoir sel') et de base ('réservoir base'), il est possible de réaliser des additions très lentes (2 à 10 mL par heure), en conservant un pH constant à 0,05 unités près.

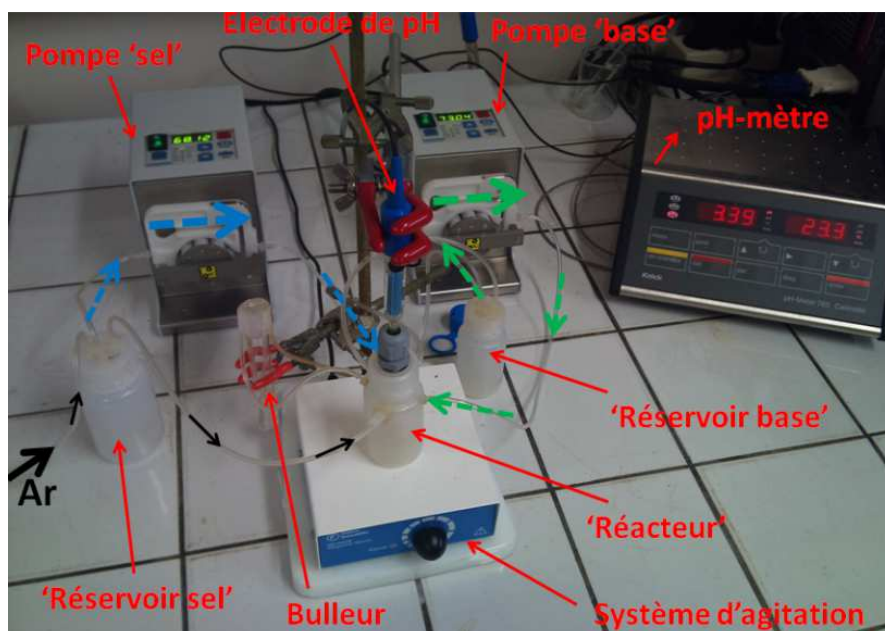


Figure I.1. Système de synthèse utilisant les pompes péristaltiques.



Figure I.2. Système de synthèse utilisant les pompes péristaltiques installé dans une chambre anaérobie.

Ces deux montages sont inspirés de ceux utilisés par l'équipe Matériaux Inorganiques (thématique Hydroxides Doubles Lamellaires) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand.

Les systèmes décrits ci-dessus remplacent la procédure 'manuelle' consistant à ajouter les réactifs ensemble à l'aide de pipettes pasteur de façon à éviter de fortes variations de pH, ou bien celle selon laquelle tous les réactifs sont placés en solution et où le pH est ensuite ajusté à la valeur souhaitée.

L'utilisation de ces systèmes de pompes péristaltiques apporte deux avantages importants dans la synthèse de nos solides hybrides. Les phases hybrides stabilisées pouvant fortement dépendre de la valeur du pH, le premier avantage réside donc dans la faible variation de pH autour d'une valeur consigne permettant d'éviter l'obtention d'échantillons polyphasés. Deuxièmement, le mélange lent des réactifs peut être envisagé comme un moyen permettant d'améliorer la structuration des composés.

Notons que la vitesse de mélange des réactifs est une variable supplémentaire et qu'il est légitime de penser qu'elle peut avoir une influence sur la nature du produit formé.

## I.1.2 Chauffage en conditions hydro- ou solvo-thermales

### I.1.2.1 Descriptif expérimental

La suspension généralement obtenue suite à l'étape de mélange des réactifs réalisée ou non à l'aide du système de pompes péristaltiques peut être suivie d'une phase de mûrissement dans les conditions normales (éventuellement à l'abri de l'oxygène), ou – dans la plupart des cas – d'un chauffage en réacteur autoclave permettant l'établissement d'une pression autogène (conditions dites 'hydrothermales' ou solvothermales' selon le milieu considéré). Les réacteurs utilisés sont de fabrication maison (Figure I.3). Le système se constitue d'un corps de réacteur en acier inox à l'intérieur duquel est introduit un bûcher en Téflon munit d'un couvercle reposant sur un joint de type Viton. Deux disques (acier inox), un couvercle (laiton) et une visse (aluminium) permettent le serrage, l'étanchéité, et donc la montée en pression du système. Les suspensions (plus rarement les solutions) obtenues lors du mélange des réactifs peuvent être placées dans ces réacteurs pour des durées allant de quelques heures à quelques jours. La température est limitée à 220°C par l'utilisation du Téflon.

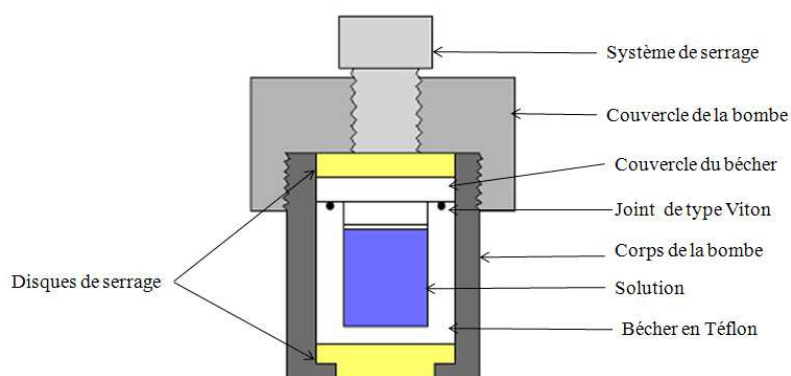


Figure I.3. Schéma d'un autoclave utilisé pour les synthèses en conditions hydro- ou solvo-thermales.

### I.1.2.2 Conditions hydrothermales

La majorité des composés présentés dans ce mémoire résultent de synthèses hydrothermales (milieu aqueux basique dans la plupart des synthèses présentées). Les conditions hydrothermales se manifestent dans la nature par la formation de certaines roches et minéraux. Le terme 'hydrothermal' possède en effet une origine géologique : en 1840 le géologue britannique Sir Roderick Murchison (1792 – 1871) évoque déjà 'l'action de l'eau à des températures et pressions élevées... amenant à la formation de roches et minéraux variés'.

[1]. Les sources chaudes, geysers et ‘champs hydrothermaux’ sont autant de manifestations en surface de la Terre de l’existence de phénomènes hydrothermaux en profondeur. Les fluides sursaturés en éléments chimiques mis en jeu dans ces phénomènes naturels conduisent à la formation de minéraux monocristallins et de roches en profondeur, et à la formation d’importantes concrétions lors de leur jaillissement en surface. La première utilisation d’une technologie hydrothermale date de 1845 et s’inspire de l’origine géologique du phénomène : il s’agit de la synthèse de monocristaux de quartz par Schafhäütl. Il s’en suit un certain nombre d’autres utilisations dont la synthèse de monocristaux de carbonate de barium et de strontium dans des tubes en verre par Bunsen (1848), les premiers prototypes d’autoclave par Morey (1914) puis Tuttle (1949). Dès 1913 Morey et Niggli font remarquer que ‘dans la méthode hydrothermale les composés sont sujets à l’action de l’eau à des températures... souvent considérablement au-dessus de la température critique de l’eau ( $\approx 374^\circ\text{C}$ )’. En 1923 Smith et Adams appliquent la méthode aux hautes pressions ( $> 10$  kbar) et hautes températures ( $> 1400^\circ\text{C}$ ). Il faudra attendre Capponi en 1973 pour les applications aux très hautes pressions ( $> 100$  kbar) et très hautes températures ( $> 1500^\circ\text{C}$ ) [1,2]. Les pressions atteintes dans un autoclave dépendent évidemment de son taux de remplissage, ce qui constitue donc un paramètre supplémentaire dans nos synthèses. La Figure I.4 présente l’évolution de la pression en fonction de la température pour différents remplissages [2,3].

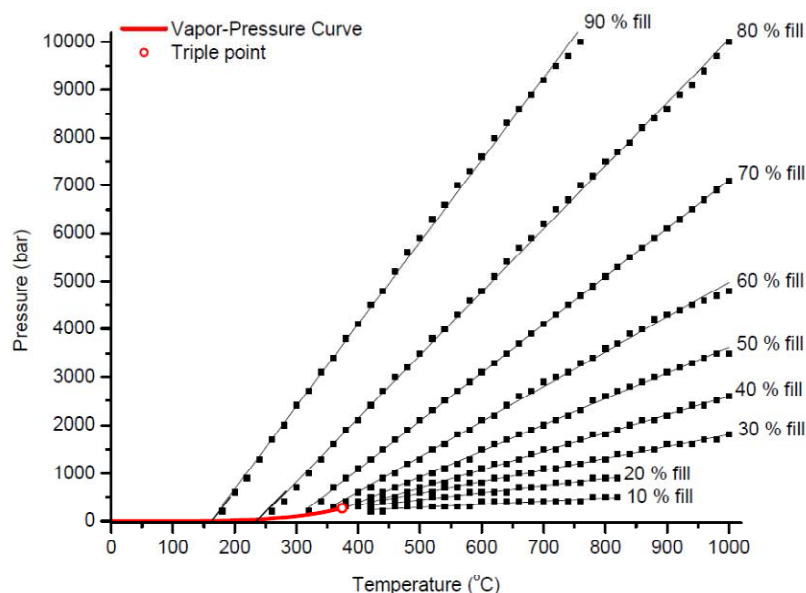


Figure I.4. Diagrammes pression – température de l’eau pour différents taux de remplissage [2,3].

L’application de l’hydrothermalisme à la synthèse de solides hybrides utilise des conditions dites ‘douces’ (températures généralement inférieures à  $200^\circ\text{C}$ ). Les pressions résultant de ces



conditions sont de l'ordre de quelques dizaines de bars, selon la température et le taux de remplissage du réacteur.

Les propriétés d'un solvant sont modifiées en fonction de la pression et de la température. Celles de l'eau sont bien connues jusqu'à des températures de 1000°C et des pressions de plusieurs centaines de kbars [4]. Les propriétés physicochimiques de l'eau dans des conditions de pression et/ou de température différentes des conditions normales peuvent être résumées en trois points [5,6] :

- La constante diélectrique augmente avec la pression [7] mais diminue lorsque la température augmente. Ainsi la solution dans une bombe hydrothermale se caractérise par une faible constante diélectrique : les électrolytes totalement dissociés dans les conditions normales forment des paires d'ions ou des complexes [5].
- La viscosité de l'eau diminue avec la température [8] et les espèces sont donc plus mobiles en solution hydrothermale.
- Le produit ionique de l'eau augmente fortement avec la température [9].

Selon Jean-Pierre Jolivet [5], dans les conditions hydrothermales douces de la chimie de nos hybrides « l'augmentation de pression jusqu'à une dizaine de bars ne semble pas avoir de rôle significatif sur la nature des produits obtenus. Par contre les effets thermiques, qui interviennent sur l'abaissement des barrières cinétiques, jouent surtout sur la modification des propriétés physico-chimiques du solvant en favorisant les interactions électrostatiques et la formation de liaisons hydrogène. ... L'état actuel de la connaissance de ces milieux réactionnels nécessite cependant d'observer une certaine prudence dans l'interprétation des mécanismes mis en jeu dans de telles conditions. ».

## I.2 Solides hybrides organique – inorganique

### I.2.1 Classification

Les solides hybrides organique – inorganique cristallins ou Metal-Organic Frameworks (MOFs) sont des réseaux d'ions métalliques reliés ensemble par l'intermédiaire de ligands organiques pontants. Les édifices obtenus peuvent être séparés en différentes catégories selon la dimensionnalité de leur sous-réseau inorganique. Dans l'immense majorité des cas les molécules organique utilisées sont connectées aux ions métalliques (M) grâce à la présence de

fonctions chimiques oxygénées (carboxylates dans la plupart des cas). Ces atomes d'oxygène peuvent conduire à la formation de connexions M – O – M. Dans le cas où ces connexions ne se font pas de manière étendue mais uniquement à l'intérieur d'un 'cluster', le sous-réseau inorganique est dit 0D. Les sous-réseaux inorganiques étendus sont, dans la plupart des cas, 1D ou 2D pour ces hybrides. Quelques exemples de composés à sous-réseau inorganique 3D existent cependant. La Figure I.5 donne une représentation schématique des trois premiers cas. Ces trois situations (0D, 1D, 2D) seront rencontrées dans les exemples étudiés dans la suite de ce mémoire. La Figure I.6 présente des exemples de la littérature pour les 4 dimensionnalités possibles du sous-réseau inorganique.

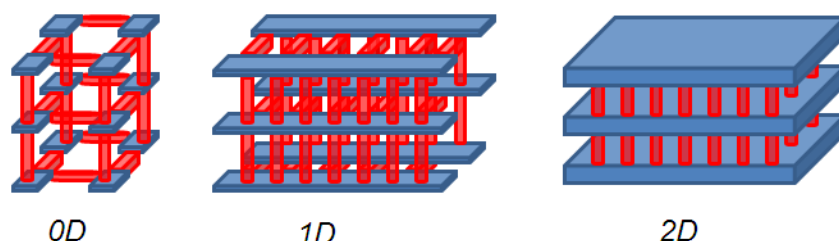


Figure I.5. Représentation schématique de solides hybrides organique – inorganique pour lesquels des sous-réseaux inorganiques de basse dimensionnalité sont observés. Les connecteurs rouges représentent des molécules organiques pontantes et les entités bleues sont les sous-réseaux inorganiques ponctuel (0D) ou étendus (1D et 2 D).

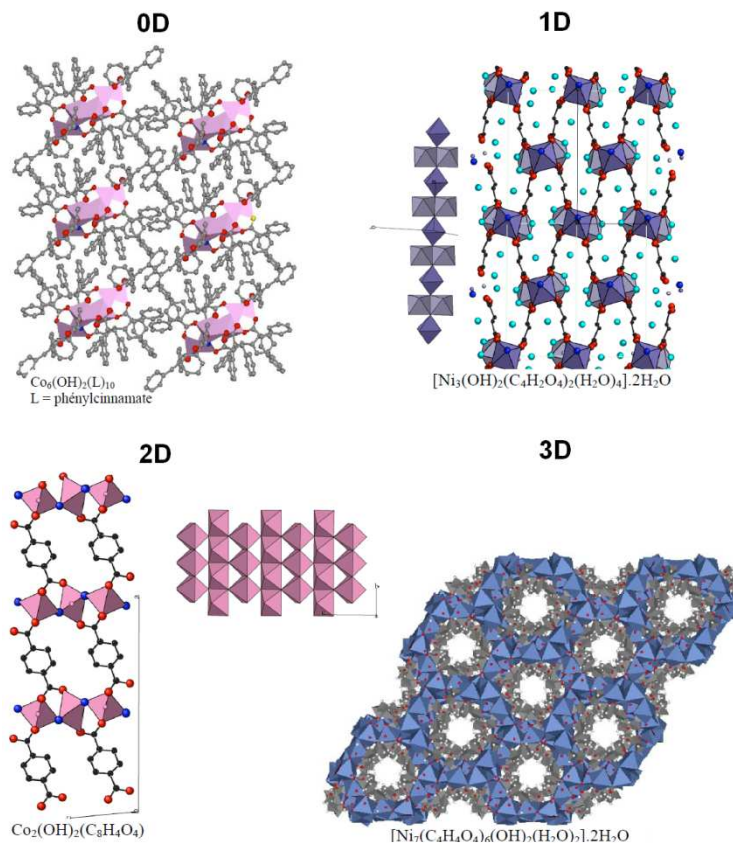


Figure I.6. Exemples de solides hybrides organique – inorganique.

## I.2.2 Description topologique

Une description topologique des composés hybrides étudiés tout au long de ce manuscrit sera présentée à la fin de chaque chapitre. L’immense variété des architectures observées dans les composés de type MOFs a conduit les chercheurs du domaine à décrire ces réseaux métallo-moléculaires de façon topologique, et ce de manière à les classer et à pouvoir mettre en lumière de fortes similitudes entre des composés de structures *a priori* éloignées.

Une description topologique d’un solide hybride est appelé ‘réseau’ (‘network’ ou ‘net’ en anglais). Un réseau est une collection polymérique de nœuds interconnectés entre eux par des liens [10] : « Chaque lien connecte deux nœuds et chaque nœud est connecté à au moins trois autres nœuds. Un nœud ne peut en aucun cas être connecté à deux nœuds, sinon il devient un lien. De façon similaire, un lien ne peut être connecté à plus que deux nœuds, sinon il devient un nœud. Puisque nous parlons ici de structures cristallines, le réseau doit aussi posséder une unité répétée et donc un nombre fini de nœuds et de liens. ».

Dans la suite de ce paragraphe nous reprenons quelques exemples simples de réseaux topologiques tirés de la référence [10], et ce de manière à introduire quelques concepts et notations.

Rappelons pour commencer la différence entre une description topologique et une description géométrique. La Figure I.7 représente deux réseaux géométriquement différents mais topologiquement identiques. Dans ces deux réseaux, il existe un unique nœud qui est connecté à trois autres nœuds (on notera 3-connecté), bien que dans un cas (gauche) ce nœud est trigonal et conduit à un réseau hexagonal alors que dans l’autre cas (droite) ce nœud est en forme de T et conduit à un réseau ‘mur de briques’. Le passage de l’un à l’autre se fait simplement par des distorsions, sans avoir besoin de casser les liens du réseau.

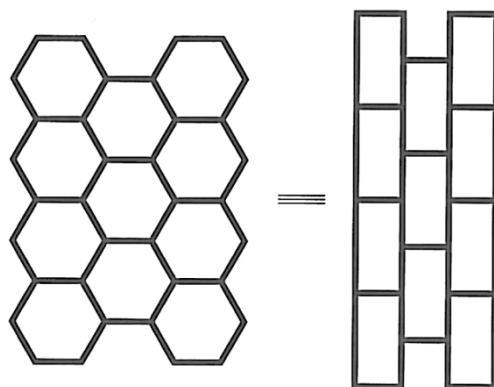


Figure I.7. Deux réseaux géométriquement différents mais de topologie identique [10].

La description topologique d'un réseau commence par la définition du nombre de nœuds différents et de leurs connectivités respectives. Dans les solides hybrides les ions métalliques, le centre des ligands ou les fonctions chimiques permettant de lier un ligand à un ion sont les exemples les plus fréquents 'd'objets chimiques' utilisés pour définir un nœud. Il est également possible de définir des nœuds plus étendus pouvant par exemple correspondre à un cluster d'ions métalliques et de ligands, il est alors important de définir avec précision le contenu de ces nœuds. Un réseau topologique est en général d'autant plus simplifié que les nœuds choisis regroupent un grand nombre 'd'objets chimiques'. On comprend ainsi aisément que la description topologique d'une structure cristallographique est une interprétation personnelle ; des topologies bien différentes peuvent être utilisées pour représenter une même structure. Il faut également garder à l'esprit que le nombre de nœuds topologiques peut être inférieur au nombre 'd'objets chimiques' utilisés pour les définir puisque deux nœuds de nature chimique différente peuvent être représentés par un seul nœud topologique. Le lecteur peut se référer aux articles de revue [11,12] pour de plus amples informations.

La classification et la comparaison des réseaux topologiques nécessitent évidemment l'utilisation d'une nomenclature permettant de décrire leurs caractéristiques essentielles : le type de nœud (nous en verrons les critères), et la stœchiométrie entre ces nœuds dans le cas où il y en a plusieurs. Nous présentons ici quelques exemples simples (Figure I.8) à partir desquels il est facile d'introduire la notation utilisée pour définir un nœud topologique. Une des propriétés mathématiques permettant de définir un nœud appartenant à un réseau est la définition des circuits les plus courts autour d'un nœud. Le circuit le plus court est défini comme étant le nombre de nœuds dans la boucle la plus petite du réseau pouvant être construite en utilisant deux liens à partir d'un nœud donné [10].

Lorsque tous les nœuds d'un réseau ont la même connectivité on parle de réseau uniforme platonique et la notation est du type  $(n,p)$  avec  $n$  la taille du circuit le plus court et  $p$  la connectivité du nœud. C'est le cas du réseau (a) de la Figure I.8 pour lequel le symbole  $(6,3)$  signifie *i)* qu'il y a un seul type de nœud, *ii)* que celui-ci est 3-connecté et, *iii)* que pour chacune des 3 paires de liens avec lesquelles on peut définir un circuit court autour de ce nœud, le circuit le plus court contient 6 liens.

Augmentons la complexité du réseau, l'exemple (b) présente à nouveau un réseau uninodal mais cette fois-ci les liens autour d'un nœud permettent de définir deux types de circuits courts. Autrement dit, autour d'un nœud il y a deux paires de liens possibles : *i)* deux liens identiques qui relient un nœud à un autre nœud d'un même carré, ou *ii)* un lien reliant un

nœud à un autre nœud d'un même carré et un lien reliant deux nœuds de deux carrés différents. A partir de cet exemple nous pouvons introduire le symbole de Schläfli, noté  $4.8^2$  dans le cas présent. Les deux chiffres séparés par un point sont le nombre de membres dans chacun des deux types de circuits courts, et l'exposant indique leur nombre lorsqu'il diffère de un. Pour résumer, dans l'exemple (b) on peut définir, à partir d'un nœud, un seul circuit à 4 membres et deux circuits identiques à 8 membres. Notons pour finir que la connectivité du nœud n'est pas explicitement donnée dans la notation de Schläfli mais que le nombre de paires de liens est directement obtenu en additionnant les exposants des circuits courts, ici  $1 + 2 = 3$  paires de liens, et que ce nombre de paires de liens  $N$  (ou 'nombre d'angles autour du nœud') est relié à la connectivité  $n$  selon  $N = [n(n+1)]/2$  (ici,  $n = 3$  et  $N = 3$ ).

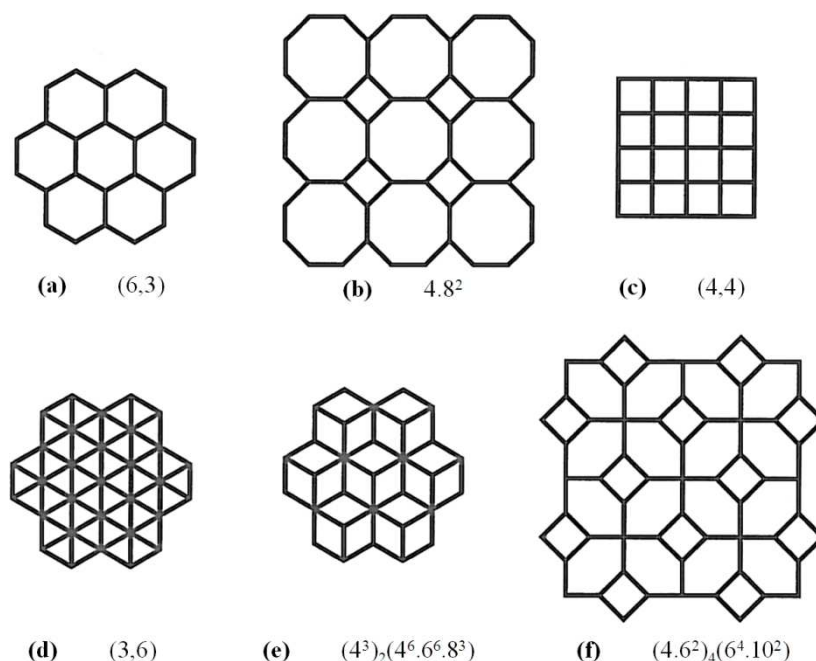


Figure I.8. Quelques réseaux 2D et leur notation topologique [10].

Les autres exemples de la Figure I.8 peuvent être aisément compris à partir des deux exemples détaillés ci-dessus. Dans les cas où plusieurs nœuds interviennent les symboles de Schläfli sont juxtaposés entre parenthèses et leur stoechiométrie est indiquée en index.

Nous avons présenté des exemples de réseaux 2D, dans le cas des réseaux 3D il devient rapidement difficile de repérer visuellement les différents circuits courts. Ainsi, un certain nombre de programmes ont été récemment développés afin de permettre le calcul des différents descripteurs mathématiques d'un réseau topologique préalablement défini. Le logiciel utilisé pour le traitement des réseaux topologiques des solides hybrides présentés dans ce manuscrit est TOPOS [13].

## I.3 Caractérisation des solides hybrides

Nous présentons dans cette section les techniques ayant permis d'identifier et de caractériser la structure, la composition et la chimie des composés hybrides étudiés.

### I.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X reste le nec plus ultra des techniques de caractérisation structurale. A l'heure de l'avènement des nanosciences, donc de l'étude de systèmes à des échelles de l'ordre du nanomètre, rappelons que seules les techniques de diffraction permettent une connaissance à l'échelle atomique d'un matériau cristallisé, avec une précision souvent largement inférieure à l'Angström.

Les structures cristallographiques présentées dans cette thèse proviennent à la fois de mesures réalisées sur monocristal et sur poudre.

#### I.3.1.1 Diffraction sur monocristal

Le diffractomètre Bruker Apex II Duo (Figure I.9) a été utilisé pour les résolutions structurales sur monocristal. Il est constitué de deux microsources avec des anticathodes en cuivre et en molybdène. Ces dispositifs offrent un flux intéressant et très ponctuel (de l'ordre de  $100\text{ }\mu\text{m}$ ) permettant l'étude de cristaux de très petite taille (jusqu'à environ  $10\text{ }\mu\text{m}$  selon la composition chimique). Le goniomètre à 4 cercles de géométrie 'kappa' permet une grande liberté dans le positionnement de l'échantillon au cours d'une même collecte. Le détecteur est un capteur CCD de haute sensibilité mesurant sur une zone active de  $62\text{ mm}^2$  et avec des distances cristal – détecteur pouvant être réduites jusqu'à  $38\text{ mm}$ . Ce capteur est constitué de  $4096 \times 4096$  pixels de  $15\text{ }\mu\text{m}^2$ .

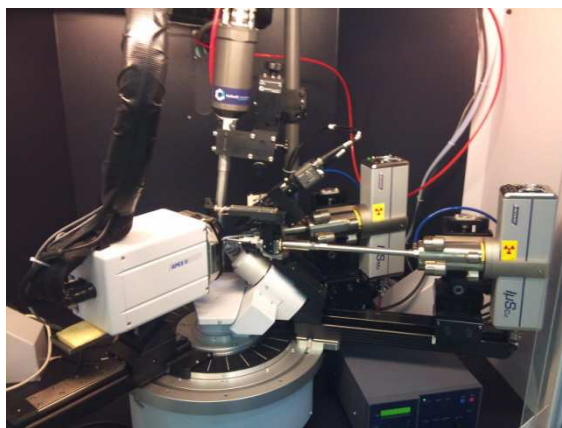


Figure I.9. Diffractomètre Apex II CCD Bruker.

Les monocristaux sont choisis sous une loupe binoculaire et placés à l'extrémité d'une boucle en matière plastique de 75  $\mu\text{m}$  de diamètre (MiTeGen).

Lors des collectes utilisées pour la résolution structurale, des images ont été enregistrées grâce au détecteur CCD en faisant tourner le cristal autour de l'axe  $\omega$  du goniomètre. La collecte, l'intégration et la mise à l'échelle sont réalisées par le logiciel BRUKER APEX II [14], de même que les corrections d'absorption calculées empiriquement à partir d'images de la collecte ou d'une vidéo permettant d'évaluer les dimensions du cristal selon différentes directions cristallographiques.

Pour les études sur monocristal, les structures ont été résolues par les méthodes directes avec le logiciel SIR-92 [15]. Les affinements sont quant à eux réalisés avec SHELXTL [16].

### I.3.1.2 Diffraction sur poudre

La majeure partie des études présentées dans ce mémoire ont été réalisées à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre. A la fin de chaque synthèse, les produits ont été contrôlés par cette méthode grâce à un appareil de laboratoire de type X'Pert Pro de chez Panalytical de géométrie Bragg-Brentano. Il s'agit plus précisément d'une configuration dite ' $\theta$ -  $\theta$ ' (contrairement au classique ' $\theta$ -2 $\theta$ ') et pour laquelle l'échantillon est fixe et horizontal alors que la source et le détecteur sont en mouvement. Ce diffractomètre est muni d'une anticathode en cuivre délivrant une radiation filtrée ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1,2} = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Le diffractomètre est piloté par le logiciel *X'Pert Data Collector*.

La détection s'effectue avec le détecteur X'celerator utilisant la technologie RTMS (Real Time Multiple Strip) permettant de réduire d'une façon considérable la durée de la mesure et d'éviter la saturation du détecteur. Grâce à son système d'optique PreFIX interchangeable et ses supports porte échantillon le diffractomètre X'pert pro offre une flexibilité remarquable pour passer d'un montage à l'autre (réflexion, transmission...). Nous avons essentiellement utilisé le montage présenté sur la Figure I.9 qui est très bien adapté pour la mesure rapide des échantillons synthétisés (montage en réflexion).



Figure I.9. Diffractomètre X'Pert Pro Panalytical (montage en réflexion).



Les données obtenues grâce à cet appareil de laboratoire permettent d'identifier les phases connues et de procéder aux premières étapes d'une résolution structurale dans le cas de composés nouveaux (recherche de maille essentiellement).

L'ensemble des caractérisations plus évoluées réalisées par diffraction des rayons X sur poudre ont été faites à partir de données acquises à différentes sources de lumière synchrotron. Deux lignes ont été utilisées :

i) La ligne CRISTAL au synchrotron SOLEIL, Saclay, France a été utilisée pour des expériences de diffraction des rayons X sur poudre à très haute résolution. Ces mesures ont permis la résolution structurale *ab initio* pour 5 composés hybrides présentés dans ce manuscrit. Le goniomètre 2 axes (SMP – Lyon) est équipé d'un détecteur composé de 21 détecteurs ponctuels, tous précédés d'un cristal analyseur de Si(111) permettant de mesurer uniquement le signal élastique. Le montage expérimental est présenté sur la Figure I.10. Les échantillons sont placés dans des capillaires en verre de diamètre interne  $\phi = 0,8$  mm et la diffraction est mesurée en transmission. La résolution exceptionnelle de  $0,001^\circ$  place cet instrument parmi les meilleurs. La mesure d'un échantillon pour ces expériences à très haute résolution angulaire est relativement longue (30 minutes à quelques heures).

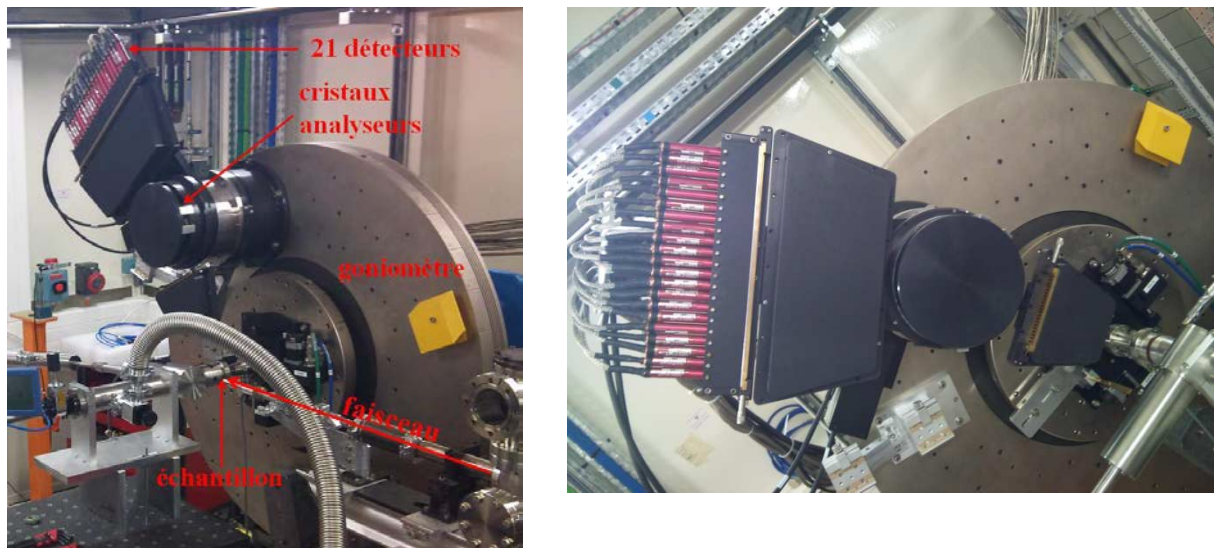


Figure I.10. Diffractionmètre 2 axes de la ligne CRISTAL à SOLEIL.

ii) La ligne MS-X04SA au synchrotron SLS (Swiss Light Source), Villigen, Suisse a été utilisée pour les études par diffraction au seuil des éléments. Ces mesures permettent de localiser les ions métalliques de numéros atomiques voisins dans des solutions solides bimétalliques de solides hybrides. Les études ainsi réalisées nécessitent le passage de chaque



échantillon à trois énergies différentes (seuil de chaque élément à localiser plus une mesure à plus haute énergie, loin des seuils d'absorption). Une très haute résolution angulaire n'étant pas nécessaire pour ces mesures, nous avons utilisé des détecteurs rapides en forme de 'banane' permettant l'acquisition des données de diffraction de tout le domaine angulaire en quelques secondes. Ces détecteurs 'MYTHEN' [17] sont constitués de détecteurs micrométriques en silicium positionnés les un à côté des autres. Le MYTHEN I utilisé au chapitre 1 contient 15360 détecteurs couvrant une gamme angulaire de  $60^\circ 2\theta$  et la version MYTHEN II utilisée au chapitre 5 est formée de 30720 détecteurs sur une gamme angulaire de  $120^\circ 2\theta$ . La résolution maximale reste excellente ( $0,0037^\circ$ ) et quelques secondes permettent d'obtenir un diagramme de diffraction avec une excellente statistique. La Figure I.11 donne un schéma général du diffractomètre 'poudres' de cette ligne de lumière.

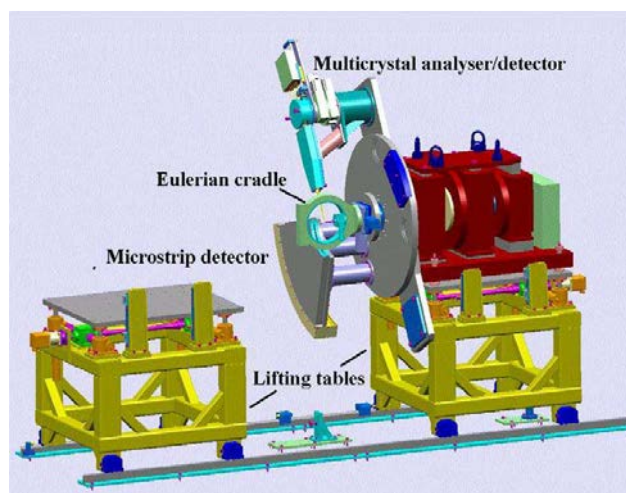


Figure I.11. Diffractomètre 2 axes de la ligne MS X04SA au SLS.

### I.3.1.3 Méthodes de résolution structurale par diffraction des rayons X sur poudre

Nous présentons ici rapidement les étapes clés des résolutions structurales présentées dans le manuscrit à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre.

Lorsqu'une synthèse conduit à un composé a priori monophasé et dont la structure semble inconnue, la première étape du traitement des données de diffraction des rayons X sur poudre est l'indexation des réflexions de Bragg observées dans une maille cristallographique de métrique et de symétrie données. Pour ce faire, une vingtaine de réflexions sont généralement sélectionnées et leurs maxima sont positionnés. Ce jeu de donnée (une vingtaine de valeurs angulaires et une longueur d'onde) est utilisé pour la recherche de maille avec différents logiciels. Nous avons utilisé les programmes TREOR [18], DICVOL [19] et X-Cell [20]. Ils

fonctionnent avec des algorithmes de recherche différents et il est souvent intéressant, voire conseillé, de comparer les différentes solutions retenues par chacun d'entre eux.

Une fois qu'une ou plusieurs métriques ont été retenues il est nécessaire de les tester ainsi que les différents groupes d'espace possibles pour chacune d'entre elles. Pour ce faire, des décompositions de Le Bail [21] ('profile matching' avec FullProf [22]) sont réalisées. Une attention particulière doit alors être portée aux valeurs des facteurs statistiques obtenus pour chaque maille et chaque groupe d'espace (analyse des extinctions systématiques). Cette étape est cruciale et il est nécessaire de se convaincre de la solution obtenue, sans quoi il est possible de perdre beaucoup de temps dans la suite du processus de résolution structurale.

Après avoir sélectionné une métrique et un groupe d'espace la résolution structurale à proprement parler peut commencer. Dans chacun des exemples de cette thèse nous avons utilisé le logiciel FOX [23] permettant de travailler dans l'espace direct à partir de diffuseurs entrés comme des 'objets' dans la maille. Il utilise un algorithme d'optimisation globale où il s'agit d'explorer la fonction  $\chi^2$  (voir plus loin) pour trouver le minimum global. Les modèles sont générés par des méthodes aléatoires de type Monte Carlo par le biais de deux algorithmes de minimisation (simulated annealing et parallel tempering). Le chemin vers la solution est fait en évaluant la fonction coût (Cost Function, CF) calculée par exemple à partir de  $\chi^2$ . L'algorithme du 'recuit simulé' est reproduit sur la Figure I.12.

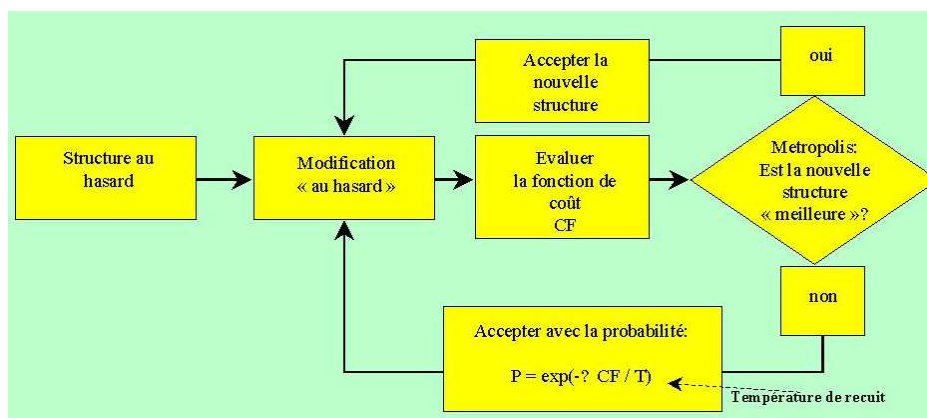


Figure I.12. Algorithme pour la méthode d'optimisation par 'recuit simulé'

Travaillant dans l'espace direct, le logiciel FOX est bien adapté pour la résolution de structures faisant intervenir des molécules. En effet, la connexion entre les atomes pourra être définie par une matrice Z ('Z-matrix'), ou matrice des contraintes. Elle est définie par les distances, les angles directs et les angles dièdres de la molécule et est utilisée de façon courante dans le domaine de la chimie théorique. Le nombre de paramètres libres est limité

ce qui permet de réduire la complexité de la fonction  $\chi^2$ . La matrice Z de la molécule de sébacate est donnée en exemple Figure I.13.

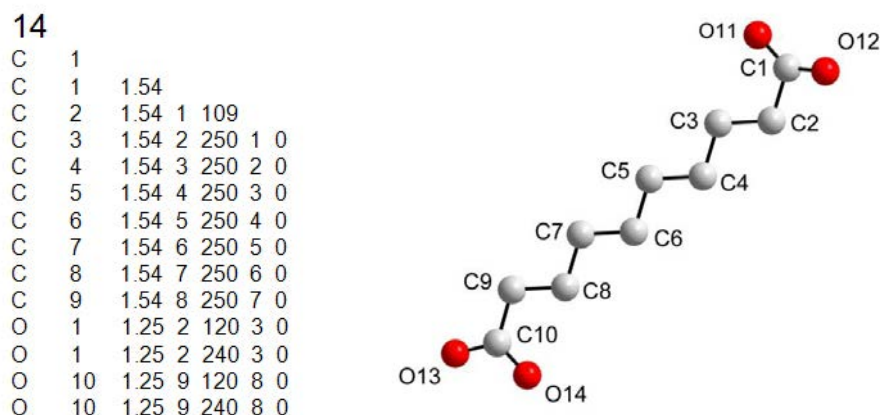


Figure I.13. Matrice Z de la molécule de sébacate.

La géométrie des molécules ainsi définies dans le logiciel FOX peut provenir de données expérimentales de bonne qualité ou de l'optimisation géométrique de la molécule par des méthodes de calcul semi-empirique ou quantique. Les molécules entrées sous forme de matrice Z peuvent être considérées comme des 'blocs' totalement rigides mais il est également possible de relaxer certains angles directs et dièdres et certaines distances afin de rendre possible l'exploration de plus de solutions lors de l'optimisation globale.

Outre l'intérêt de pouvoir définir ainsi les molécules, l'approche dans le réseau direct du logiciel FOX est particulièrement intéressante lorsqu'on travaille avec des composés assez faiblement cristallisés, là où l'utilisation des méthodes directes est très peu adaptée.

Dans le cas de nos solides hybrides, la multiplicité des positions générales et spéciales du groupe d'espace, la métrique et sa comparaison à celles de structures connues, ainsi que l'obtention d'informations concernant les formules chimiques envisageables (analyse thermogravimétrique notamment) permettent en général, après divers essais, d'établir un modèle structural grâce à ces méthodes dans l'espace direct.

La dernière étape consiste à affiner le modèle structural déterminé dans l'espace direct. Le logiciel FullProf [22] a été utilisé dans tous les cas traités dans ce mémoire. Les multiples possibilités qu'il offre pour les affinements Rietveld en font un outil de premier choix. Nous avons, dans certains cas favorables, affiné indépendamment les coordonnées de chaque atome. Il est également possible de définir les molécules comme des blocs rigides lors des affinements Rietveld réalisés avec FullProf, ce qui s'est avéré nécessaire pour les composés les moins bien structurés. Pour ce faire, la molécule définie sous forme de matrice Z utilisée dans FOX est

importée dans Fullprof (conversion en coordonnées internes). Les paramètres ajustables sont alors les coordonnées et les angles d'Euler permettant de positionner le bloc rigide. Il est également possible d'affiner des angles directs et dièdres et des distances dans la molécule.

#### I.3.1.4 Fonctions de profil des raies de Bragg

La modélisation du profil d'une réflexion de Bragg passe par la définition d'une fonction de profil qui sera utilisée pour l'ajustement de l'ensemble d'un diffractogramme.

Une fonction de profil autorise l'affinement d'un certain nombre de ses paramètres, permettant ainsi d'ajuster au mieux les données d'un échantillon. Ces paramètres sont affinés lors de la décomposition de Le Bail [21] du diffractogramme. Deux fonctions ont été employées, une pseudo-Voigt simple ('fonction 5' dans Fullprof) et la fonction 'Thompson-Cox-Hastings' [24] qui est une pseudo-Voigt intégrant la contribution instrumentale à la forme des raies de Bragg grâce à la mesure d'un standard dont l'effet sur la forme et l'élargissement des raies est très faible ('fonction 7' dans Fullprof). L'utilisation de cette seconde fonction permet donc une meilleure évaluation de la contribution de l'échantillon et donc des informations qu'il est possible d'extraire des profils de raies (taille de cristallites, microcontraintes...). Les matériaux standards (*National Institute of Standard and Technologies*) mesurés afin de définir la 'fonction de résolution instrumentale' sont du  $\text{LaB}_6$  pour les mesures en réflexion (X-Pert Pro) et du NAC ( $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ ) pour les mesures en transmission (mesures synchrotron).

### I.3.2 Spectroscopie Infrarouge

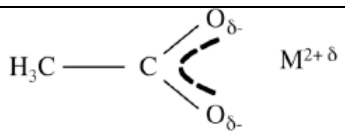
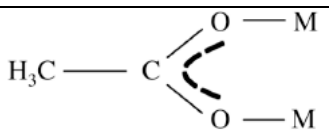
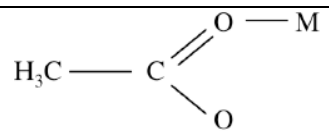
Des spectres FTIR (Fourrier Transform InfraRed) ont été enregistrés pour chacun des nouveaux composés hybrides avec un appareil de type Bruker ALPHA FT-IR équipé d'un module ATR (Attenuated Total Reflectance). Ce module permet l'étude directe de solides sans préparation de l'échantillon. Son principe repose sur l'émergence d'ondes évanescentes à la surface opposée d'un cristal éclairé par une lumière dans une géométrie permettant une réflexion totale de l'onde incidente.

Cette méthode spectroscopique s'avère particulièrement utile dans nos travaux puisqu'elle permet de disposer très rapidement et très facilement d'informations de premier choix. L'identification de bandes de vibrations caractéristiques dans le solide synthétisé permet en effet de confirmer la présence de la molécule utilisée dans le solide obtenu, d'évaluer la

présence de molécules d'eau ou de groupements hydroxydes avec une nette distinction entre les deux, ou encore de caractériser le mode de connexion des ligands carboxylates.

Ce dernier point est très intéressant pour l'étude de nos composés et il a été montré par le passé que la différence  $\Delta\nu_{\text{as-s}}$  observée entre les fréquences de vibration des modes d'élongation symétrique  $\nu_s$  et antisymétrique  $\nu_{\text{as}}$  d'une fonction carboxylate dépend de son mode de connexion [25]. Cette valeur dépend de la force et du nombre de liaison entre la fonction carboxylate et le ou les cations liés. Les valeurs connues pour les ions acétates sont utilisées comme référence (Tableau I.1). D'une façon générale l'éclatement entre ces deux modes de vibration est d'autant plus marqué que l'un des deux atomes d'oxygène possède un environnement chimique différent du premier.

Tableau I.1. Valeurs de  $\Delta\nu_{\text{as-s}}$  pour les différents modes de coordination des ions acétates [25].

| Ionique                                                                            | Pontant                                                                            | Monodentate                                                                         |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $120 \text{ cm}^{-1} < \Delta\nu_{\text{as-s}} < 200 \text{ cm}^{-1}$              |                                                                                    | $200 \text{ cm}^{-1} < \Delta\nu_{\text{as-s}} < 500 \text{ cm}^{-1}$               |
|  |  |  |

### I.3.3 Analyse thermogravimétrique

Le principe de cette mesure repose sur l'enregistrement, lors d'une montée en température, de la perte de masse subie par un échantillon (ATG, Analyse ThermoGravimétrique) ainsi que des quantités de chaleur liées aux réactions de l'échantillon de manière relative à une référence chimiquement stable telle que l'alumine (ATD, Analyse Thermique Différentielle). L'échantillon est placé dans une nacelle en alumine ou en platine montée sur une canne (ATD) reliée à une microbalance (ATG). Lors de la montée en température, les pertes de masses dues à la déshydratation, à la déshydroxylation et à la décomposition des produits organiques sont mesurées et exploitées de manière quantitative. Les pics endothermiques ou exothermiques mesurés par la canne ATD permettent de déterminer avec précision les températures où ont lieu les réactions et ainsi de calculer au mieux les pertes de masse dues à chacune sur le signal ATG.

L'appareil utilisé, de type *SETARAM 'TG/ATD 92-16.18* (Figure I.14) fonctionne dans une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 1500°C. Nos échantillons

sont chauffés jusqu'à 600°C avec une vitesse de 1°C/min sous flux d'air. Les produits obtenus après ce chauffage sont caractérisés par diffraction des rayons X.



Figure I.14. Photographie de la thermobalance *SETARAM TG/ATD 92-16.18*.

Ces mesures sont d'une grande importance car elles apportent des informations essentielles pour la résolution structurale (présence de molécules d'eau avec distinction possible entre eau d'inclusion et eau structurale, hypothèses sur les rapports entre ions métalliques, groupements hydroxyde et molécule dicarboxylate).

## I.4 Caractérisations magnétiques

### I.4.1 Remarques préalables

#### I.4.1.1 Magnétisme et notations

Rappelons rapidement que la grandeur qui résume les propriétés magnétiques d'une substance est la susceptibilité magnétique notée  $\chi$ . Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique homogène  $\vec{H}$  il acquiert une aimantation  $\vec{M}$ .

La susceptibilité magnétique est définie comme suit :  $\chi = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}}$

Si l'échantillon est magnétiquement isotrope et si le champ est faible on peut noter  $\chi_M = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}$

La susceptibilité molaire  $\chi_M$  d'un composé s'exprime en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (système cgs-emu).

*Dans la suite de ce manuscrit toutes les quantités magnétiques données par mole (notation  $\text{mol}^I$ ) sont données pour une mole du produit désigné par sa formule chimique. Dans certains cas les quantités magnétiques sont données par mole d'ion magnétique et la notation en fait alors clairement état, par exemple  $\text{Co(II)}\text{mol}^I$  signifie par mole d'ions  $\text{Co(II)}$ .*

Les données magnétiques présentées dans le manuscrit sont corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du composé considéré. La contribution du porte échantillon est évaluée par une mesure ‘à vide’ et celle du composé est déterminée grâce aux incréments structuraux (constantes de Pascal) tirés de la référence [26].

Toutes les mesures magnétiques ‘isochamp’, i.e. celles pour lesquelles nous présenterons une évolution thermique du signal de l'échantillon, ont été réalisées selon une procédure ‘Field-Cooled Cooling’ sauf cas contraire explicitement mentionné ‘Zero-Field Cooled’. Ces mesures abrégées FCC et ZFC correspondent respectivement à la mesure du signal magnétique à mesure que l'échantillon est refroidit sous champ continu, ou bien à mesure que l'échantillon est réchauffé sous champ continu après avoir été refroidit en champ nul.

#### I.4.1.2 Interactions dipolaires

Si des interactions d'échange magnétique peuvent s'établir grâce aux chemins d'échange existant dans les sous-réseaux magnétiques des solides hybrides que nous présenterons (M – O – M, voire M – O – C – O – M), les interactions magnétiques entre ces sous-réseaux sont quant à elles quasi exclusivement d'origine dipolaire.

Contrairement à l'interaction d'échange, l'interaction dipolaire est une interaction à longue distance et sera d'autant plus importante que le nombre de spins impliqués sera grand. En fait, ces interactions deviennent suffisamment importantes pour promouvoir un couplage entre les sous-réseaux magnétiques lorsqu'on considère qu'elles agissent entre paquets de spins corrélés et non pas entre spins seuls éloignés d'une longue distance. En d'autres termes, si le sous-réseau magnétique n'est pas un ‘objet’ ponctuel ne bénéficiant d'aucune interaction d'échange étendue, l'énergie dipolaire dépendra directement de la longueur de corrélation dans le sous-réseau considéré (1D ou 2D pour les exemples traités dans ce manuscrit).

L'énergie dipolaire entre deux spins  $\mathbf{S}_i$  et  $\mathbf{S}_j$  séparés d'une distance  $\mathbf{r}_{ij}$  s'écrit [27]:

$$E_{ij}^{\text{dip}} = \mu_B^2 g^2 \frac{1}{r_{ij}^3} \left[ \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right]$$

Soit  $\theta_{ij}$  l'angle entre le  $\mathbf{S}_i$  et  $\mathbf{r}_{ij}$ .

Si les spins sont parallèles on a :

$$E_{ij}^{\text{dip}} = \mu_B^2 g^2 \frac{S_i S_j}{r_{ij}^3} [1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}]$$

minimum pour  $\theta_{ij} = 0$ .

Si les spins sont antiparallèles on a :

$$E_{ij}^{\text{dip}} = \mu_B^2 g^2 \frac{S_i S_j}{r_{ij}^3} [-1 + 3 \cos^2 \theta_{ij}]$$

minimum pour  $\theta_{ij} = \pi/2$ .

Pour plus d'informations concernant le rôle des interactions dipolaires dans la mise en ordre à longue distances des aimants de basse dimensionnalité, le lecteur peut se référer à la référence [28].

#### I.4.1.3 Transitions de phases et phénomènes critiques

Les solides hybrides organique – inorganique étudiés dans ce mémoire présentent, pour la majorité d'entre eux, des transitions de l'état paramagnétique vers un ordonné à longue distance. Ces transitions ont été étudiées lorsqu'elles interviennent à des températures atteignables dans des conditions cryogéniques 'classiques' ( $T > 2$  K). Il convient donc de donner quelques rappels sur les transitions de phase, et plus précisément sur les transitions de phase magnétiques.

Il existe de nombreuses manières de définir les transitions de phases. L'une de ces définitions est la manière formelle utilisée en physique statistique selon laquelle, s'il existe deux états d'une même substance (deux phases) alors, à la température de transition, l'énergie libre  $F$  de ces deux phases doit être identique. La dérivée première de l'énergie libre, par exemple l'entropie  $-\partial F/\partial T$ , peut montrer un pic à la transition et on parle alors de transition du premier ordre. Il peut également arriver que cette dérivée première soit continue et que la discontinuité soit observable dans la dérivée seconde de l'énergie libre. Par exemple, la chaleur spécifique  $C = -V^{-1} T \partial^2 F/\partial T^2$  peut présenter un pic à la température de transition et on parle alors de transition du second ordre. Les transitions du second ordre sont également appelées transitions de phases continues. Les deux types de transitions diffèrent donc par les singularités observables dans la mesure expérimentale de certaines grandeurs physiques.

Une approche plus intuitive peut être présentée comme suit. Dans les transitions du premier ordre, deux phases (par exemple un liquide et un gaz) existent dans une large gamme de



température. Leurs énergies libres dépendent de la température d'une façon différente et, à la température de transition  $T_C$  (température critique), elles deviennent égales. En l'occurrence, en dessous de  $T_C$  l'énergie libre du liquide est plus faible, le liquide est stable et le gaz métastable, alors qu'au dessus de  $T_C$  l'énergie du gaz est plus faible, c'est le liquide qui est métastable. L'image pouvant être donnée des transitions du second ordre est complètement différente de celle venant d'être exposée. Dans ces transitions il existe deux phases qui diffèrent par une certaine symétrie. Une phase possède cette symétrie (phase haute température) alors que dans l'autre phase cette symétrie est brisée (phase basse température). La transition du second ordre est donc définie par une brisure spontanée de symétrie. Mathématiquement ceci est décrit par les groupes de symétrie des deux phases mises en jeu. La symétrie de la phase 'basse température' doit être un sous-groupe de celle de la phase 'haute température' ; si ce n'est pas possible la transition ne peut être une transition du second ordre. La quantité qui caractérise la brisure spontanée de symétrie est appelée paramètre d'ordre ( $\eta$ ), il s'agit de l'aimantation pour les transitions de phase magnétiques. La définition des transitions du second ordre basée sur le changement de symétrie du paramètre d'ordre est un des concepts de la théorie de Landau des transitions de phases continues. Dans cette approche, en raison des considérations mathématiques évoquées ci-dessus, les deux phases ne peuvent coexister, excepté à la température de transition. Ainsi, le paramètre d'ordre prend une valeur non nulle dans la phase de basse symétrie et cette valeur diminue à mesure que la température augmente pour finalement devenir nulle à  $T \geq T_C$ .

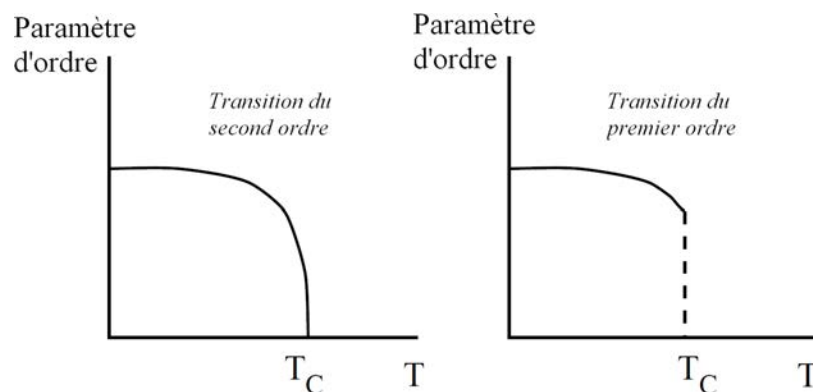


Figure I.15. Variation thermique du paramètre d'ordre pour les transitions de phases du premier et du second ordre.

Un développement mathématique plus complet de la théorie de Landau permet de montrer que la dépendance en température ( $T$ ) et en champ ( $H$ ) de diverses quantités peut être exprimée en lois de puissance. Il est possible d'identifier un certain nombre *d'exposants*

*critiques* qui sont les puissances de ces dépendances. Par exemple, pour  $H = 0$  on a le paramètre d'ordre  $\eta \propto (T_C - T)^{1/2}$ ; pour  $T = T_C$ ,  $\eta \propto H^{1/3}$ ; ou encore la susceptibilité relative au paramètre d'ordre  $\chi \propto |T_C - T|^{-1}$ .

Après 1960, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des *phénomènes critiques*. Ils se réfèrent à l'étude du paramètre d'ordre à l'approche d'une transition de phase continue et ont révélé l'existence de ressemblances frappantes dans le comportement de systèmes physiques très différents. Pour ces différents systèmes il a été observé que les comportements du paramètre d'ordre, de la capacité thermique massique et de la susceptibilité relative au paramètre d'ordre sont très différents des comportements prévus par la théorie de Landau. Cela met en évidence le rôle fondamental des *fluctuations du paramètre d'ordre* dans les transitions de phase du second ordre.

Il est actuellement pensé, bien que non prouvé, que les exposants critiques se définissent en classes universelles (car applicables à des systèmes très variés) dont les valeurs ne dépendent que de la dimensionnalité du système ( $D = 0, 1, 2$  ou  $3$ ), de la dimensionnalité du spin ( $n = 1, 2$  ou  $3$ ) et de l'étendue des interactions. On entend par dimensionnalité du spin son caractère anisotrope uniaxial ( $n = 1$ , 'spin Ising'), anisotrope planaire ( $n = 2$ , 'spin XY') ou isotrope ( $n = 3$ , 'spin Heisenberg'). Pour poursuivre sur l'exemple des transitions magnétiques, à l'approche d'une transition du second ordre, l'aimantation est proportionnelle à  $\tau^\beta$  avec  $\tau = (T - T_C)/T$  la température réduite. La susceptibilité magnétique  $y$  est quant à elle proportionnelle à  $1/\tau^\gamma$ . Les valeurs des exposants critiques  $\beta$  et  $\gamma$  au voisinage de la température critique sont données ci-dessous [29].

Tableau I.2. Exposants critiques et présence et absence d'ordre à longue distance pour différents modèles [29,30].

|                                     | <b>D = 0</b>        | <b>D = 1</b>                               | <b>D = 2</b>                                    | <b>D = 3</b>                          |
|-------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>n = 3</b><br><b>(Heisenberg)</b> | Superparamagnétisme | Pas d'ordre à longue distance à $T \neq 0$ |                                                 | $\beta = 0,3647$<br>$\gamma = 1,3866$ |
| <b>n = 2</b> (XY)                   |                     |                                            | $\gamma = \infty$ pas d'ordre à longue distance | $\beta = 0,346$<br>$\gamma = 1,316$   |
| <b>n = 1</b> (Ising)                |                     |                                            | $\beta = 1/8$<br>$\gamma = 7/4$                 | $\beta = 0,3250$<br>$\gamma = 1,2402$ |

## I.4.2 Mesures magnétiques

### I.4.2.1 Le module ‘ACMS’ du système ‘PPMS’

Une bonne partie des mesures magnétiques présentées ont été réalisées sur un appareil de type PPMS-9T (Physical Property Measurements System, Quantum Design) équipé du module ACMS (AC/DC Magnetometry System). Le PPMS est un système de mesure de propriétés physiques versatile basé sur une enceinte cryostatique (bain d’hélium liquide) accueillant une bobine supraconductrice. L’ensemble permet d’atteindre des températures échantillon jusqu’à 1,8 K et peut être utilisé pour des mesures très variées (magnétométrie, chaleur spécifique, résistivité...) grâce à une gamme de modules connectables au fond du cryostat. Le passage d’une ‘option’ de mesure à l’autre se fait en quelques minutes. L’appareil est présenté sur la Figure I.16.



Figure I.16 : Magnétomètre PPMS-9T

L’option ‘ACMS’ est formée d’un moteur permettant le déplacement de l’échantillon dans la bobine de détection présentée Figure I.17. Pour les mesures d’aimantation en champ continu (DC), l’échantillon est placé dans un champ magnétique induit par la bobine supraconductrice et la mesure se fait par extraction : l’échantillon, aimanté par le champ appliqué, est déplacé selon l’axe de la bobine supraconductrice ce qui génère une variation de flux magnétique dans les bobines de mesures coaxiales. Cette variation de flux est proportionnelle à l’aimantation de l’échantillon et induit un courant dans la bobine de détection. Ce courant est amplifié, mesuré, puis traité par l’électronique associée au système.

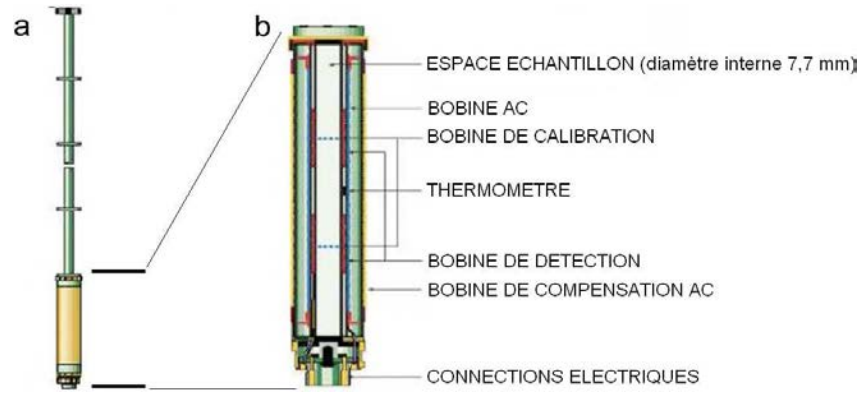


Figure I.17 : Système ACMS du magnétomètre PPMS.

Le système de mesure présenté Figure I.17 incorpore également une bobine permettant d'appliquer un champ magnétique de faible amplitude ( $2 \cdot 10^{-7} \text{ mT} \leq H_{AC} \leq 1,5 \text{ mT}$ ) à l'échantillon. C'est cette bobine qui est utilisée pour les expériences en champ alternatif (AC). Elle permet l'application du champ à des fréquences variant de 10 Hz à 10 kHz. Le 'champ AC' peut éventuellement être superposé à un champ magnétique continu ('champ DC'). La présence de bobines de compensation permet d'assurer le confinement du champ magnétique d'excitation AC au niveau de l'échantillon et ainsi d'éviter des interactions avec les éléments à proximité (chambre échantillon, bobine supraconductrice...). La bobine de calibration permet d'assurer une détermination précise des parties réelle et imaginaire de la réponse AC d'un échantillon en prenant en compte le décalage de phase dû à l'instrumentation entre le signal magnétique appliqué et le signal magnétique mesuré. Le signal est mesuré par la même bobine de détection que pour les mesures DC. Il est possible de mesurer les harmoniques du signal AC jusqu'au dixième ordre.

Dans la limite des basses fréquences, les mesures AC se rapprochent des mesures DC et l'aimantation de l'échantillon suit alors la courbe  $M(H)$  qui serait mesurée au cours d'une expérience en champ continu. Tant que le champ alternatif est petit, l'aimantation induite peut s'écrire :  $M_{AC} = (dM/dH) \cdot H_{AC} \cdot \sin(\omega t)$  où  $\omega$  est la pulsation ( $\omega = 2\pi f$  avec  $f$  la fréquence du champ AC) et  $dM/dH$  est la pente de la courbe  $M(H)$  en  $H$  (i.e. la susceptibilité).

Aux plus hautes fréquences, des effets dynamiques interviennent et l'aimantation AC s'écarte de la courbe  $M(H)$ . L'aimantation AC peut être '*en retard*' par rapport au champ alternatif. Il est donc possible de définir une composante en phase, ou réelle ( $\chi'$ ) et une composante hors phase, ou imaginaire ( $\chi''$ ), telles que  $\chi_{AC} = \chi' - i\chi''$  avec  $\chi' = \chi_{AC} \cdot \cos \varphi$  et  $\chi'' = \chi_{AC} \cdot \sin \varphi$ , donc  $\chi_{AC} = (\chi'^2 + \chi''^2)^{1/2}$ , où le déphasage  $\varphi$  est donné par  $\varphi = \arctan(\chi''/\chi')$ .

### I.4.2.2 Mesures AC et phénomènes dépendants du temps

Pour les phénomènes dépendants du temps la susceptibilité alternative, ou susceptibilité AC, a un rôle important puisqu'il est possible d'accéder aux parties réelle et imaginaire de la susceptibilité complexe.

En présence d'un champ alternatif, la réponse d'un échantillon dépend de la fréquence de cette excitation magnétique. On note  $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$ .

On considère un phénomène magnétique dépendant du temps et caractérisé par un temps caractéristique  $\tau$ .

Lorsque la variation du champ externe est lente par rapport à la relaxation de l'aimantation (i.e.  $\omega \ll \tau^{-1}$ ) alors l'aimantation est toujours à l'équilibre au cours de la mesure expérimentale. Dans ce cas la susceptibilité mesurée est la même que la susceptibilité statiques et elle est appelée susceptibilité isotherme,  $\chi_T$ .

Si la fréquence du champ appliqué est bien supérieure au temps de relaxation (i.e.  $\omega \gg \tau^{-1}$ ) alors le système magnétique est isolé de l'extérieur et une susceptibilité dite adiabatique  $\chi_S$  est mesurée et est plus petite que la susceptibilité  $\chi_T$ .

La susceptibilité dynamique peut être notée :

$$\chi(\omega) = \chi' - i\chi'' = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau}$$

avec

$$\chi' = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{et} \quad \chi'' = \omega\tau \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Les susceptibilités isotherme et adiabatique peuvent être facilement visualisées par les limites 'basse fréquence' et 'haute fréquence' d'un diagramme représentant la partie réelle de la susceptibilité complexe en fonction de la pulsation du champ alternatif (Figure I.18).

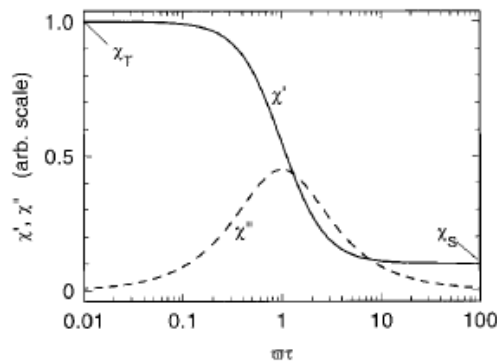


Figure I.18 : Parties réelle  $\chi'$  et imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité alternative en fonction de la pulsation du champ magnétique d'excitation.

### I.4.2.3 Mesures par magnétométrie à SQUID à très basse température

Le chapitre 4 présente des mesures magnétiques réalisées par Elsa Lhotel (Institut Néel, Grenoble, France) grâce aux magnétomètres à SQUID équipés de cryostats à dilution développés par Carley Paulsen au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures.

Deux magnétomètres ont été utilisés [31] :

- un magnétomètre ‘haut champ’ équipé d’une bobine supraconductrice pouvant produire des champs de 8 T.
- un magnétomètre ‘bas champ’ optimisé pour des champs de faible amplitude et des mesures en champ alternatif. Les bobines peuvent produire des champs magnétiques alternatifs jusqu’à 0,5 mT et des champs magnétiques continus jusqu’à 0,2 T.

Les deux appareils de mesures sont équipés d’un réfrigérateur à dilution miniature permettant d’atteindre des températures allant jusqu’à 75 mK.

Les deux magnétomètres à SQUID sont équipés d’un système d’extraction permettant d’obtenir les grandeurs mesurées (aimantation et susceptibilité alternative) en valeur absolue.

### I.4.3 Mesures de chaleur spécifique

Le PPMS dispose également d’un module permettant de mesurer la chaleur spécifique d’un matériau à pression constante, définie par :

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

Dans cette configuration de mesure le puits échantillon équipé des bobines AC et de détection est remplacé par un ‘puck’ qui est connecté électriquement au fond de la chambre expérimentale du PPMS (Figure I.19).

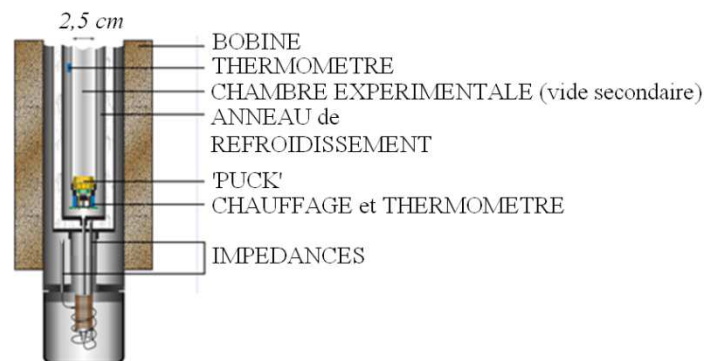


Figure I.19 : Montage ‘chaleur spécifique’ sur le système PPMS.

L'échantillon est compacté sous la forme d'une pastille de 3 mm de diamètre et fixé à l'aide de graisse sur la plateforme échantillon (Figure I.20). Cette dernière contient un thermomètre et une résistance de chauffage. De petits fils électriques permettent la conduction du courant et de la chaleur entre la plateforme et le puck en laiton jouant le rôle de bain thermique. La chambre expérimentale est placée sous vide secondaire afin que les transferts de chaleur se fassent au maximum par les fils et puissent ainsi être mesurés. La graisse à vide (APIEZON-N) permet quant à elle un bon contact thermique entre la plateforme et l'échantillon. La mesure de la chaleur spécifique se fait par relaxation. L'ensemble (i.e. le puck, les fils de connexions, la plateforme de mesure et l'échantillon) est placé à une température  $T_0$ . La plateforme, la graisse et l'échantillon sont chauffé jusqu'à une température  $T = T_0 + \Delta T$ . Une fois cette température atteinte le chauffage est coupé et la température de l'ensemble 'échantillon, graisse et plateforme' est mesurée en fonction du temps. Cette évolution prend la forme d'une exponentielle décroissante du type  $T(t) = T_0 + \Delta T \cdot e^{-t/\tau}$  avec  $\tau$  le temps caractéristique de la relaxation thermique. L'isolation de l'ensemble grâce à l'architecture de plateforme suspendue et au vide secondaire permet d'évaluer la chaleur réellement évacuée par l'échantillon. La mesure de la chaleur évacuée par l'échantillon en fonction du temps permet de calculer la chaleur spécifique. En pratique, 'l'addenda' est enregistré dans un premier temps, c'est une mesure de chaleur spécifique au cours de laquelle la contribution de l'instrument (calorimètre, puck) et de la graisse sont évaluées (mesure sans échantillon). Une deuxième mesure est réalisée après avoir déposé l'échantillon sur la graisse. La chaleur spécifique de l'échantillon est ainsi obtenue en soustrayant la mesure de l'addenda.

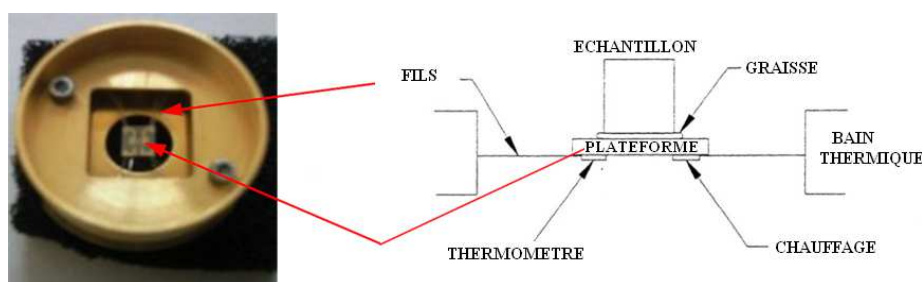


Figure I.20 : Le microcalorimètre à l'intérieur du 'puck' de chaleur spécifique.

Le logiciel utilise deux modèles afin d'extraire la chaleur spécifique des données brutes  $T(t)$  [32]. Dans le cas où on mesure l'addenda, ou dans le cas où l'échantillon est en excellent contact thermique avec la plateforme, le modèle 'simple tau' est utilisé. La température obéit alors à une équation en fonction du temps  $t$  :

$$C_{\text{total}} \frac{dT}{dt} = -K_w (T - T_b) = P(t)$$

où  $C_{\text{total}}$  est la chaleur spécifique totale de l'échantillon et de la plateforme,  $K_w$  la conductivité thermique des fils,  $T_b$  la température au sein de la chambre thermique et  $P(t)$  la puissance appliquée à la plateforme chauffante.  $P(t)$  est égal à  $P_0$  durant la période de chauffe et devient nulle lors du refroidissement. La solution de l'équation est de forme exponentielle et le temps caractéristique  $\tau = C_{\text{total}}/K_w$ .

Lorsque le contact thermique n'est pas optimum, ce qui est généralement le cas, la mauvaise conduction thermique entraîne un décalage en température entre l'échantillon et la plateforme. La première constante  $\tau_1$  représente le temps de relaxation entre la plateforme et le puck alors que  $\tau_2$  correspond au temps de relaxation entre la plateforme et l'échantillon. Ce modèle simule alors une variation du flux de chaleur entre l'échantillon et la plateforme. Les équations suivantes sont utilisées dans ce modèle :

$$C_{\text{éch}} \frac{dT_P}{dt} = P(t) - K_w (T_P(t) - T_b) + K_g (T_{\text{éch}}(t) - T_P(t))$$

$$C_{\text{éch}} \frac{dT_{\text{éch}}}{dt} = -K_g (T_{\text{éch}}(t) - T_P(t))$$

où  $C_p$  est la chaleur spécifique de la plateforme,  $C_{\text{éch}}$  celle de l'échantillon et  $K_g$  la conductivité thermique de la graisse.  $T_p(t)$  et  $T_{\text{éch}}(t)$  sont les températures respectives de la plateforme et de l'échantillon.

Le logiciel compare ensuite, par moindres carrés, la solution des modèles avec les mesures expérimentales, la valeur de chaleur spécifique étant obtenue pour la déviation la plus faible.

#### I.4.4 L'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique (EMC) est évalué pour plusieurs solides hybrides présentés dans ce manuscrit. Le calcul de l'EMC peut avoir un intérêt fondamental pour la compréhension du magnétisme d'un composé, ou appliqué pour la réfrigération magnétique.

##### I.4.4.1 Généralités

L'EMC est la variation de température ou d'entropie d'un matériau magnétique soumis à un champ magnétique variable. Ce phénomène fut découvert en 1881 par Warburg [33]. Il observa une élévation de la température lorsqu'il plaçait du fer dans un champ magnétique et une chute de température quand il l'en retirait. Ce n'est qu'en 1926 que Debye puis Giaque [34,35] purent expliquer thermodynamiquement ce phénomène et suggérèrent son utilisation



dans des procédés permettant d'atteindre de basses températures par un processus appelé désaimantation adiabatique. Peu après cette découverte, un premier prototype réalisé par Giauque et McDougall vérifia expérimentalement ce mécanisme. En utilisant le sel paramagnétique de gadolinium  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , cet appareil sous un champ de 0,8 Tesla permit d'atteindre une température de 0,25 K en partant d'une température initiale de 1,5 K. Depuis, l'application de la réfrigération magnétique est très répandue dans le domaine des très basses températures. Il faut attendre les années soixante-dix pour voir cette technique fonctionner à la température ambiante. Ainsi en 1976, Brown a pu obtenir une différence de température de 47 K entre l'échangeur chaud (à 319 K) et l'échangeur froid (à 272 K) avec du gadolinium sous un champ de 7 Teslas [36]. Vingt ans plus tard, c'est au centre de recherche Lewis Research Center of American National Aeronautics and Space Administration qu'a vu le jour le premier réfrigérateur magnétique. Ce réfrigérateur utilisait 3 kilogrammes de gadolinium soumis à un champ de 5 Teslas et pouvait générer une puissance de près de 600 W.

Pour décrire l'effet magnétocalorique, considérons un système de spins paramagnétique ou ferromagnétique proche de sa température de transition. L'entropie de ce système peut être décrite comme la somme de deux contributions, l'entropie relative à l'ordre magnétique du système (entropie magnétique) et celle apparentée à la température du système (entropie de réseau, entropie électronique). L'application d'un champ magnétique aligne les moments magnétiques à l'origine désordonnés par l'agitation thermique. Dans la plupart des cas, l'entropie électronique et de réseau sont indépendantes du champ magnétique. Par conséquent, la valeur de l'entropie magnétique diminue. Si cette opération est réalisée de façon isotherme, l'entropie magnétique varie de  $\Delta S_M$ , alors que si cette opération s'effectue sans échange de chaleur avec l'extérieur (adiabaticquement), l'entropie de réseau et l'entropie électronique augmentent afin de maintenir l'entropie totale du système constante. L'augmentation de cette entropie entraîne un échauffement du système et donc une élévation de la température ( $\Delta T_{\text{ad}}$ ). Si le processus est réversible, une désaimantation adiabatique provoquera une diminution de la température jusqu'à sa valeur initiale [37]. Pour un système antiferromagnétique l'application du champ magnétique déstabilise l'arrangement antiparallèle des moments et donc le désordre augmente. L'effet magnétocalorique est, au sens large, défini comme la variation adiabatique de température ( $\Delta T_{\text{ad}}$ ) ou la variation isotherme d'entropie magnétique ( $\Delta S_M$ ) d'un solide placé dans un champ magnétique variable [37]. Il passe, en général, par des extrema (minima ou maxima) aux températures de transition. Il requiert des moments magnétiques importants pour avoir une ampleur

significative, en effet l'entropie magnétique molaire théorique maximale vaut :  $S_M = R \ln(2J+1)$  où  $J$  est le moment cinétique total de l'atome et  $R$  la constante des gaz parfaits.

#### I.4.4.2 Approche thermodynamique et calcul de l'EMC

L'entropie d'un matériau magnétique à pression constante dépend du champ magnétique  $H$  et de la température  $T$ . Elle peut s'écrire comme la somme des contributions magnétique ( $\Delta S_M$ ), de réseau ( $\Delta S_R$ ) et électronique ( $\Delta S_E$ ) [37] :

$$S(T, H) = S_M(T, H)_P + S_R(T)_P + S_E(T)_P$$

Lorsqu'on effectue une variation du champ de  $H_0$  à  $H_1$  ( $H_1 > H_0$ ) de manière adiabatique et réversible (c'est-à-dire quand l'entropie totale du système reste constante), le système subit une élévation de la température et une diminution de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$ . Cette élévation  $\Delta T_{ad}$  peut être évaluée comme la différence isentropique des courbes  $S(T)$  à  $H_0$  et  $H_1$  représentées sur la Figure I.21. La différence entre les courbes d'entropie à  $H_0$  et  $H_1$  à une température donnée correspond à la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M$ .

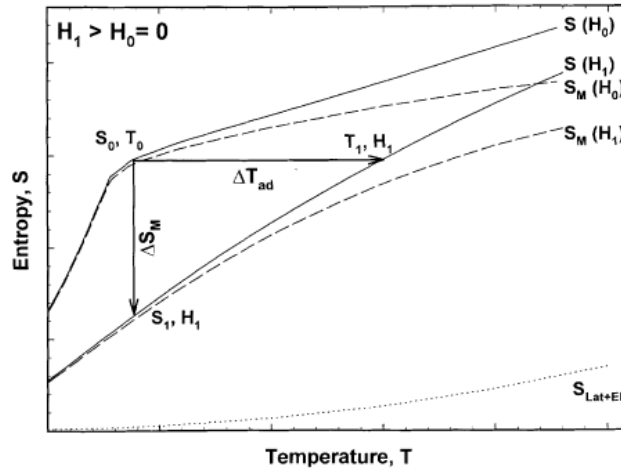


Figure I.21 : Exemple de courbes d'entropie en fonction de la température d'après [37].

Les propriétés thermodynamiques d'un système, où  $T$  et  $P$  sont imposés, sont décrites par l'énergie libre de Gibbs  $G$ . Pour un système magnétique, elle est définie à pression constante par une fonction de la température  $T$ , de la pression  $P$  et du champ  $H$  :

$$G = U - TS + PV - MH$$

$U$  est l'énergie interne du système,  $S$  l'entropie et  $M$  l'aimantation. Sa dérivée totale s'écrit :

$$dG = VdP - SdT - MdH$$

Les paramètres internes de l'énergie libre de Gibbs que sont l'entropie  $S$ , l'aimantation  $M$  et le volume  $V$  conjugués aux variables extérieures  $T$ ,  $P$  et  $H$  sont exprimés dans les équations suivantes :

$$S(T, H, P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H, P} \quad ; \quad M(T, H, P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T, P} \quad ; \quad V(T, H, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, H}$$

Si l'aimantation  $M$  est choisie à la place du champ magnétique  $H$  comme variable externe alors :

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_{T, P}$$

On obtient alors l'une des relations de Maxwell [37] qui relie la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M$  à l'aimantation  $M$ , au champ magnétique  $H$  et à la température  $T$  :

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H$$

Pour une transformation adiabatique, cette relation devient par intégration entre deux valeurs de champs ( $H_1$  et  $H_2$ ) :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH$$

Cette dernière équation montre que la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  est proportionnelle à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température à champ constant et à la variation du champ magnétique. Si le champ magnétique varie entre 0 et  $H$ , alors l'équation se réduit à :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH$$

Pecharsky *et al.* [38] proposent une approximation de ce calcul de  $\Delta S_M$  pour des variations discrètes de la température  $\delta T$  et de champ  $\delta H$ . Ils calculent la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_M(T_{av})_{\Delta H}$  pour une température moyenne  $T_{av}$  comprise entre deux isothermes magnétiques mesurées à  $T_i$  et  $T_{i+1}$  où la variation de champ  $\Delta H = H_n - H_1$  s'effectue à un pas constant  $\delta H$ . L'intégration de cette dernière équation par la méthode des trapèzes donne :

$$\Delta S_M(T_{av})_{\Delta H} = \frac{\delta H}{2\delta T} \left( \delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n \right)$$

où  $\delta T = T_{i+1} - T_i$  est la différence de température entre les deux isothermes et  $n$  le nombre de points en champ enregistrées pour chaque isotherme.

La chaleur spécifique d'un matériau peut également être utilisée pour le calcul de l'EMC, elle est définie comme la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever sa température d'un degré. A pression constante on peut écrire :

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

D'après le second principe de la thermodynamique, pour toute transformation réversible :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad S = \int \frac{C_p}{T} dT + S_0 \quad \text{avec} \quad S_0 \text{ l'entropie lorsque } T \rightarrow 0.$$

Après avoir effectué des mesures de chaleur spécifique sous deux champs  $H_0$  et  $H_1$  (avec  $H_0 < H_1$ ) et à l'aide des courbes d'entropie en fonction de la température obtenues on détermine  $\Delta S_M$  à l'aide la formule suivante [39] :

$$\Delta S_M = \int_0^T \left( \frac{C_p(T, H_1) - C_p(T, H_0)}{T} \right) dT \quad \text{ou encore} \quad \Delta S(\Delta H, T) = S(H_1, T) - S(H_0, T),$$

et  $\Delta T_{ad}$  est quant à lui obtenu à l'aide de la relation  $\Delta T_{ad}(\Delta H, T) = T(H_1, S) - T(H_0, S)$ .

Ainsi des différences isothermes et isentropiques entre les courbes d'entropie calculées à partir des courbes de chaleur spécifique permettent d'accéder aux deux paramètres caractérisant l'EMC d'un composé.

## I.4.5 Diffraction des neutrons

### I.4.5.1 Principe

Le neutron est une particule électriquement neutre de spin  $\frac{1}{2}$  et porteuse d'un moment magnétique de  $1,913 \mu_N$ . Sa neutralité électrique lui confère un fort pouvoir pénétrant et la longueur d'onde pour les neutrons thermiques ( $\lambda \approx 2 \text{ \AA}$ ) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans un cristal. La diffraction des neutrons est donc un outil adapté à la détermination des structures nucléaire et magnétique [40-42].

Le rayonnement neutronique a la particularité de présenter à la fois une interaction avec la matière similaire à celle des rayons X (appelée diffusion nucléaire dans le cas des neutrons) mais aussi des interactions qui lui sont propres (interaction entre le spin du neutron et le champ magnétique dipolaire créé par les électrons non appariés, appelée diffusion magnétique). Ces deux contributions, caractérisées par des amplitudes de diffusion du même ordre de grandeur, s'ajoutent simplement en intensité (neutrons incidents non polarisés).

La diffusion nucléaire est isotrope et correspond à la diffusion élastique du neutron par le noyau de l'atome. Cette interaction est caractérisée par un paramètre  $\mathbf{b}$ , appelé longueur de fermi (ou longueur de diffusion cohérente), équivalent au facteur de diffusion atomique des rayons X. Cependant, contrairement aux rayons X, cette longueur de diffusion  $\mathbf{b}$  est indépendante de l'angle de diffusion (le noyau pouvant être considéré comme ponctuel pour l'onde associée au neutron). Le facteur de structure nucléaire s'écrit :

$$F_N(\vec{q}) = \sum_i b_i \cdot \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \exp(-W_i(\vec{q}))$$

où  $\vec{q}$  est le vecteur de diffusion et  $\exp(-W_i(\vec{q}))$  correspond au facteur de Debye-Waller qui rend compte de l'agitation thermique (pour les systèmes isotropes,  $W_i = \frac{-B_i \sin^2(\theta)}{\lambda^2}$ ).

La diffusion magnétique est caractérisée par le paramètre  $f_j(\vec{q})$ , appelé facteur de forme magnétique de l'ion  $j$ . Sa dépendance angulaire est semblable à celle du facteur de diffusion atomique des rayons X. Le facteur de structure magnétique, qui est un vecteur, s'écrit :

$$\vec{F}_{M\perp}(\vec{q}) = \frac{r_0 \gamma}{2} \sum_j f_j(\vec{q}) \vec{m}_{j\perp}(\vec{q}) \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \exp(-W_j(\vec{q}))$$

$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$  est le rayon classique de l'électron,

$\gamma \approx 1,913$  est le rapport gyromagnétique du neutron,

et  $\vec{m}_{j\perp}(\vec{q})$  correspond à la projection de la composante de Fourier du moment magnétique, i.e. au moment magnétique pour  $\vec{q} = \vec{0}$ .

On remarque que le facteur de structure magnétique contient deux types d'information : *i)* l'amplitude et la direction des moments magnétiques sur chaque site, et *ii)* le facteur de forme magnétique qui reflète la distribution de la densité de spin.

#### I.4.5.2 Instruments

Deux diffractomètres 2 axes dédiés à la diffraction des neutrons thermiques sur poudre ont été utilisés au cours de ce travail de thèse (Institut Laue Langevin, Grenoble, France). Les mesures ont été réalisées en transmission avec des porte-échantillon cylindriques en vanadium de diamètre interne 0,6 mm à 1 mm.

La majeure partie des mesures a été réalisée sur l'instrument D1B (Figure I.22 et I.23) qui est équipé d'un monochromateur au Ge avec  $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$  ou au graphite avec  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ . Les

neutrons proviennent d'un 'guide neutron' et l'instrument se situe à plusieurs dizaines de mètres du réacteur. Le détecteur 1D en forme de banane couvre un domaine angulaire de  $128^\circ 2\theta$  et fournit assez rapidement des diffractogrammes neutroniques bien résolus (pas de  $0,1^\circ 2\theta$ ). Cette 'banane' est formée d'un détecteur à  $^3\text{He}/\text{CF}_4$  composé de 1280 cellules d'une hauteur de 100 mm. La distance échantillon – détecteur est de 1500 mm. Les échantillons sont refroidis avec un cryostat à bain d'hélium ('cryostat orange', 1,7 K à 320 K).



Figure I.22 : Photographie du diffractomètre D1B à l'ILL.

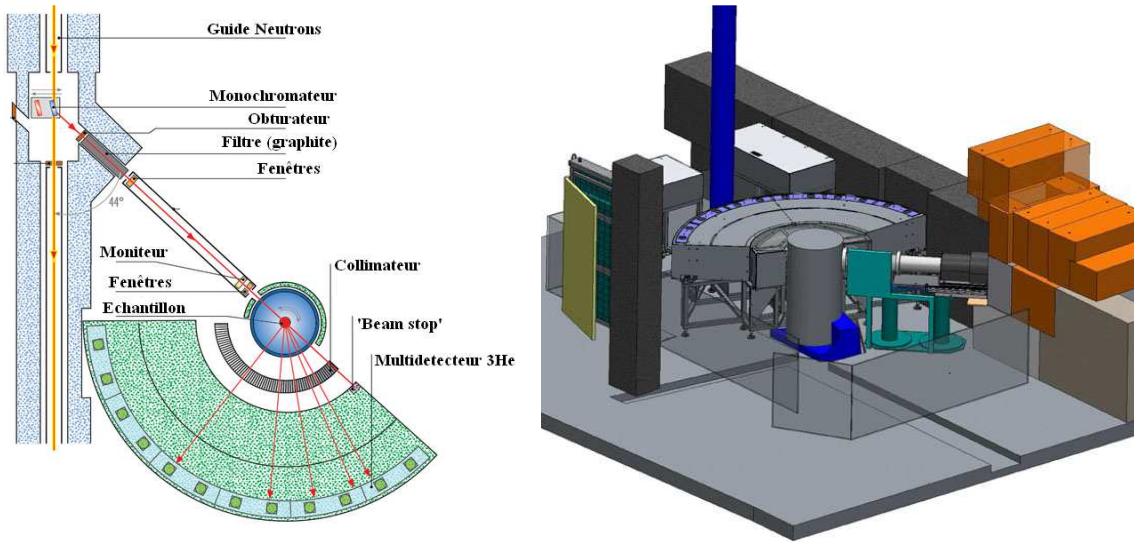


Figure I.23 : Schémas du diffractomètre D1B à l'ILL.

Les mesures de diffraction des neutrons présentées dans le chapitre 4 sont quant à elles issues d'un autre instrument (D20, Figure I.24). Ce diffractomètre est situé à proximité du réacteur offrant ainsi un flux de neutrons bien supérieur. Son détecteur est également basé sur un mélange  $^3\text{He}/\text{CF}_4$  et couvre une largeur angulaire de  $153,6^\circ 2\theta$  avec un pas de  $0,1^\circ$  (hauteur 150 mm). La distance échantillon – détecteur est de 1470 mm. D20 a été utilisé avec la configuration suivante : monochromateur en graphite et angle de  $42^\circ$  entre le faisceau du guide H11 et le faisceau échantillon. Il résulte de cette configuration une longueur d'onde de  $2,40 \text{ \AA}$ . Les mesures ont été réalisées grâce à un 'cryoaimant' combinant un cryostat à bain d'hélium de type 'cryostat orange' et une bobine supraconductrice de 6 T.

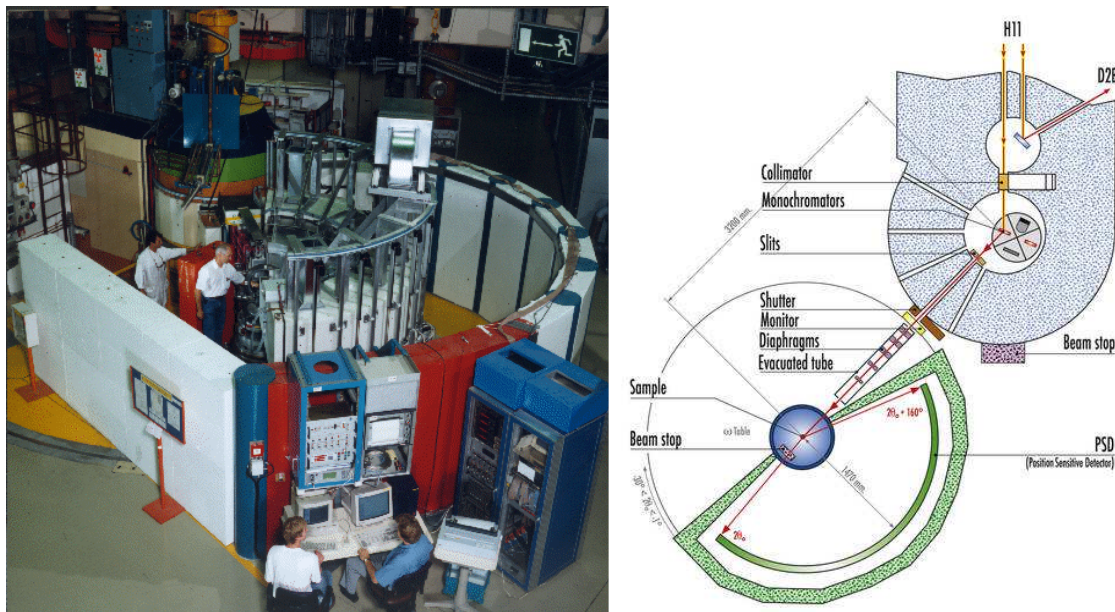


Figure I.22 : Photographie et schéma du diffractomètre D20 à l'ILL.

#### I.4.5.3 Détermination des structures magnétiques possibles

La connaissance du vecteur de propagation  $\mathbf{k}$ , des positions de Wickoff des atomes magnétiques et de la symétrie de la structure nucléaire (groupe  $G$ ) permet, grâce à la théorie des groupes (analyse représentationnelle de Bertaut [43]), de déterminer les couplages 'autorisés' entre les moments magnétiques des atomes générés par symétrie à partir d'une position de Wickoff donnée. Les solutions autorisées sont ensuite testées en réalisant des affinements, comme cela est présenté dans le paragraphe I.4.5.4.

La procédure consiste d'abord à sélectionner les éléments de  $G$  qui laissent le vecteur  $\mathbf{k}$  invariant (on définit ainsi un groupe  $G_k$  sous-groupe de  $G$ ). On relève ensuite d'une part les représentations irréductibles  $\tau_v$  du groupe  $G_k$ , et on écrit d'autre part la représentation vectorielle axiale  $\Gamma(G_k)$  des moments magnétiques indiquant comment les opérateurs de  $G_k$  transforment les composantes de l'aimantation  $m_j$ . La représentation  $\Gamma(G_k)$  est réduite en représentations irréductibles  $\tau_v$  de  $G_k$ . Pour chaque représentation irréductible  $\tau_v$  se trouvant dans la décomposition de  $\Gamma(G_k)$ , les vecteurs de base  $\psi_i$  sont obtenus en appliquant un opérateur de projection aux différentes composantes de l'aimantation  $m_j$ . Chaque solution compatible ainsi déterminée contient, pour une position de Wickoff, le signe du couplage entre les composantes de l'aimantation des différents atomes générés par le groupe d'espace nucléaire.

L'ensemble de ces opérations mathématiques est réalisé grâce au logiciel BasIreps contenu dans FullProf [22]. Ce programme écrit un fichier (.fp) regroupant les solutions qui peuvent

être directement sélectionnées et copiées dans un fichier d'entrée FullProf (.pcr) afin d'être testées individuellement. Un exemple des lignes de ce fichier est présenté Figure I.23 pour une des solutions (une représentation irréductible) d'une position de Wickoff.

**3 vecteurs de base**

|                                                                                    |      |                       |   |   |   |    |   |   |   |
|------------------------------------------------------------------------------------|------|-----------------------|---|---|---|----|---|---|---|
| <b>Position initiale</b> →<br><br><b>Positions<br/>générées par<br/>symétrie</b> { | SYMM | $x, y, z$             |   |   |   |    |   |   |   |
|                                                                                    | BASR | 1                     | 0 | 0 | 0 | 1  | 0 | 0 | 0 |
|                                                                                    | BASI | 0                     | 0 | 0 | 0 | 0  | 0 | 0 | 0 |
|                                                                                    | SYMM | $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ |   |   |   |    |   |   |   |
|                                                                                    | BASR | 1                     | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
|                                                                                    | BASI | 0                     | 0 | 0 | 0 | 0  | 0 | 0 | 0 |
|                                                                                    | SYMM | $-x+1, -y+1, -z+1$    |   |   |   |    |   |   |   |
|                                                                                    | BASR | -1                    | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
|                                                                                    | BASI | 0                     | 0 | 0 | 0 | 0  | 0 | 0 | 0 |
|                                                                                    | SYMM | $x, -y+3/2, z+1/2$    |   |   |   |    |   |   |   |
|                                                                                    | BASR | -1                    | 0 | 0 | 0 | 1  | 0 | 0 | 0 |
|                                                                                    | BASI | 0                     | 0 | 0 | 0 | 0  | 0 | 0 | 0 |

*Couplages de la composante  $m_z$  de l'aimantation entre les atomes d'une position*

Figure I.23 : Lignes de fichier .pcr dans FullProf codant les couplages magnétiques entre atomes d'une même position de Wickoff pour une solution, i.e. pour une représentation irréductible.

L'affinement de la structure peut ensuite se faire en libérant les coefficients de mélange  $C(\psi_i)$  des vecteurs de base  $\psi_i$ . On utilise la théorie de Landau et plus précisément le fait que la structure magnétique s'établissant lors d'une transition de phase du second ordre doit correspondre à un mode magnétique qui persiste alors que les autres s'annulent. Ces modes magnétiques correspondent aux représentations irréductibles, i.e. aux différentes solutions fournies par la théorie des groupes, et il en est pour conséquence que la structure magnétique doit 'normalement' être résolue avec une seule représentation irréductible, au minimum pour les atomes ayant la même position de Wickoff.

Pour de plus amples informations concernant ces considérations théoriques aidant à la résolution des structures magnétique, le lecteur peut se reporter aux articles [44-50].

#### I.4.5.4 Affinement des structures magnétiques

Nous présentons ici la méthode générale employée pour l'affinement de toutes les structures magnétiques présentées dans ce mémoire. Ces affinements sont réalisés avec FullProf [22].

► Pour chaque échantillon, nous avons mesuré deux diffractogrammes neutroniques : un à basse température mais dans le domaine paramagnétique, l'autre à la température la plus basse atteignable avec un cryostat orange ( $\pm 1,8$  K, domaine magnétique ordonné). Les temps d'acquisition sont typiquement de 2 à 3 heures avec D1B.

Remarques : notons que ces temps d'acquisition sont particulièrement long en comparaison à ce qui peut être réalisé avec des phases magnétiques plus classiques (intermétalliques, oxydes...). Ces temps d'acquisition sont justifiés par deux considérations. D'une part les



*solides hybrides étudiés contiennent tous (parfois en quantité très importante) de l'hydrogène, élément se caractérisant par une longueur de diffusion incohérente des neutrons très élevée conduisant à une augmentation très importante du bruit de fond. D'autre part, le magnétisme des hybrides organique – inorganique est, par nature, assez dilué et la diffusion magnétique des neutrons que nous cherchons à mesurer dans ces expériences est assez faible.*

Une fois ces données enregistrées, le diffractogramme du domaine ordonné est mis à l'échelle du diagramme enregistré dans le domaine paramagnétique grâce à un compteur ('moniteur neutrons') permettant de connaître le nombre de neutrons incidents lors d'une mesure. Cette mise à l'échelle est nécessaire car le flux de neutrons incidents peut subir des variations au cours du temps, deux diagrammes comptés pendant une même durée peuvent donc ne pas avoir exactement le même taux de comptage.

► Le traitement des données commence par un affinement (décomposition de Le Bail puis affinement Rietveld) du diagramme enregistré dans le domaine paramagnétique. Les paramètres de maille, le décalage de zéro de l'instrument, les paramètres de profil puis le facteur d'échelle, l'orientation préférentielle et un facteur d'agitation thermique global sont affinés.

► Les réflexions magnétiques sont indexées (détermination du groupe d'espace et du vecteur de propagation qui permettent de positionner d'éventuelles réflexions magnétiques en dehors des pics de Bragg nucléaires).

► Le diagramme de diffraction « 2 K » est ensuite affiné sans calcul d'intensité (décomposition de Le Bail = 'profile matching' dans FullProf) et en libérant uniquement les paramètres de maille. Cette étape permet de confirmer l'indexation des contributions magnétiques et d'affiner les paramètres de maille à basse température.

► On crée un fichier 'différence' en soustrayant les données enregistrées dans le domaine paramagnétique aux données enregistrées dans le domaine ordonné et mises à l'échelle de la mesure paramagnétique. On obtient ainsi un fichier dont l'intensité des réflexions est en relation avec le facteur d'échelle affiné sur le diagramme nucléaire enregistré dans le domaine paramagnétique.

► Les données 'différence' sont utilisées pour explorer les solutions autorisées par la théorie des groupes et pour affiner la structure finale. Ainsi, on travaille avec une phase 'purement magnétique' pour l'affinement, i.e. on considère uniquement les moments magnétiques comme diffuseurs. Dans un premier temps, l'interprétation vectorielle des représentations

irréductibles et conservée et on affine directement les coefficients de mélange  $C(\psi_i)$  des vecteurs de base  $\psi_i$ . Cette méthode d'affinement permet de tester rapidement les solutions fournies par BasIreps grâce au fichier de résultats .fp. La ou les solutions ainsi retenues sont généralement affinées, par la suite, en définissant les moments magnétiques par leurs coordonnées sphériques  $(R, \varphi, \theta)$  avec  $R$  la valeur du moment,  $\varphi$  l'angle sphérique avec l'axe **a** et  $\theta$  l'angle sphérique avec l'axes **c** (Figure I.24). La raison de cette dernière opération est que les affinements magnétiques en coordonnées sphériques sont intrinsèquement 'plus stable'.

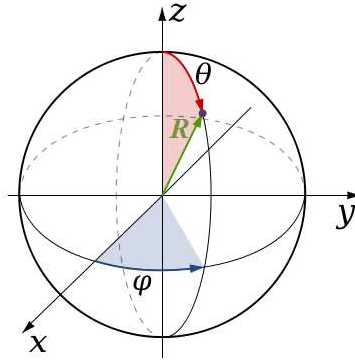


Figure I.24 : Définition du vecteur axial 'moment magnétique' en coordonnées sphériques.

*Note : En coordonnées sphériques les contraintes de couplage résumées dans les blocs de lignes du fichier .fp doivent être traduites par des contraintes sur les valeurs de  $(R, \varphi, \theta)$  entre les différentes positions générées par le groupe d'espace nucléaire pour une position de Wickoff donnée. Notons également que dans le cas d'un système monoclinique (classe de Laue  $1\ 2/m\ 1$ ), il est nécessaire de transformer la maille en classe de Laue  $1\ 1\ 2/m$  car les coordonnées sphériques sont définies dans FullProf avec l'axe **c** perpendiculaire au plan  $(a, b)$ .*

## I.4.6 Spectroscopie Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$

### I.4.7.1 Généralités

La spectrométrie Mössbauer est une technique de caractérisation qui repose sur l'effet Mössbauer. Cet effet correspond à l'émission d'un rayon  $\gamma$  par le noyau d'un élément source et à l'absorption de ce rayon  $\gamma$  par le noyau d'un élément sonde, sans recul des noyaux (processus à 0 phonon). Cette spectroscopie permet de caractériser le degré d'oxydation de l'atome sonde, la distribution de charge autour de cet atome (forme du noyau) et l'existence ou non d'un ordre magnétique.

C'est une technique de caractérisation locale et non destructive, qui permet l'observation de phénomènes très fins grâce à un grand pouvoir de séparation énergétique et qui présente une sélectivité isotopique totale. Elle nécessite cependant l'utilisation des rayons  $\gamma$ , ne fonctionne que pour les solides et certains isotopes de certains éléments. Les temps d'acquisition sont relativement longs (plusieurs heures) et l'analyse des spectres est parfois ambiguë.

### I.4.7.2 Principe

Dans un matériau, les champs électrique et magnétique créés par les électrons situés au voisinage du noyau vont interagir avec les niveaux nucléaires : ce sont les interactions hyperfines. Ces interactions vont engendrer des déplacements énergétiques et des levées de dégénérescence des niveaux nucléaires qui seront mesurables par spectrométrie Mössbauer.

L'Hamiltonien hyperfin comporte trois termes qui sont l'interaction monopolaire électrique ( $e_0$ ), l'interaction dipolaire magnétique ( $m_1$ ) et l'interaction électronique quadripolaire ( $e_2$ ).

► *L'interaction monopolaire électrique ( $e_0$ )*

C'est une interaction coulombienne entre la charge nucléaire et les électrons présents au noyau. En spectrométrie Mössbauer, cette interaction donne naissance au déplacement isomérique ( $\delta$ , ou IS pour '*Isomer Shift*') ou effet de taille, qui engendre un décalage des niveaux nucléaires (différemment pour le niveau fondamental et le niveau excité) sans en lever la dégénérescence (Figure I.25). La différence de densité de charge électronique au noyau entre la source et l'absorbeur implique que l'énergie de la transition nucléaire de l'émission diffère légèrement de celle de l'absorption, d'une quantité positive ou négative. Ainsi il faut faire varier l'énergie du photon émis pour pouvoir sonder ces transitions. L'énergie de la source émettrice de rayons  $\gamma$  est modulée par effet Doppler du second ordre en déplaçant la source à une vitesse variable ( $\pm$  quelques  $\text{mm.s}^{-1}$  par rapport à l'échantillon qui est fixe) :

$$E_\gamma = E_0^{\text{source}} \pm \frac{E_0^{\text{source}} |v|}{c}$$

La détermination de  $\delta$  constitue, entre autre, une mesure indirecte du degré d'oxydation de l'atome sondé.

Par exemple pour le fer on a [51] :

$$0,75 \text{ mm.s}^{-1} < \delta < 1,55 \text{ mm.s}^{-1} \rightarrow Fe(II)$$

$$0,15 \text{ mm.s}^{-1} < \delta < 0,65 \text{ mm.s}^{-1} \rightarrow Fe(III)$$

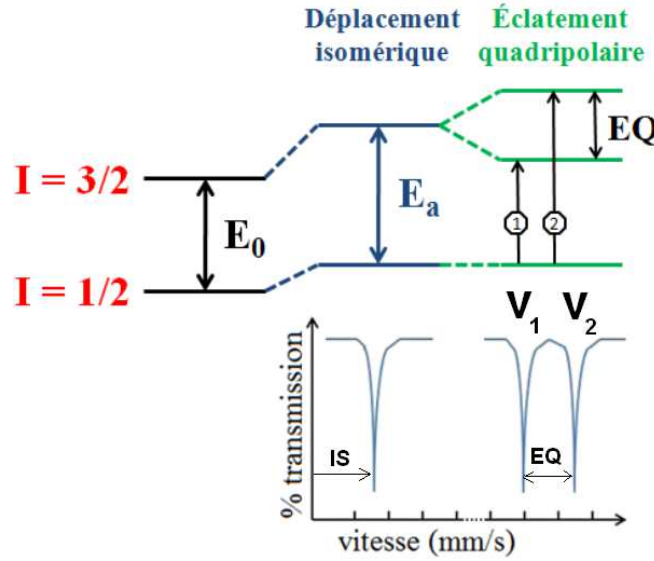


Figure I.25 : Eclatement quadripolaire électrique et spectres Mössbauer associés.

► *L'interaction électronique quadripolaire ( $e_2$ )*

Cette interaction exprime le couplage entre le moment électronique quadripolaire nucléaire, qui mesure l'écart à la sphéricité du noyau, et le gradient du champ électrique produit par les charges extérieures au noyau. En spectrométrie Mössbauer, cette interaction se mesure par l'intermédiaire de l'éclatement quadripolaire ou effet de forme noté  $\Delta$  ou  $eQ$ , ou encore  $\Delta_p$  dans le domaine paramagnétique. Cette interaction engendre une levée de dégénérescence partielle des niveaux nucléaires pour lesquels  $I > 1/2$ .

Pour un matériau non magnétique ou non ordonné magnétiquement cette interaction conduit à un spectre à deux raies dont l'écart donne directement l'éclatement quadripolaire en valeur absolue  $|\Delta_p| = v_2 - v_1$  avec  $v_2$  et  $v_1$  les vitesses des pics d'absorption 1 et 2 (Figure I.25).

On a alors :

$$\Delta_p = \frac{eQV_{zz}}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta}{3}}$$

avec  $eQ$  le moment quadripolaire,

$$\eta \text{ le paramètre d'asymétrie } \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

$V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  les composantes du tenseur Gradient de Champ Electrique (GCE) dans le repère de ses axes principaux ( $|V_{xx}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{zz}|$  et  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ ).

Si un champ magnétique extérieur est appliqué à un échantillon non magnétique il est possible de déterminer le signe de  $eQV_{zz}$ .

► *L'interaction magnétique dipolaire ( $m_I$ )*

Cette interaction exprime le couplage entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique présent au noyau (champ magnétique hyperfin). Cette interaction engendre une levée de dégénérescence des niveaux nucléaires pour lesquels  $I \neq 0$  (effet Zeeman nucléaire).

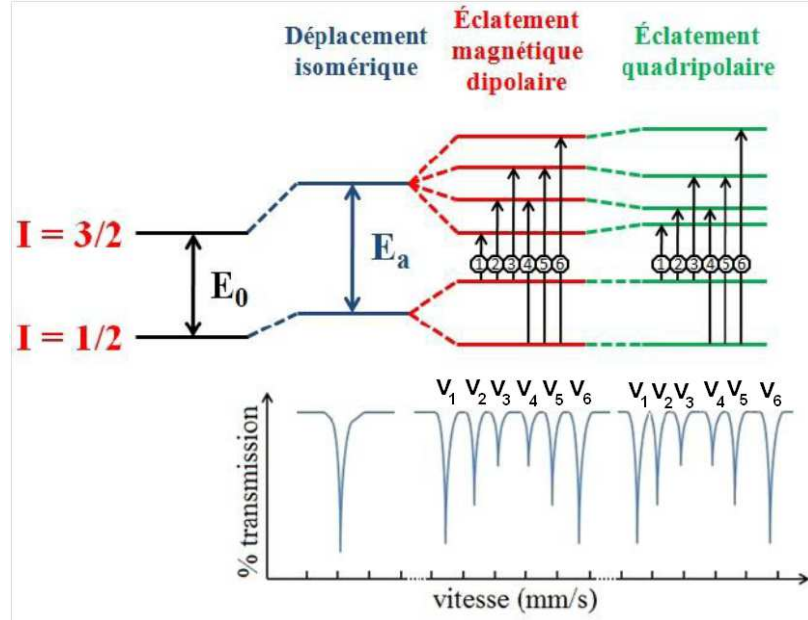


Figure I.26 : Éclatement dipolaire magnétique sans (rouge) ou avec (vert) perturbation électrique quadripolaire et spectres Mössbauer associés.

Dans un matériau magnétiquement ordonné et en l'absence de champ magnétique extérieur, un champ magnétique non nul dû aux électrons des atomes magnétiques environnants est perçu par le noyau Mössbauer. Ce champ magnétique, appelé champ hyperfin, conduit à un spectre à six raies (Figure I.26). En présence d'un gradient de champ électrique, les niveaux d'énergie nucléaire (pour  $I = 3/2$ ) sont décalés d'une quantité d'énergie par rapport à ceux de la seule interaction magnétique. Ainsi on a la relation suivante, valide en général au premier ordre en perturbation (interaction quadripolaire faible devant l'interaction magnétique) :

$$\varepsilon = \frac{eQ V_{zz}}{4} \left( \frac{3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi}{2} \right)$$

où  $\eta$  est le paramètre d'asymétrie et  $\theta$  et  $\phi$  sont respectivement les angles polaire et azimutal qui définissent la direction du champ magnétique hyperfin dans le système d'axes principaux du tenseur GCE.

Le spectre n'est alors plus symétrique par rapport à son barycentre. On peut déterminer les valeurs du champ magnétique hyperfin  $H$ , du déplacement isomérique  $\delta$ , et du décalage en énergie  $\varepsilon$  à partir des équations suivantes :

$$H = \alpha(v_6 - v_1)$$

avec  $\alpha$  une constante de l'isotope sondé et  $v_i$  la vitesse du pic  $i$  (Figure I.26).

$$\delta = \frac{v_1 + v_2 + v_5 + v_6}{4}$$

$$\varepsilon = \frac{(v_6 - v_5) - (v_2 - v_1)}{4}$$

Dans le cas d'un matériau magnétiquement ordonné l'interaction magnétique dipolaire se couple à l'interaction électronique quadripolaire et les niveaux nucléaires sont alors décalés (Figure I.26).

Lorsque ces deux interactions sont du même ordre de grandeur on observe un spectre à huit raies.

#### I.4.7.3 Dispositif expérimental

Les spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ) ont été réalisés au laboratoire en utilisant un spectromètre à accélération constante dans une géométrie en transmission standard. Les spectres ont été mesurés entre 300 K et 2 K grâce à un cryostat à bain d'hélium.

Les spectres sont interprétés à l'aide d'un programme informatique utilisant la méthode des moindres carrés et écrit par Gérard Le Caër [52]. Dans le cas des spectres à huit raies, le programme diagonalise l'Hamiltonien complet selon la méthode de Haggström [53].

## I.5 Facteurs statistiques des affinements de données de diffraction

### I.5.1 Diffraction des rayons X sur monocristal

La cohérence des données de diffraction X sur monocristal est donnée par la valeur du facteur

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_n (I_n - \bar{I})}{\sum_n (I_n)}$$

avec  $n$ , le nombre de réflexions d'intensité  $I$  et  $\bar{I}$  est l'intensité moyenne calculée pour les réflexions équivalentes.  $F_o$  et  $F_c$  sont les facteurs de structure observés et calculés.

Pour l'affinement, les facteurs de confiance sont définis comme il suit :

$$R1 = \frac{\sum_n (F_{o_n} - F_{c_n})}{\sum_n F_{o_n}} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum_n w_n (F_{o_n} - F_{c_n})^2}{\sum_n w_n (F_{o_n})^2}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_n w_n (F_{o_n} - F_{c_n})^2}{n - p}} = \text{Goof (Goodness of fit)}$$

Pour ces trois formules,  $n$  est le nombre de réflexions et  $p$  le nombre de paramètres. Le facteur de pondération  $w$  est défini par  $w^{-1} = \sigma^2 F_o + g F_o^2$  où  $\sigma$  est la déviation standard de  $F_o$  et  $g$  une fonction empirique.

### I.5.2 Diffraction sur poudre

Les affinements Rietveld présentés dans ce manuscrit (diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre) sont des affinements par moindre carré dans lesquels la quantité à minimiser est  $\chi^2$ . Les différents critères statistiques rencontrés pour les affinements sont reportés ci-dessous.

$$R_p = 100 \left[ \sum_i |Y_{oi} - Y_{ci}| / \sum_i |Y_{oi}| \right]$$

$$R_{wp} = 100 \left[ \sum_i w_i |Y_{oi} - Y_{ci}|^2 / \sum_i w_i |Y_{oi}|^2 \right]^{1/2}$$

$$R_{\text{Bragg}} = 100 \left[ \sum_k |I_{ok} - I_{ck}| / \sum_k |I_{ok}| \right]$$

$$R_F = 100 \left[ \sum_k |F_{ok} - F_{ck}| / \sum_k |F_{ok}| \right]$$

$$\chi^2 = [R_{wp} / R_{\text{exp}}]^2$$

avec  $Y_{oi}$  et  $Y_{ci}$  les intensités observée et calculée du diffractogramme pour chaque point  $\mathbf{i}$ ,  
 $I_{ok}$  et  $I_{ck}$  les intensités intégrées observée et calculée pour chaque pic de Bragg  $\mathbf{k}$ ,  
et  $F_{ok}$  et  $F_{ck}$  les facteurs de structures observé et calculé pour chaque pic de Bragg  $\mathbf{k}$ .

## Références

- [1] voir Byrappa, K.; Yoshimura, M. dans *Handbook of Hydrothermal Technology* ; William Andrew Inc., **2001**.
- [2] Millange, F. *Synthèse hydro/solvothermale et solides hybrides poreux*. Journées CRISTECH, Ile d'Oléron, **2008**.
- [3] Burnham, C. W.; Holloway, J. R.; Davis, N. F. *Geo. Soc. Am.* **1969**, *132*, 1.
- [4] Rabenau, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1026.
- [5] Jolivet, J. P. dans *De la solution à l'oxyde* ; EDP Sciences – CNRS Editions, **1994**, p 29 – 31.
- [6] Haar, L.; Gallagher, J. S. dans *NBS/NRC Steam tables* ; Hemisphere Publ., **1984**.
- [7] Seward, T. M. dans *Physics and chemistry of the Earth Vol. 13/14* ; Editeurs : Rickard, D. et Wickman, F. Pergamon Press, New York, **1981**, p 113 – 132.
- [8] Tödheide, K. dans *Water, A comprehensive treatise, Vol. 1* ; Editeur : Franck, F. Plenum, New York, **1972**, p 463 – 514.
- [9] Holzapfel, W.; Franck, E. U. *Ber. Bunsenges.* **1966**, *70*, 1105.
- [10] Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R. dans *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application* ; RSC Publishing, **2009**, p 19 – 53.
- [11] Alexandrov, E. V.; Blatov, V. A.; Kochetkov, A. V. ; Proserpio, D. M. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3947–3958.
- [12] O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 675–702
- [13] Blatov, V. A. *IUCr CompComm. Newsletter* **2006**, *7*, 4–38.
- [14] [http://www.bruker-axs.com/software\\_apex2.html](http://www.bruker-axs.com/software_apex2.html)
- [15] Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, G.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Gualardi, A.; Polidori, G. *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435.
- [16] Sheldrick, G.M. *Acta Cryst. A.* **2008**, *64*, 112–122.
- [17] Schmitt, B.; Brönnimann, Ch.; Eikenberry, E.F.; Gozzo, F.; Hermann, C.; Horisberger, R.; Patterson, B. Nucl. Instr. Meth. Phys. Research A 2003, 501, 267–272.
- [18] Werner, P. E.; Eriksson, L.; Westdhal, M. J. Appl.Crystallogr. 1975, 8, 372–374.
- [19] Boulton, A.; Louer, D. *J. Appl.Crystallogr.* **2004**, *37*, 724–731.
- [20] Neumann, M. M.; *J. Appl.Crystallogr.* **2003**, *36*, 356–365.
- [21] Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. *Mat. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447–452.
- [22] Rodriguez-Carvajal, J. *Physica B.* **1993**, *55*, 192.
- [23] Favre-Nicolin, V.; Cerny, *J. Appl.Crystallogr.* **2002**, *35*, 734–743.
- [24] Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B. *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 78–93.
- [25] Nakamoto, K. dans *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Second edition* ; Willey and Sons – New York, **1963**, p 19 – 53.
- [26] Kahn, O. *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [27] Elsa Lhotel, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, **2004**.



- [28] Panissod, P.; Drillon, M. dans *Magnetism: Molecules to Materials IV* ; Editeurs : Miller, J. S., Drillon, M. Wiley – VCH, **2002**, p 233 – 270.
- [29] Renard, J. P. dans *Magnetism and Synchrotron Radiation* ; Editeurs : Beaurepaire, E., Carrisre, B., Kappler, J. P. Les editions de physique – Les Ullis, **1993**, p 185 – 209.
- [30] Bucher, J. P.; Scheurer, F. dans *Magnetism: Molecules to Materials III* ; Editeurs : Miller, J. S., Drillon, M. Wiley – VCH, **2002**, p 212 – 251.
- [31] Paulsen, C. dans *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques – Yesa 1999*, Editeurs : Palacio, F., Ressouche, E., Schweizer, J. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, **2001**, p 1.
- [32] QuantumDesign, *PPMS Heat Capacity Option User's Manual*, **1999**.
- [33] Warburg, E. *Ann. Phys. Chem.* **1881**, *13*, 141.
- [34] Debye, P. *Ann. Phys.* **1926**, *81*, 1154.
- [35] Giauque, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1864.
- [36] Brown, G. V. *J. Appl. Phys.* **1976**, *47*, 3673-3680.
- [37] Tishin, A. M.; Spichkin, Y. I. dans *The Magnetocaloric Effect And Its Applications*, Institute of Physics Publishing, **2003**.
- [38] Pecharsky, V. K., Gschneidner, J. K. A. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 565-575.
- [39] Pecharsky, V. K., Gschneidner, J. K. A. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4614-4622.
- [40] Squires, G. L. dans *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Cambridge University Press, New York, **1978**.
- [41] Price, D. L.; Sköld, K. dans *Methods of Experimental Physics : Neutron scattering (Part A)*, Academic Press, Orlando, **1987**.
- [42] Rossat-Mignod, J. dans *Methods of Experimental Physics : Neutron scattering (Part C)*, Academic Press, Orlando, **1987**.
- [43] Bertaut, E. F. dans *Magnetism*, Editeurs : Rado, G. T.; Shul, H. Academic Press, New York, **1963**, volume III, chapitre 4.
- [44] Schweizer, J. *J. Phys. IV France* **2001**, *11*, 105-132.
- [45] Wills, A. *J. Phys. IV France* **2001**, *11*, 133-158.
- [46] Bourée, F., Rodriguez-Carvajal, J. *Collection SFN* **2008**, *9*, 65–85.
- [47] Fruchart, D. *EPJ Web of Conferences* **2012**, *22*, 00003.
- [48] Canals, B., Schober, H. *EPJ Web of Conferences* **2012**, *22*, 00004.
- [49] Rodriguez-Carvajal, J.; Bourée, F. *EPJ Web of Conferences* **2012**, *22*, 00010.
- [50] Schweizer, J. *EPJ Web of Conferences* **2012**, *22*, 00011.
- [51] Menil, F. *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, *46*, 763-789.
- [52] Le Caër, G. *Communication privée*
- [53] Haggström, L. Rapport U.U.I.P.-851, Uppsala, Suède, **1974**.

# Chapitre 1 : Solutions solides et nouveaux composés $M_2(OH)_2(\text{dicarboxylate aromatique})$

Ce premier chapitre présente tout d'abord des résultats faisant suite aux travaux de thèse de Anne Carton [1] et Adel Mesbah [2] concernant les propriétés structurales et magnétiques des solutions solides et des composés purs de formule générale  $M_2(OH)_2(\text{bdc})$  avec  $M = \text{Mn, Fe, Co, Cu}$  et  $\text{bdc} = 1,4\text{-benzènedicarboxylate}$ , communément appelé téréphtalate. Cette première partie s'intéresse à la distribution des éléments sur les deux sites cristallographiquement indépendants de la structure ainsi qu'aux propriétés magnétiques des solutions solides Fe/Co, Fe/Mn et Co/Mn. Par la suite, les structures cristallographiques de nouveaux composés de même stœchiométrie mais incluant les molécules 4,4'-biphényldicarboxylate (bpdc) et 2,5-thiophènedicarboxylate (tdc) comme dicarboxylate aromatique sont présentées et leurs propriétés magnétiques sont étudiées.

## 1.1 Introduction : les hydroxy-téréphtalates

### 1.1.1 Cristallochimie

Le premier composé de formule générale  $M_2(OH)_2(\text{bdc})$  a été découvert par l'équipe de Rabu [3] pour  $M = \text{Co}$ . Dans cette étude, la structure cristallographique a été établie *ab initio* par diffraction des rayons X sur poudre. Par la suite, l'étude a été étendue aux autres éléments de transition 3d avec  $M = \text{Cu}$  [1,4], Mn et Fe [1,5], et enfin Ni [2]. Rappelons que le composé à base de nickel est obtenu par déshydratation de la phase  $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  [1,6] et qu'un composé à base de zinc existe aussi mais présente une cristallochimie plus éloignée des autres membres de la série [7].

Les cinq composés,  $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni et Cu}$ , adoptent des structures cristallines très proches dont les caractéristiques générales sont rappelées dans le Tableau 1.1. Ces structures sont formées de feuillets d'hydroxydes de métaux de transition en coordination octaédrique (*sous-réseau inorganique 2D*). Ces feuillets sont reliés entre eux dans la troisième direction par des molécules de téréphtalate inclinées suivant une même orientation au sein d'une même couche, mais pouvant adopter la même orientation (structure ordonnée) ou une orientation aléatoire (structure désordonnée) d'une couche à l'autre (voir Figure 1.1). Les légères différences entre ces 5 structures résident en fait essentiellement dans l'ordre ou le désordre des molécules de téréphtalate (groupes d'espaces  $P-1$  et  $C2/m$  respectivement), et dans les légères différences entre les polyèdres de coordination imposés par les cations.

Tableau 1.1. Groupes d'espaces et paramètres de maille des composés  $M_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  ( $Z = 2$ ) avec  $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni et Cu}$  (cations  $3d^5$  à  $3d^9$ ).

| M         | Groupe d'espace | a (Å)   | b (Å)   | c (Å)  | $\alpha$ (°) | $\beta$ (°) | $\gamma$ (°) | référence |
|-----------|-----------------|---------|---------|--------|--------------|-------------|--------------|-----------|
| <b>Mn</b> | $C2/m$          | 19,967  | 3,399   | 6,523  |              | 95,26       |              | [1,5]     |
| <b>Fe</b> | $C2/m$          | 19,917  | 3,362   | 6,327  |              | 95,22       |              | [1,5]     |
| <b>Co</b> | $C2/m$          | 19,943  | 3,289   | 6,289  |              | 95,75       |              | [3]       |
| <b>Ni</b> | $C2/m$          | 19,8382 | 3,31768 | 6,2672 |              | 96,55       |              | [2]       |
| <b>Cu</b> | $P-1$           | 10,143  | 6,339   | 3,484  | 99,17        | 95,75       | 98,76        | [1,4]     |

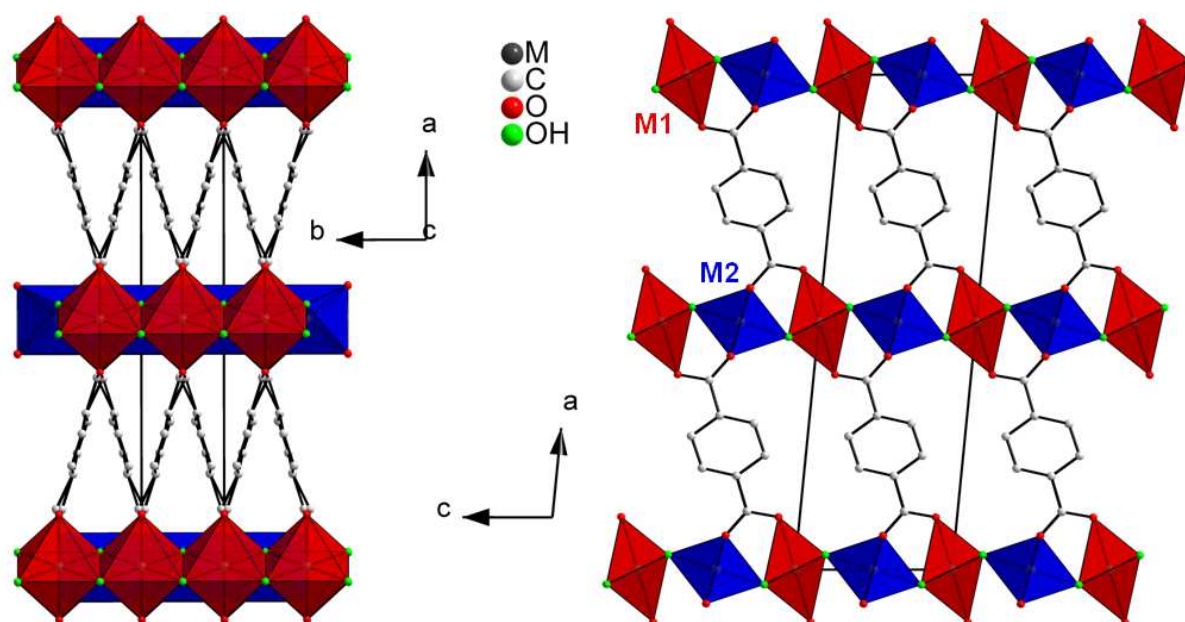


Figure 1.1. Vues générales de la structure  $M_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  ( $C2/m$ ). La figure de gauche met en évidence le désordre représenté par cette structure moyenne dans laquelle des molécules bdc ayant les deux orientations possibles apparaissent dans chaque couche de façon équiprobable.

Une vue générale de la structure ordonnée ( $P-1$ ) correspond à la Figure 1.1 avec une seule orientation pour la molécule et une maille ayant un paramètre **a** deux fois plus petit.

Le sous-réseau inorganique des composés  $M_2(OH)_2(bdc)$  mérite d'être présenté en détail en vue de l'étude magnétique présentée par la suite. La Figure 1.2 donne une vue selon l'axe d'empilement des plans inorganiques qui peuvent être décrits comme suit : deux types de chaînes formées par des octaèdres partageant des arêtes et centrés sur les positions M1 (0, 0, 0) ou M2 (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) sont alternativement juxtaposées dans le plan (b,c) et partagent des sommets formés par les ions hydroxydes. Pour le composé au cuivre ( $P-1$ ), les axes cristallographiques **b** et **c** sont inversés mais les plans inorganiques restent similaires avec, cependant, d'importantes déformations dues aux effets Jahn-Teller des ions  $Cu(II)$ .

Les atomes métalliques M1 et M2 sont entourés par des environnements de coordination bien distincts :

- le site M1 (en rouge) est formé par un octaèdre dont les 4 atomes d'oxygène du plan équatorial proviennent de 4 groupements hydroxyde ( $O_{OH}$ ), et dont les 2 atomes d'oxygène apicaux viennent de deux fonctions carboxylate de molécules bdc ( $O_{COO}$ ).
- le site M2 (en bleu) est, à l'inverse, constitué d'un octaèdre dont le plan basal est constitué de 4  $O_{COO}$  et dont les atomes apicaux correspondent à 2  $O_{OH}$ .

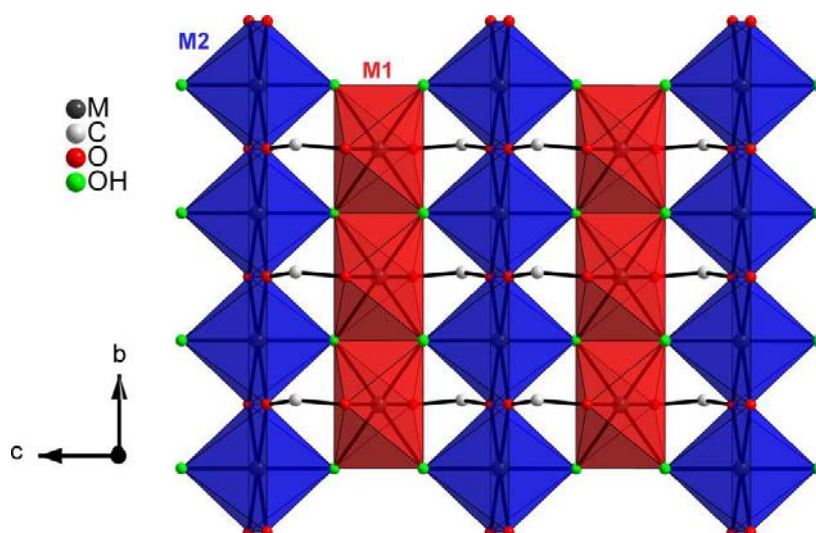


Figure 1.2. Vue du dessus du sous-réseau inorganique dans la structure  $M_2(OH)_2(bdc)$ . Le site M1 est centré sur la position spéciale  $2a$  (0, 0, 0) et le site M2 sur la position spéciale  $2d$  (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ). Les axes **b** et **c** sont inversés dans le cas du composé au cuivre.

Les Tableaux 1.2 et 1.3 rassemblent quelques distances et angles pour ces feuillets inorganiques [pour les cinq cations  $M(II)$   $3d^5$  à  $3d^9$ ].

Tableau 1.2. Distances M – O (Å) dans les composés  $M_2(OH)_2(bdc)$ .

|                    | <b>Mn</b> | <b>Fe</b> | <b>Co</b> | <b>Ni</b> | <b>Cu</b>         |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------|
| <b>M1</b>          | Mn1       | Fe1       | Co1       | Ni1       | Cu1               |
| – O <sub>COO</sub> | 2×2,278   | 2×2,157   | 2×2,105   | 2×2,106   | 2×2,021           |
| – O <sub>OH</sub>  | 4×2,173   | 4×2,128   | 4×2,182   | 4×2,041   | 2×1,847 ; 2×2,578 |
| <b>M2</b>          | Mn2       | Fe2       | Co2       | Ni2       | Cu2               |
| – O <sub>COO</sub> | 4×2,235   | 4×2,189   | 4×2,204   | 4×2,209   | 2×2,037 ; 2×2,759 |
| – O <sub>OH</sub>  | 2×2,103   | 2×2,027   | 2×2,000   | 2×2,077   | 2×2,005           |

Tableau 1.3. Distances M – M (Å) et angles M – O – M (°) dans les composés  $M_2(OH)_2(bdc)$ .

|                 |                            | <b>Mn</b> | <b>Fe</b> | <b>Co</b> | <b>Ni</b> | <b>Cu</b>     |
|-----------------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| <b>Distance</b> | M1 – M2                    | 3,677     | 3,582     | 3,550     | 3,545     | 3,553 ; 3,543 |
|                 | M1 – M1 et M2 – M2         | 3,398     | 3,361     | 3,289     | 3,318     | 3,319         |
| <b>Angle</b>    | M1 – O <sub>OH</sub> – M2  | 115,3     | 116,0     | 115,9     | 116,4     | 119,0         |
|                 | M1 – O <sub>OH</sub> – M1  | 102,7     | 102,5     | 98,0      | 104,6     | 108,5         |
|                 | M2 – O <sub>COO</sub> – M2 | 98,2      | 98,8      | 96,4      | 97,3      | 104,1         |

Pour les ions  $3d^5$  à  $3d^7$ , le Tableau 1.2 montre que l’octaèdre  $M1O_6$  est relativement régulier et que l’octaèdre  $M2O_6$  présente des distances apicales  $M2 - O_{OH}$  toujours courtes par rapport aux distances basales  $M2 - O_{COO}$ . Dans le cas du cation  $3d^8$   $Ni(II)$ , les deux octaèdres sont particulièrement réguliers. Enfin, le composé base  $Cu(II)$  présente les élongations communément observées pour ces ions  $3d^9$  (*effet Jahn-Teller*).

## 1.1.2 Magnétisme

### 1.1.2.1 Propriétés magnétiques macroscopiques des composés $M_2(OH)_2(bdc)$

Les propriétés magnétiques macroscopiques des hydroxy-téréphtalates de  $Co(II)$  [3],  $Fe(II)$  [1,8],  $Ni(II)$  [2] et  $Cu(II)$  [4] ont été amplement étudiées au cours des dernières années.

Le composé au cobalt [3] présente un comportement magnétique complexe et original. Un ordre à longue distance antiferromagnétique y est stabilisé à  $T_N = 48$  K, ceci est mis en évidence par l’apparition d’un pic dans la partie réelle de la susceptibilité magnétique en champ alternatif, sans signal correspondant dans la partie imaginaire. A mesure que la

température diminue, un pic imputable à l'apparition d'une aimantation spontanée est observé dans la partie imaginaire à 44 K, ce qui peut correspondre à la stabilisation d'une structure cantée. Aucune autre anomalie n'est enregistrée sur ces courbes thermomagnétiques à plus basse température. L'influence du champ appliqué sur l'ordre magnétique a été étudiée par de multiples mesures d'aimantation isothermes. Les auteurs ont conclu que trois états magnétiques presque dégénérés peuvent être stabilisés en fonction du champ magnétique et de la température. Le diagramme de phase magnétique peut être résumé comme suit : *i)* Une structure antiferromagnétique (AF) est stabilisée entre 48 et 45 K et transite vers une structure faiblement cantée (AFC1) via un seuil métamagnétique à  $\mu_0 H_c \approx 0,25$  T. *ii)* Cette structure faiblement cantée devient l'état fondamental pour  $T < 45$  K et montre une dépendance en champ complexe avec de faibles aimantations rémanentes jusqu'à  $T = 30$  K ( $\approx 0,04 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Pour  $30 < T < 45$  K on continue à observer une transition métamagnétique, légèrement hystérétique, et permettent cette fois-ci d'atteindre un état plus fortement canté (AFC2) depuis l'état fondamental AFC1. *iii)* En dessous de 30 K, l'état AFC2 devient progressivement métastable en champ nul, conduisant à des valeurs d'aimantation rémanente d'autant plus élevées que la température diminue et atteignant  $0,8 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$  à 15 K. A mesure que la température décroît et que la coercivité augmente, la transition métamagnétique devient difficile à définir. En dessous de 15 K l'aimantation rémanente – attribuée à l'état AFC2 – n'évolue plus, mais le champ coercitif augmente encore rapidement et atteint 5,9 T à 4,2 K. Les phénomènes décrits ci-dessus sont en partie liés à l'anisotropie magnétique particulière des ions *Co(II)* (voir paragraphe 4.3.1).

Les composés à base d'ions *Fe(II)* et *Mn(II)* présentent quant à eux un comportement antiferromagnétique classique avec des points de Néel respectifs de 66 K [1,8] et 38,5 K [2,9]. Le comportement magnétique macroscopique du composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  n'a pu être étudié auparavant [2] en raison de la présence d'impuretés ferromagnétiques ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , *hausmanite*). Une synthèse en boîte à gants, réalisée au cours de cette thèse, a permis d'isoler le produit en limitant la formation d'oxydes et nous présentons ici les résultats des mesures magnétiques ainsi que leur analyse [9]. La Figure 1.3 montre l'évolution en température des susceptibilités magnétiques statique et dynamique. Toutes deux indiquent clairement un comportement antiferromagnétique simple en dessous de  $T_N = 38,5$  K. L'aimantation en fonction du champ magnétique a été mesurée dans le domaine ordonné (Figure 1.4). Le comportement linéaire observé en champ faible s'accorde avec l'existence d'un ordre antiferromagnétique. Pour des champs appliqués plus forts, les données expérimentales s'écartent de cette évolution

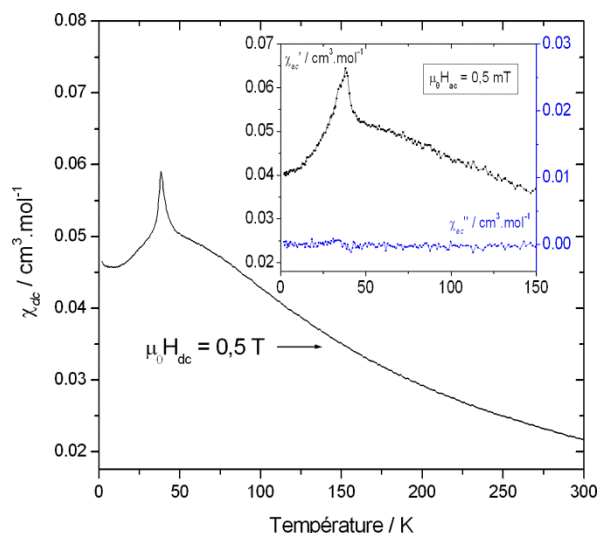


Figure 1.3. Evolution thermique de la susceptibilité statique  $\chi_{dc}$  et dynamique  $\chi_{ac}$  (insert) pour le composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

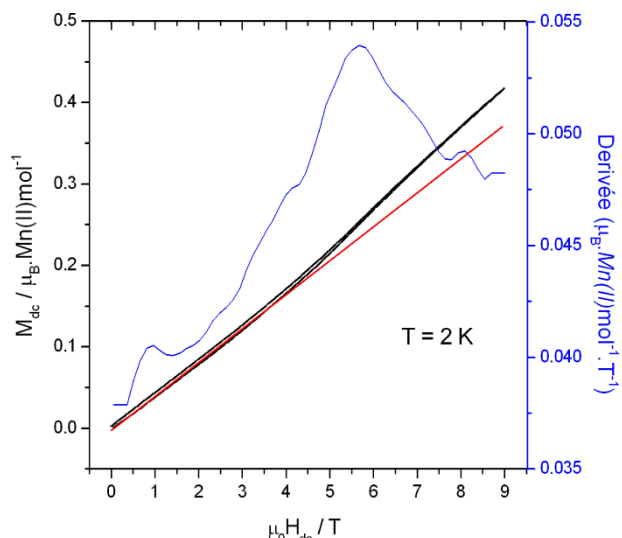


Figure 1.4.  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  : courbe d'aimantation isotherme et sa dérivée. La droite rouge est un guide pour les yeux.

linéaire : la dérivée de la mesure met en évidence l'existence d'un champ critique  $\mu_0 H_c = 5,65 \text{ T}$ . Le changement de pente ainsi observé s'explique probablement par un processus métamagnétique de type 'spin-flop' couramment observé dans les systèmes antiferromagnétiques dans lesquels l'anisotropie est faible. La valeur de l'aimantation atteinte pour  $\mu_0 H_{dc} = 9 \text{ T}$  ( $\approx 0,84 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ ) reste très inférieure aux  $10 \mu_B$  attendus pour l'alignement ferromagnétique de deux spins  $S = 5/2$ . Les données de susceptibilité magnétique DC sont représentées sous les formes  $\chi_{dc}^{-1}(T)$  et  $\chi_{dc}T(T)$  sur les Figures 1.5 et 1.6 respectivement. Le jeu de données permet un ajustement linéaire entre 100 et 300 K à la loi de Curie-Weiss

$$\chi = C / (T - \theta_p) \quad (1.1)$$

avec une constante de Curie  $C = 4,36 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Mn(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$  et une température paramagnétique  $\theta_p = -99,5 \text{ K}$ . Cette température est le signe d'interactions antiferromagnétiques dominantes dans le domaine paramagnétique, et la constante de Curie est en excellent accord avec la valeur théorique attendue pour un ion libre avec  $S = 5/2$  ( $C = 4,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Mn(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Le moment magnétique effectif correspondant est égal à la valeur théorique attendue ( $5,92 \mu_B$ ). Dans la gamme de température [60 – 300 K], les données expérimentales sous la forme  $\chi_{dc}T(T)$  sont ajustables de façon relativement correcte à la fonction exponentielle

$$\chi_{dc}T = C \times \exp(E/kT) \quad (1.2)$$

avec  $C = 3,98 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , la constante de Curie et  $E/k = -61,5 \text{ K}$ . Les systèmes de type Heisenberg 2D sont connus pour montrer une telle évolution thermique [10-12]. Ce dernier ajustement se justifie donc par le caractère bidimensionnel marqué du sous-réseau

magnétique ainsi que par l'isotropie des ions  $Mn(II)$  qui en fait potentiellement de bons représentants d'un système Heisenberg. Cependant, un tel modèle est nécessairement imparfait puisqu'il ne prend en considération qu'une seule énergie ayant, par conséquent, une valeur moyenne sur les nombreux chemins d'échange possibles au sein des plans magnétiques. Les valeurs de  $\theta_p$  et  $E/k$ , toutes deux assez fortement négatives, expriment le caractère globalement antiferromagnétique des interactions caractérisant le sous-réseau 2D dans le domaine paramagnétique. L'allure de la courbe  $\chi_{dc}(T)$  n'exclue pas la présence d'impuretés magnétiques et il faut donc rester prudent avec l'ensemble des valeurs numériques déduites.

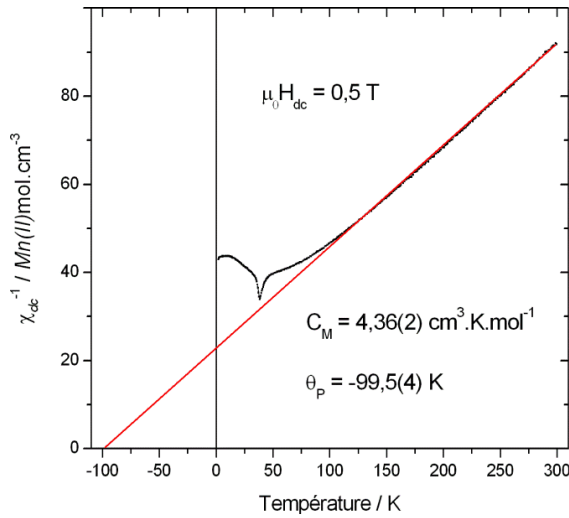


Figure 1.5.  $Mn_2(OH)_2(bdc)$  : évolution thermique de  $\chi_{dc}^{-1}$  et son ajustement à la loi de Curie-Weiss.

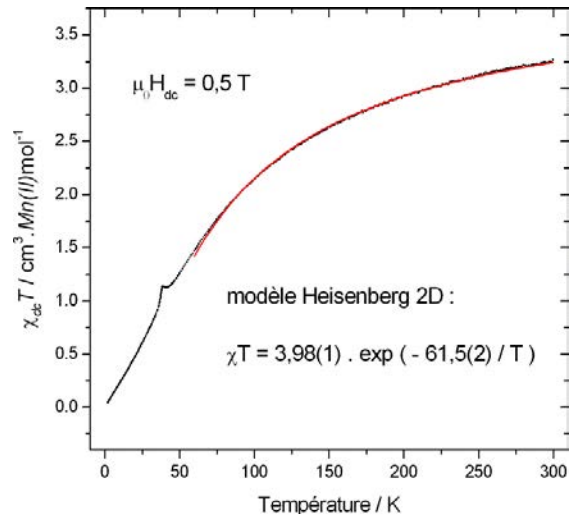


Figure 1.6.  $Mn_2(OH)_2(bdc)$  : ajustement de la courbe  $\chi_{dc}T(T)$  à la fonction exponentielle.

Pour compléter la description des propriétés macroscopiques des solides  $M_2(OH)_2(bdc)$ , signalons enfin que le composé à base d'ions  $Cu(II)$  est ferromagnétique en dessous de  $T_C = 4,5$  K [1,4] et que l'homologue au  $Ni(II)$  semble présenter un comportement très similaire [2].

### 1.1.2.2 Structures magnétiques des composés $M_2(OH)_2(bdc)$ ( $M = Mn, Fe, Co$ )

Les structures magnétiques des composés à base d'ions  $Co(II)$  [13],  $Mn(II)$  [2,9] et  $Fe(II)$  [2,8] ont été résolues à partir de données de diffraction des neutrons sur poudre. Les arrangements des moments magnétiques pour ces trois composés sont identiques en termes de couplages : au sein des feuillets (b,c) (c.f. Figure 1.2), les moments des chaînes d'octaèdres partageant des arêtes (chaines  $[M1O_6]_\infty$  et  $[M2O_6]_\infty$ ) sont couplés de façon ferromagnétique alors que le couplage d'une chaîne à l'autre via le partage d'un sommet  $OH^-$  est antiferromagnétique. D'un feuillet à l'autre dans la direction **a**, les atomes d'un même site sont liés par le mode de réseau C et l'apparition de réflexions  $h0\ell$  avec  $h = 2n + 1$  indique des couplages antiferromagnétiques entre de tels atomes. La structure peut être résumée comme suit, les



deux sous-réseaux de moments respectivement portés par les atomes M1 et M2 sont antiferromagnétiques (sous-réseaux anti- $C$ ) et couplés antiferromagnétiquement l'un par rapport à l'autre (Figure 1.7). Les données neutroniques [13] n'ont pas permis de détecter le faible canting attendu dans le cas du composé au  $Co(II)$  (état fondamental AFC1).

Les différences entre les structures magnétiques de ces composés résident dans deux points :

*i)* Dans le composé au  $Co(II)$  les moments sont dans le plan (a,c) et à peu près alignés le long de l'axe  $c$  [13], alors que les moments sont le long de l'axe  $b$  dans les composés à base de  $Fe(II)$  [2,8] et  $Mn(II)$  [2,9]. Notons que, dans la solution solide  $(Co_{1-x}Fe_x)_2(OH)_2(bdc)$ , les moments se réorientent d'un axe à l'autre à partir d'une composition  $0,25 < x < 0,50$  [2,8].

*ii)* La diffusion magnétique des neutrons du composé au  $Co(II)$  se distingue clairement par l'apparition très nette de réflexions  $h00$  avec  $h$  impair traduisant le ferrimagnétisme des plans (b,c) du fait que les deux sous-réseaux portent des moments de valeurs distinctes. Ces réflexions se traduisent par une différence d'environ  $1,5 \mu_B$  entre les moments portés par les sites M1 et M2 dans le cas du  $Co(II)$ . Les valeurs très différentes obtenues pour les deux moments ( $2,3 \mu_B$  et  $3,8 \mu_B$ ) sont à relier aux propriétés magnétiques locales des ions  $Co(II)$  haut-spin ( $L = 1$ ), largement influençables par l'environnement de coordination puisque dépendant à la fois du blocage partiel du moment orbital et du peuplement thermique des niveaux  $S = 1/2$  et  $S = 3/2$  (c.f. §4.3.1). Les données du composé au  $Fe(II)$  haut-spin ( $L = 2$ ) – pour lesquelles les réflexions  $h00$  avec  $h$  impair ne sont pas mesurées – sont ajustables avec des moments quasi identiques ayant des valeurs entre  $3,5$  et  $3,9 \mu_B$  [2]. Les mesures neutroniques ne permettent pas, à elles seules, l'attribution des moments aux sites M1 et M2 puisqu'un simple changement d'origine permet d'inverser les coordonnées de ces deux sites.

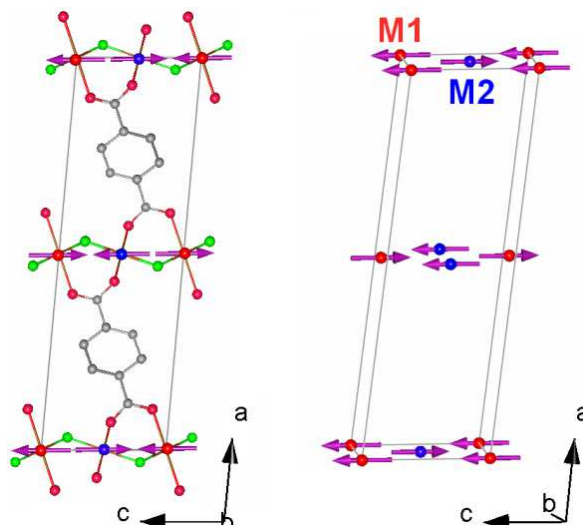


Figure 1.7. Arrangement magnétique anti- $C$  des composés  $M_2(OH)_2(bdc)$  ( $m \parallel c$ , arbitrairement).

Pour finir cette présentation des structures magnétiques des hydroxy-téréphtalates de métaux de transition, notons que les résultats présentés jusqu'alors sont en accord avec l'analyse représentationnelle (résultats BasIreps) pour des atomes magnétiques en positions  $2a$  et  $2d$  du groupe d'espace  $G = C 2/m = G_k$  pour  $\mathbf{k} = (1, 0, 0)$ , vecteur de propagation traduisant l'arrangement *anti-C* (apparition de réflexions  $h0\ell$  avec  $h = 2n + 1$ ).

Rappelons :

i) les opérateurs de symétrie  $g_i$  du groupe  $G_k$

| g1 : identité                     | x  | y  | z  |
|-----------------------------------|----|----|----|
| g2 : axe 2 (0, y, 0)              | -x | y  | -z |
| g3 : centre d'inversion (0, 0, 0) | -x | -y | -z |
| g4 : miroir $m$ (x, 0, z)         | x  | -y | z  |

ii) ces 4 opérateurs  $g_i$  ne génèrent aucune position supplémentaire à partir des sites spéciaux  $2a$  (M1) et  $2d$  (M2) et seul le mode de réseau  $+(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  génère une seconde position pour chacun des sites M1 et M2, positions pour lesquelles le signe du couplage est contenu dans la définition d'un vecteur de propagation  $\mathbf{k} = (1, 0, 0)$ ,

iii) la décomposition de la représentation magnétique  $\Gamma_{2a/2d}$  en termes de représentations irréductibles  $\tau_i$  d'ordre un est  $\Gamma = 1 \tau_1 \oplus 2 \tau_3$ , et l'interprétation de ces résultats en termes de vecteurs de base  $\psi_i$  associés aux représentations irréductibles  $\tau_i$  (modes magnétiques) se lit :

|             | $\tau_1$ |       |       | $\tau_3$ |       |       |
|-------------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
|             | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ |
| M1 ( $2a$ ) | 0        | +     | 0     | +        | 0     | +     |
| M2 ( $2d$ ) | 0        | +     | 0     | +        | 0     | +     |

Les solutions autorisées par la théorie des groupes sont identiques pour les sites  $2a$  et  $2d$ . La théorie de Landau prévoit qu'une seule représentation irréductible devienne critique à l'approche d'une transition magnétique et nous pouvons ainsi supposer que les moments magnétiques doivent être dirigés le long de l'axe  $\mathbf{b}$  (cas des composés au fer et au manganèse) ou dans le plan (a,c) (cas du composé au cobalt où  $\mathbf{m} \parallel \mathbf{c}$ ). Rappelons que la théorie des groupes ne prévoit pas le signe du couplage entre deux sous-réseaux indépendants.

### 1.1.2.3 Spectroscopie Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$

Le composé  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  et les solutions solides  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  ont été étudiés par spectroscopie Mössbauer dans le domaine paramagnétique durant la thèse d'Adel Mesbah [2] ainsi qu'au début de celle-ci [14]. La Figure 1.8 présente l'évolution des spectres enregistrés à 100 K dans la série  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  pour  $0,25 \leq x \leq 1$ . Etant donnée l'apparition de quatre raies d'absorption (labélisées de *a* à *d*), le spectre du composé  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  peut être analysé avec deux jeux de deux doublets quadripolaires (D) caractérisés par des déplacements isomériques ( $\delta$ ) et des éclatements quadripolaires ( $|\Delta_p|$ ) différents :

- **D1** (entre *b* et *c*) avec  $\delta = +1,24 \text{ mm.s}^{-1}$ ;  $|\Delta_p| = 2,14 \text{ mm.s}^{-1}$  et **D2** (entre *a* et *d*) avec  $\delta = +1,29 \text{ mm.s}^{-1}$ ;  $|\Delta_p| = 2,80 \text{ mm.s}^{-1}$ .
- D'1 (entre *a* et *c*) avec  $\delta = +1,12 \text{ mm.s}^{-1}$ ;  $|\Delta_p| = 2,40 \text{ mm.s}^{-1}$  et D'2 (entre *b* et *d*) avec  $\delta = +1,35 \text{ mm.s}^{-1}$ ;  $|\Delta_p| = 2,50 \text{ mm.s}^{-1}$ .

L'évolution observée des aires respectives des quatre raies dans les composés substitués au cobalt a permis de lever cette ambiguïté en écartant le second jeu de doublets (c.f. Figure 1.8). La comparaison des aires respectives des doublets D1 et D2 avec les taux d'occupation des sites M1 et M2 déterminés par l'affinement des données de diffraction des neutrons dans le domaine paramagnétique (Tableau 1.4) [2] a également permis d'attribuer les doublets D1 et D2 aux sites métalliques M2 et M1, respectivement. Les deux types d'atomes de fer ont ainsi des déplacements isomériques voisins et typiques d'ions  $\text{Fe(II)}$  haut spin en site

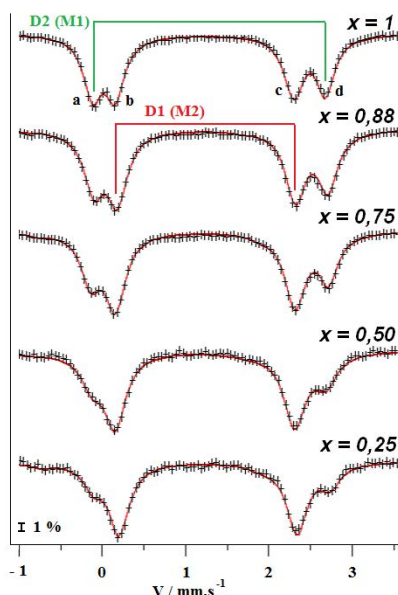


Figure 1.8.  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  : spectres Mössbauer (100 K).

| $x(\text{Fe})$ | $I_{\text{Möss}}(\%)$ | Localisation Fe(%) | $\delta$ | $ \Delta_p $ |
|----------------|-----------------------|--------------------|----------|--------------|
| <b>1</b>       | 52 (D1)               | 50 Fe (M2)         | +1,24    | 2,14         |
|                | 48 (D2)               | 50 Fe (M1)         | +1,29    | 2,80         |
| <b>0,88</b>    | 54 (D1)               | 56 Fe (M2)         | +1,24    | 2,14         |
|                | 46 (D2)               | 44 Fe (M1)         | +1,29    | 2,80         |
| <b>0,75</b>    | 62 (D1)               | -                  | +1,24    | 2,16         |
|                | 38 (D2)               | -                  | +1,29    | 2,85         |
| <b>0,50</b>    | 70 (D1)               | 72 Fe (M2)         | +1,23    | 2,16         |
|                | 30 (D2)               | 28 Fe (M1)         | +1,28    | 2,81         |
| <b>0,25</b>    | 78 (D1)               | 78 Fe (M2)         | +1,27    | 2,13         |
|                | 22 (D2)               | 22 Fe (M1)         | +1,31    | 2,84         |

Tableau 1.4. Poids et paramètres hyperfins ( $\text{mm.s}^{-1}$ ) des doublets D1 et D2 (c.f. Figure 1.8) et localisation des atomes de Fe sur les sites M1 et M2 par diffraction des neutrons ( $b_{\text{Fe}} = 0,96.10^{-12} \text{ cm}$  et  $b_{\text{Co}} = 0,25.10^{-12} \text{ cm}$ ).

octaédrique. Ils se distinguent, par contre, par des éclatements quadripolaires très différents, le site M1, caractérisé par un environnement  $[4\text{O}_{\text{OH}}, 2\text{O}_{\text{COO}}]$  présente un éclatement quadripolaire élevé, proche de  $3 \text{ mm.s}^{-1}$ . Cette deuxième information est importante pour l'analyse des spectres enregistrés dans le domaine magnétique ordonné.

L'étude du composé ferreux à  $T < T_N$  a également été initiée lors du travail de thèse d'Adel Mesbah [2]. Le spectre – relativement complexe – obtenu lors de ces travaux est représenté Figure 1.9. On observe des raies conduisant à un champ hyperfin très élevé ( $> 500 \text{ kOe}$ ), raies qui ont été attribuées à la présence de magnétite en impureté dans l'échantillon [2]. Les autres pics d'absorptions ont quant à eux été attribués au composé étudié. Les interactions magnétiques et quadripolaires étant du même ordre de grandeur, les auteurs ont évalué les paramètres hyperfins de chaque site de fer en ajustant l'ensemble des pics d'absorption observés à trois octuplets dont les paramètres hyperfins sont répertoriés dans le Tableau 1.5. Les commentaires de cet affinement donnés à la page suivante résument l'état de l'art quant à l'étude de  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  dans le domaine ordonné à la fin de la thèse d'Adel Mesbah [2].

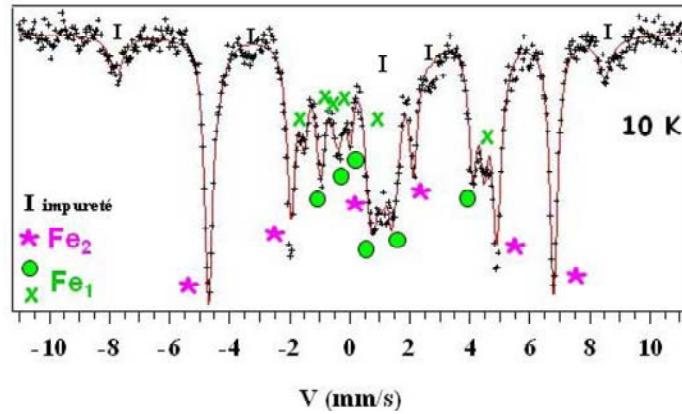


Figure 1.9.  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  : spectre Mössbauer enregistré dans le domaine magnétique ordonné (10 K) [2]. L'ajustement (en rouge) se réfère aux données du Tableau 1.5.

Tableau 1.5. Paramètres hyperfins du composé  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  à 10 K.

| Site       | I   | $\Gamma \pm 0,03$ | $\delta \pm 0,03$ | $\Delta \pm 0,03$ | $H \pm 3$ | $\eta$ | $\theta$ | $\phi$ |
|------------|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-----------|--------|----------|--------|
|            | (%) | (mm/s)            | (mm/s)            | (mm/s)            | (kOe)     | (°)    | (°)      | (°)    |
| Impureté 1 | 14  | 0,52              | +0,36             | 0,00              | 506       | -      | -        | -      |
| Fe2        | 43  | 0,29              | +1,26             | 2,05              | 344       | 0,55   | 90       | 0      |
| Fe1        | 23  | 0,32              | +1,30             | 2,85              | 86        | 0,71   | 0        | 0      |
| Fe1        | 17  | 0,32              | +1,29             | 2,49              | 126       | 0,76   | 0        | 0      |
| Impureté 2 | 3   | 0,30              | +1,31             | 0,53              | -         | -      | -        | -      |

Les valeurs particulières de  $\theta$  et  $\phi$  (*fixées à 0 ou 90° lors des affinements*) sont en accord avec *i)* la symétrie locale  $2/m$  des sites de fer impliquant un axe principal de gradient de champ électrique  $V_{zz}$  parallèle ou perpendiculaire au plan (010), *ii)* l'alignement du moment magnétique le long de l'axe binaire, déduit de la diffraction des neutrons.

Le site Fe2, identifié par son éclatement quadripolaire d'environ  $2 \text{ mm.s}^{-1}$  est caractérisé par un champ hyperfin de 344 kOe. Avec un coefficient de transfert de l'ordre  $10 \text{ Tesla}/\mu_B$ , cela correspond à un moment d'environ  $3,4 \mu_B$ , en bon accord avec les résultats neutroniques.

Le site Fe1 est beaucoup plus complexe à analyser. Identifié par son éclatement quadripolaire  $\Delta$  plus élevé, il conduirait en fait à deux octuplets qui se distingueraient essentiellement par des champs hyperfins différents : 86 et 126 kOe. La valeur anormalement réduite des champs hyperfins observés pour ce site Fe1 peut s'expliquer par la présence d'un moment orbital non nul pour ces atomes de fer. En effet, le champ hyperfin mesuré expérimentalement est la somme de deux termes de signes opposés :  $H_s$  (du au moment de spin,  $\sim 340 \text{ kOe}$ ) et  $H_{orb}$  (moment orbital). Avec un coefficient de transfert de plus de  $50 \text{ Tesla}/\mu_B$ , le champ  $H_{orb}$  réduit la valeur expérimentale de 50 kOe par  $0,1 \mu_B$  de moment orbital. Ainsi, les champs d'environ 100 kOe observés pour Fe1 supposent un moment orbital d'environ  $0,5 \mu_B$ , valeur déjà observée pour les ions *Fe(II)*. Rappelons que ce site se caractérise par un environnement  $[4O_{OH} + 2O_{COO}]$  et un  $\Delta$  élevé, contre un environnement  $[2O_{OH}, 4O_{COO}]$  et un  $\Delta$  beaucoup plus faible pour l'autre site.

A partir de ces résultats [2], nous apporterons de nouvelles précisions concernant l'étude par spectroscopie Mössbauer de l'hydroxy-téréphtalate ferreux à la partie 1.4 de ce chapitre. Nous présenterons des spectres enregistrés dans le domaine ordonné pour différentes préparations de ce composé  $Fe_2(OH)_2(bdc)$ .

## 1.2 Compléments sur les hydroxy-téréphtalates Fe/Co

### 1.2.1 Localisation des éléments métalliques

#### 1.2.1.1 Descriptif expérimental et principe de la diffraction résonante

Quatre échantillons de la solution solide  $(Co_{1-x}Fe_x)_2(OH)_2(bdc)$  avec  $x(Fe) = 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 0,88$  ont été étudiés par diffraction résonante des rayons X synchrotrons [2,14]. La synthèse des échantillons et les mesures ont été réalisées lors de la thèse d'Adel Mesbah. Les

données ainsi obtenues ont été exploitées au début de cette thèse et nous présentons ici les résultats finaux. Les enregistrements proviennent de la ligne MS-powder au synchrotron SLS, Villigen (Suisse) et ont été réalisés dans des capillaires en verre ( $\phi = 0,3$  mm). La diffraction des échantillons a été mesurée ( $T = 100$  K) par un détecteur unidimensionnel rapide de type ‘multistrip’ couvrant une gamme angulaire de  $120^\circ 2\theta$  (c.f. §I.3.1.2). Les trois énergies utilisées pour la mesure de chaque échantillon correspondent à des énergies proches des seuils d’absorption des éléments Fe ( $\lambda_{\text{Fe}} = 1,7499$ ) et Co ( $\lambda_{\text{Co}} = 1,6135$  Å) i.e. à des énergies pour lesquelles les facteurs de diffusion sont largement affectés par des effets résonants, et un à une énergie plus haute et éloignée des seuils ( $\lambda_{\text{HauteEn.}} = 0,7999$  Å). Le principe de la méthode employée pour ces mesures s’appuie sur le fait que le facteur de diffusion atomique des rayons X, fonction du vecteur de diffusion  $\mathbf{k}$ , s’écrit

$$f = f^0(\mathbf{k}) + f'(\mathbf{k}, E) + i f''(\mathbf{k}, E) \quad (1.3)$$

avec  $f^0$  le terme de diffusion Thompson indépendant de l’énergie et correspondant à la transformée de Fourier de la densité électronique (i.e.  $f^0_{\text{Fe}} \approx f^0_{\text{Co}}$ ) et  $f'$  et  $f''$  les termes de diffusion résonante montrant de fortes variations à l’approche du seuil d’absorption d’un élément. Ainsi, si les seuils d’absorption de deux éléments de numéro atomique très proche (i.e. de  $f^0$  très proche) sont situés à des énergies suffisamment distinctes, il devient possible d’augmenter très nettement leur contraste en  $f$  en mesurant à certaines énergies.

Dans le cas des éléments fer et cobalt, les seuils d’absorption se situent à des énergies bien distinctes ( $E_{\text{seuil-K}}^{\text{Fe}} = 7112$  eV et  $E_{\text{seuil-K}}^{\text{Co}} = 7707$  eV). La variation des termes de diffusion résonante en fonction de l’énergie du rayonnement est représentée Figure 1.10 [15] et les valeurs utilisées pour les affinements sont données dans le Tableau 1.6 [16,17].

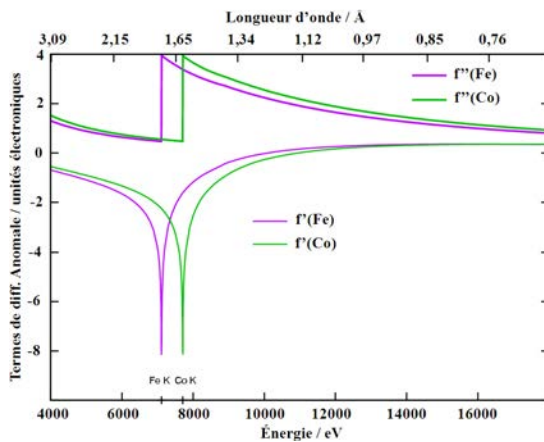


Figure 1.10. Termes de diffusion résonante du fer et du cobalt en fonction de l’énergie du rayonnement incident [15].

|                 | $E_{\text{Mesure}}$<br>(eV) | $\lambda$ (Å) | $f'$ (u.e.)              | $f''$ (u.e.)           |
|-----------------|-----------------------------|---------------|--------------------------|------------------------|
| $K_{\text{Fe}}$ | 7085,2                      | 1,749882      | -5,321(Fe)<br>-2,178(Co) | 0,473(Fe)<br>0,557(Co) |
| $K_{\text{Co}}$ | 7684,0                      | 1,613470      | -5,458(Co)<br>-1,792(Fe) | 0,477(Co)<br>3,355(Fe) |
| -               | 15500,6                     | 0,799876      | 0,356(Fe)<br>0,344(Co)   | 1,038(Fe)<br>1,191(Co) |

Tableau 1.6. Valeurs des termes de diffusion résonante (en unités électroniques) de fer et cobalt [16,17] prises en compte dans les affinements Rietveld. Les longueurs d’onde et les énergies associées ont été calibrées grâce à la mesure d’un standard à chaque énergie (*NIST Standard Reference Material 640c*).

### 1.2.1.2 Décompositions de Le Bail

Les données enregistrées aux différentes énergies ont dans un premier temps été traitées dans Fullprof de façon indépendante par des décompositions de Le Bail (*'profil matching'* de Fullprof). Les profils de raies ont été traités avec la fonction 'Thomson-Cox-Hasting' pour traiter l'élargissement dû à l'échantillon grâce à la définition préalable d'une fonction de résolution instrumentale (mesure d'un standard de NAC ;  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_4$ ). Les élargissements de raies ont été traités dans Fullprof par des effets microstructuraux (taille de particules et microcontraintes). Un total de 12 paramètres a été affiné : 4 paramètres de maille, le déplacement de zéro, 4 paramètres de tailles de particules et trois paramètres de microcontraintes. Les affinements convergent vers des facteurs de confiance  $R_p$  et  $R_{wp}$  en dessous de 5 %.

### 1.2.1.3 Affinements Rietveld conjoints de données enregistrées à différentes énergies

La structure de  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  a été utilisée comme modèle de départ dans l'analyse Rietveld des données. Pour chaque échantillon, un affinement conjoint des données enregistrées aux trois énergies a été réalisé (*'multipattern refinement'*). En plus des 12 paramètres précédents, 25 paramètres dépendants de l'intensité sont affinés : les 3 facteurs d'échelle, 17 coordonnées atomiques, 4 facteurs de température isotropes (un pour l'oxygène, un pour le carbone et un pour chaque site métallique) et un paramètre pour les facteurs d'occupation des sites M1 et M2 en contraignant le rapport global Fe/Co à la valeur mesurée à la microsonde électronique de Castaing (c.f. [2]). Un facteur de correction de l'absorption a été introduit afin d'éviter des erreurs systématiques sur les valeurs affinées des facteurs d'occupation des sites métalliques. Les coefficients d'absorption ( $\mu \times r$ ) ont été calculés en considérant une densité d'un tiers de la densité théorique pour la poudre à l'intérieur du capillaire. Des contraintes douces ont été appliquées sur 6 distances de la molécule bdc. Les paramètres des affinements sont donnés Tableau 1.7 et un diagramme Rietveld est présenté Figure 1.11.

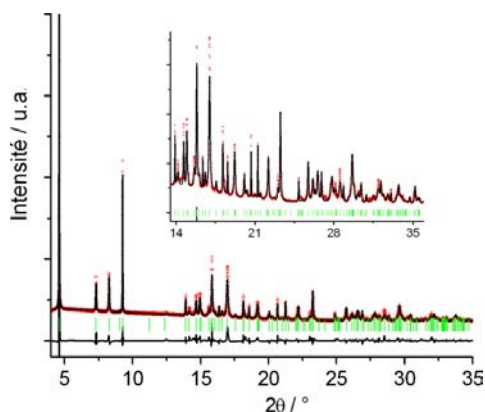


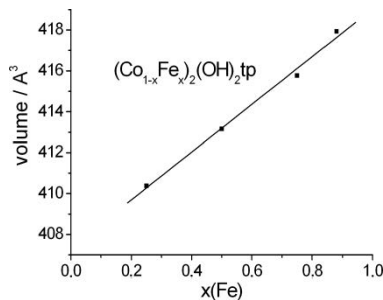
Figure 1.11.  $(\text{Co}_{0.12}\text{Fe}_{0.88})_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  : affinement Rietveld des données synchrotron ( $\lambda = 0,799876 \text{ \AA}$ ).

Tableau 1.7. Paramètres cristallographiques et des affinements Rietveld (100 K) pour les composés  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  avec  $x(\text{Fe}) = 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 0,88$ . [ $\lambda_{\text{Fe}}$  ;  $\lambda_{\text{Co}}$  ;  $\lambda_{\text{hauteEn.}}$ ].

| Composé                                       | $x(\text{Fe}) = 0,25$  | $x(\text{Fe}) = 0,50$ | $x(\text{Fe}) = 0,75$ | $x(\text{Fe}) = 0,88$ |
|-----------------------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| M (g.mol <sup>-1</sup> )                      | 314,45                 | 312,91                | 311,37                | 310,57                |
| Groupe d'espace                               | $C 2/m$                | $C 2/m$               | $C 2/m$               | $C 2/m$               |
| a (Å)                                         | 19,9218(3)             | 19,9172(3)            | 19,9104(3)            | 19,8980(3)            |
| b (Å)                                         | 3,2882(1)              | 3,3084(1)             | 3,3253(1)             | 3,3409(1)             |
| c (Å)                                         | 6,2923(1)              | 6,2974(1)             | 6,3052(1)             | 6,3116(1)             |
| $\beta$ (°)                                   | 95,67(1)               | 95,56(1)              | 95,37(1)              | 95,15(1)              |
| V (Å <sup>3</sup> )                           | 410,17(2)              | 413,00(1)             | 415,61(1)             | 417,89(1)             |
| $\rho_{\text{calculé}}$ (g.cm <sup>-3</sup> ) | 2,55                   | 2,52                  | 2,49                  | 2,47                  |
| Gamme 2 $\theta$ (°)                          | [8-117; 7,5-117; 4-75] | [8-117; 8-78; 4-79]   | [9-117, 7-80, 4-80]   | [7,5-117; 8-68; 4-94] |
| $\mu \times r$                                | [0,35; 0,63; 0,26]     | [0,34; 0,98; 0,25]    | [0,33; 1,33; 0,25]    | [0,33; 1,51; 0,24]    |
| Nbre de points                                | [14568;14634;9457]     | [14568;9326;10038]    | [14260;9725;10011]    | [14396;7770;11774]    |
| Nbre de réflexions                            | [243; 313; 2312]       | [244; 133; 1010]      | [247; 140; 1028]      | [247; 97; 1501]       |
| R <sub>p</sub>                                | [5,02; 1,62; 6,00]     | [3,77; 1,31; 6,86]    | [3,88; 1,10; 5,96]    | [4,04; 1,07; 7,73]    |
| R <sub>wp</sub>                               | [6,89; 2,31; 6,12]     | [6,26; 1,99; 6,05]    | [5,54; 1,60; 5,49]    | [5,43; 1,43; 6,17]    |
| R <sub>Bragg</sub>                            | [9,99; 13,8; 8,42]     | [11,9; 21,1; 13,0]    | [9,71; 14,3; 9,82]    | [11,0; 22,1; 10,7]    |
| R <sub>F</sub>                                | [9,40; 10,9; 5,75]     | [7,38; 14,0; 8,90]    | [7,67; 9,50; 8,14]    | [8,90; 16,3; 8,99]    |

#### 1.2.1.4 Evolution des paramètres de maille

L'affinement des paramètres de maille (100 K) des 4 composés  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  confirme l'existence d'une solution solide et écarte la possibilité d'une démixtion. L'évolution du volume de maille en fonction de la concentration en fer est représentée sur la Figure 1.12. Le volume augmente avec la teneur en fer en suivant une loi de Végard, en accord avec les rayons ioniques donnés par les tables de Shannon ( $r\text{Fe}^{2+} = 0,780$  Å et  $r\text{Co}^{2+} = 0,745$  Å pour des ions de configuration haut-spin en coordination octaédrique) [18].


 Figure 1.12. Evolution du volume de maille en fonction de la teneur en fer dans  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .



### 1.2.1.5 Distances interatomiques

Les affinements Rietveld de ces données haute résolution permettent d'évaluer assez précisément l'évolution des distances interatomiques dans cette série de composés. L'ensemble des coordonnées atomiques et des distances interatomiques sont disponibles dans la référence [14] et nous noterons simplement ici que les distances moyennes M1 – O et M2 – O augmentent respectivement de 1,03 % (de 2,127 à 2,149 Å) et 1,40 % (de 2,133 à 2,163 Å) à mesure que le taux de substitution  $x$  augmente de 0,25 à 0,88. La plus forte augmentation de la distance moyenne M2 – O est en accord avec l'occupation préférentielle du site M2 par les ions ferreux plus gros que les ions  $Co(II)$  (c.f. Tableau 1.4 et résultats ci-dessous).

### 1.2.1.6 Distribution des cations $Fe(II)$ et $Co(II)$

Les variations des termes de diffusion résonante induisent d'importantes variations d'intensité sur les diagrammes de diffraction (Figure 1.13) permettant de déterminer avec précision la répartition des cations  $Fe(II)$  et  $Co(II)$  dans la structure cristallographique.

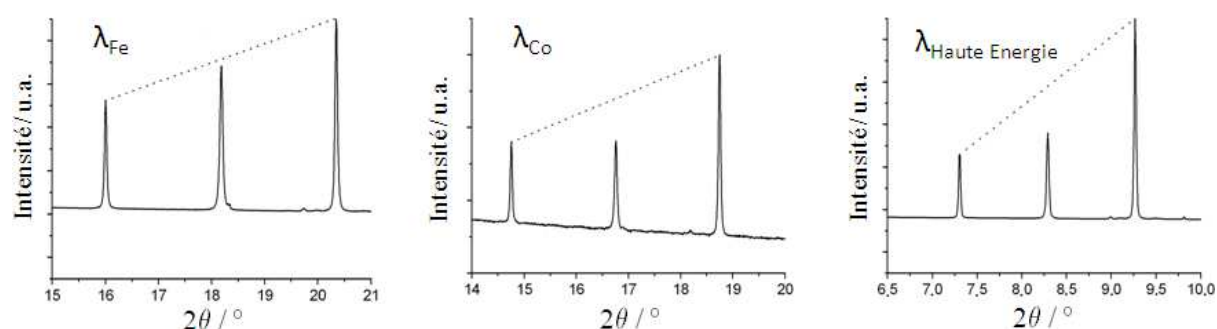


Figure 1.13.  $(Co_{0.12}Fe_{0.88})_2(OH)_2(bdc)$  : gamme angulaire des diagrammes de diffraction montrant les effets de la diffusion anormale sur les intensités relatives de trois réflexions pour les trois énergies.

L'évolution de la distribution des atomes de fer et de cobalt sur les sites M1 et M2 est représentée sur la Figure 1.14, à partir des données de diffraction résonante des rayons X et des données de diffraction des neutrons dans le domaine paramagnétique (c.f. Tableau 1.4).

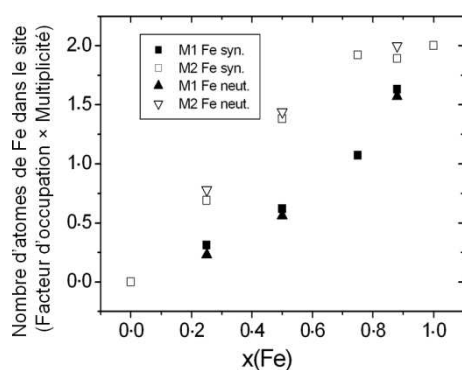


Figure 1.14. Répartition des atomes de Fe dans les sites M1 et M2 de  $(Co_{1-x}Fe_x)_2(OH)_2(bdc)$  en fonction de la substitution en fer  $x(Fe)$ .

*Carrés : diffraction X résonante*

*Triangles : diffraction des neutrons*

Les deux techniques montrent que les deux types de cations occupent les deux sites, cependant une préférence marquée des cations ferreux pour le site M2 apparaît clairement. La comparaison de ces données ‘valide’ l’utilisation de la diffraction au seuil des éléments pour l’étude de telles solutions solides de composés hybrides. Notons que la diffraction résonante a été appliquée à de nombreux systèmes dans le passé et que, comparée à la diffraction des neutrons, elle pourrait se montrer d’un intérêt supérieur dans le cas de solides hybrides ayant de plus fortes teneurs en hydrogène ou encore dans les cas où les longueurs de diffusion des neutrons des éléments à localiser ne sont pas suffisamment différentes.

## 1.2.2 Magnétisme

### 1.2.2.1 Comportements macroscopiques dans la série $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$

Au cours de cette thèse, de nouveaux échantillons de cette solution solide ont été synthétisés à l’aide du système de pompes péristaltiques et de réacteurs fermés à circulation d’argon, ce pour les mêmes compositions que lors des études précédentes ([2] et §1.2.1). Ces précautions permettent de limiter la formation d’oxydes magnétiques lors de la cuisson hydrothermale.

Les propriétés magnétiques macroscopiques de ces échantillons ont été évaluées par mesures d’aimantation AC et DC sur des échantillons pulvérulents d’une vingtaine de mg (PPMS). Les courbes de susceptibilité isochoamps  $\chi_{\text{dc}}(T)$  sont présentées sur la Figure 1.15.

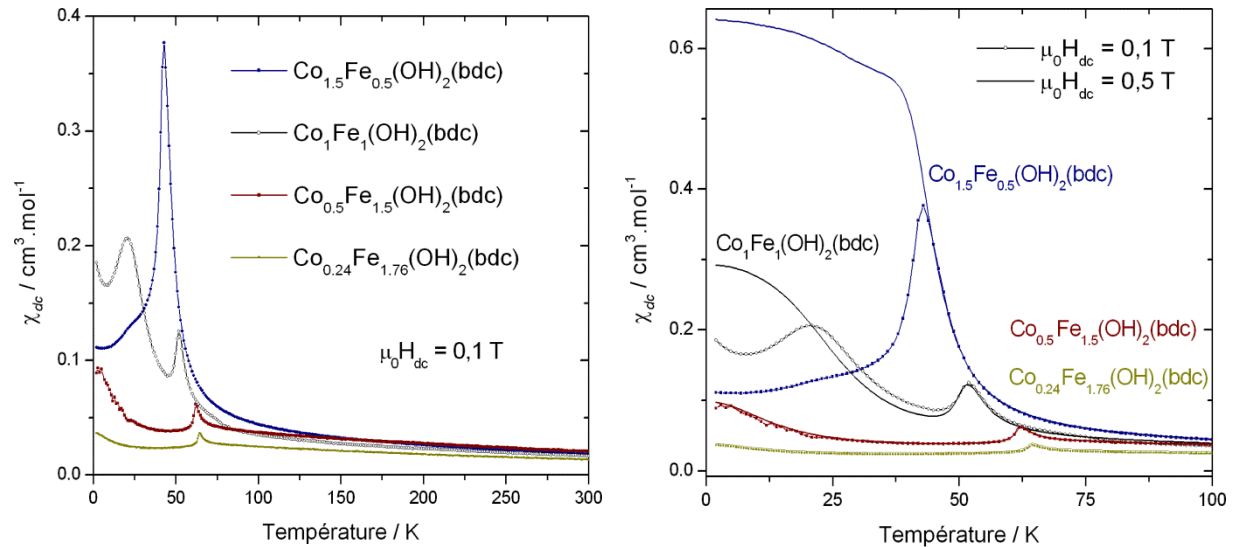


Figure 1.15. Courbes  $\chi_{\text{dc}}(T)$  isochoamps des composés  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  enregistrées selon une procédure ‘Field-Cooled Cooling’ sous des champs statiques de 0,1 T (figures droite et gauche, traits pleins + symboles) et 0,5 T (figure de droite, traits pleins).

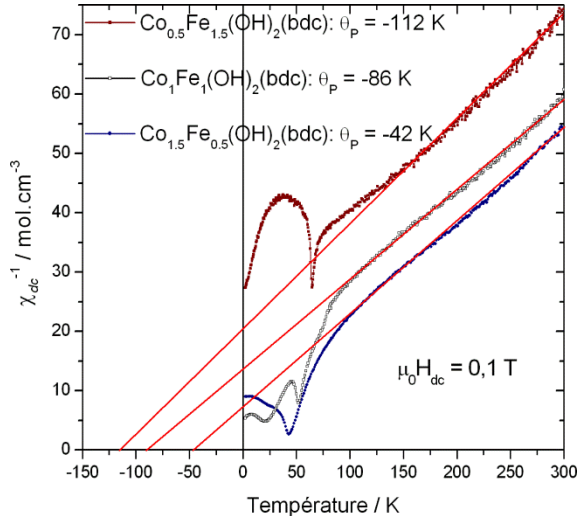


Figure 1.16. Courbes  $\chi_{dc}^{-1}(T)$  pour trois solutions solides Fe/Co. Les courbes rouges représentent les ajustements à la loi de Curie-Weiss.

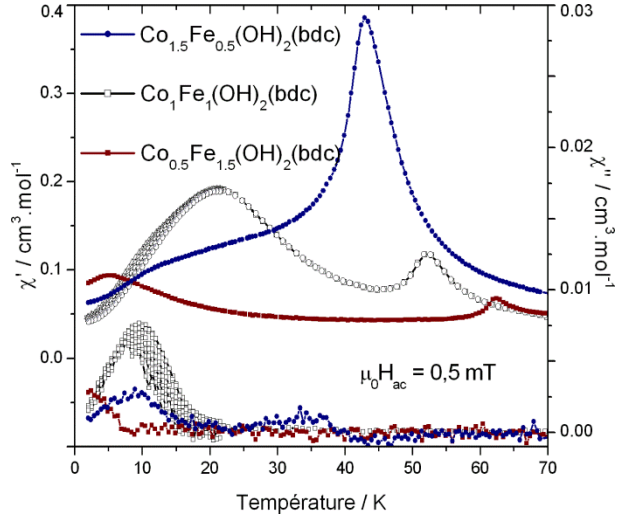


Figure 1.17. Courbes de susceptibilité alternative  $\chi_{ac}(T)$  enregistrées pour  $\nu_{ac} = 100$  Hz et  $100 \text{ Hz} < \nu_{ac} < 10\,000 \text{ Hz}$  pour  $x(\text{Fe}) = 0,5$ .

L'ajustement des données DC entre 150 et 300 K à l'équation de Curie-Weiss (1.1) est présenté sur la Figure 1.16 et permet d'évaluer les températures paramagnétiques suivantes :  $\theta_p = -42$  K ( $x = 0,25$ ),  $\theta_p = -86$  K ( $x = 0,50$ ),  $\theta_p = -112$  K ( $x = 0,75$ ). Cette évolution illustre le renforcement des interactions antiferromagnétiques à mesure que la teneur en fer augmente ( $\theta_p = -41$  K pour  $x = 0$  [3] vs.  $\theta_p = -165$  K pour  $x = 1$  [1,8]).

Les Figures 1.15 et 1.17 mettent en évidence la présence de deux signaux magnétiques pour chacune des compositions.

i) Pour une faible substitution en fer ( $x = 0,25$ ,  $T_N = 43$  K) la température de Néel évolue peu mais diminue légèrement en comparaison avec celle du composé au cobalt ( $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ ,  $T_N = 48$  K), contrairement à ce qu'on aurait pu attendre ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ ,  $T_N = 66$  K). Un signal dans la partie imaginaire de  $\chi_{ac}$  est enregistré à une température un peu plus basse ( $\approx 34$  K), comme dans le cas du composé au cobalt (c.f. §1.2.1). Cet hybride  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{OH})_2(\text{bdc})$  se distingue en revanche de son homologue au cobalt par la présence d'autres signaux magnétiques à plus basse température : des pics étalés sont enregistrés dans la partie réelle autour de 15 K ( $T_t$ ) et dans la partie imaginaire autour de 10 K.

ii) La mesure de l'échantillon  $\text{Co}_1\text{Fe}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$  révèle deux transitions nettement visibles sur le signal en  $\chi'$ , à  $T_N = 51$  K et  $T_t = 21$  K. A la différence du composé au cobalt pur et du composé faiblement substitué ( $x = 0,25$ ), aucun signal en  $\chi''$  n'est observable à proximité de la première transition de ce composé. Enfin, le second signal en  $\chi'$  (à  $T_t$ ) présente un épaulement accompagné par un signal en  $\chi''$  centré autour de 10 K.

iii) La réponse de l'échantillon fortement substitué en fer ( $x = 0,75$ ) présente une transition à  $T_N = 62$  K sans signal en  $\chi''$ , ni à cette température et ni à proximité. Une seconde anomalie est observée à plus basse température ( $T_t \approx 5$  K), à la fois en  $\chi'$  et en  $\chi''$ .

### 1.2.2.2 Mesures isothermes de l'aimantation

Des cycles d'aimantation enregistrés après une procédure '*Zero-Field Cooled*' depuis le domaine paramagnétique sont présentés sur les Figures 1.18 à 1.20. Ils ont pour but de mieux comprendre la signification des différentes transitions observables à  $T < T_N$ .

i)  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{OH})_2(\text{bdc})$ . Un premier cycle d'aimantation a été mesuré à 39 K, i.e. en dessous du signal de la  $T_N$  en  $\chi'$  mais à une température supérieure à celle du premier signal en  $\chi''$ . L'augmentation linéaire en champ faible est en accord avec la stabilisation de la phase AF. L'aimantation s'éloigne nettement de cette évolution linéaire à  $\mu_0 H_c \approx 0,3$  T, champ magnétique auquel est observé un comportement de type métamagnétique pouvant correspondre à la transition induite sous champ vers un état faiblement canté AFC1. La mesure à 28 K, i.e. en dessous du premier signal en  $\chi''$ , semble indiquer que la structure AFC1 devient stable en champ faible, conduisant à de faibles aimantations rémanentes ( $\approx 0,05 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ ), et que la phase plus fortement cantée AFC2 est atteignable via une transition métamagnétique à  $\mu_0 H_c \approx 0,4$  T. La mesure suivante a été réalisée à 12 K, i.e. entre le premier signal en  $\chi''$  et le second signal en  $\chi'$ . A cette température, le champ seuil vaut  $\mu_0 H_c \approx 0,65$  T et l'aimantation rémanente  $0,38 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ . Enfin, le cycle enregistré à 4 K présente un champ coercitif de 1,75 T et une aimantation rémanente de  $0,92 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ , légèrement amplifiée par rapport au composé au cobalt ( $0,84 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Pour cet échantillon on retrouve donc le diagramme de phase magnétique du composé pur (c.f. §1.1.2.1).

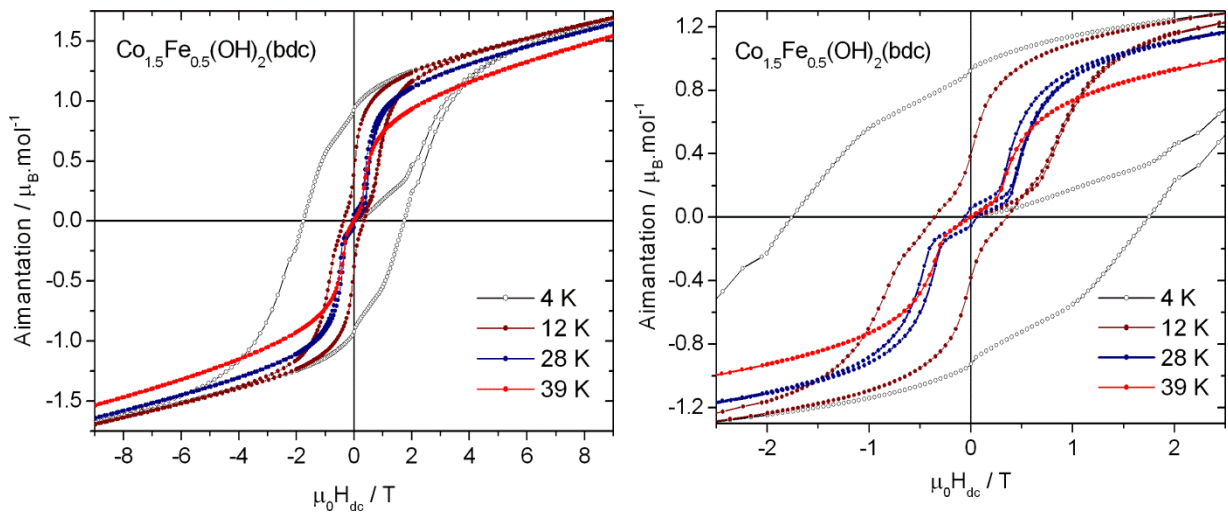


Figure 1.18. Cycles d'aimantation isothermes [-9 ; 9 T] de  $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

ii)  $\text{Co}_1\text{Fe}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$ . La mesure à 50 K, juste en dessous de  $T_N$ , montre comme précédemment l'existence d'un champ seuil pouvant correspondre à une transition métamagnétique  $\text{AF} \rightarrow \text{AFC1}$  ( $\mu_0 H_c \approx 0,5$  T). A mesure que la température diminue (43 K), le champ seuil métamagnétique est toujours présent et le cycle devient hystérétique, comme pour le composé au cobalt pur. Ces observations peuvent indiquer que l'état AFC1 est l'état fondamental à cette température (malgré l'absence de signal en  $\chi''$ ) et que le champ seuil observé correspond à une transition métamagnétique  $\text{AFC1} \rightarrow \text{AFC2}$ .

La mesure à 14 K, i.e. en dessous du second pic en  $\chi'$  à  $T_t = 21$  K mais au dessus de l'unique pic en  $\chi''$ , ainsi que celle à 4 K, i.e. en dessous du pic en  $\chi''$ , présentent quant à elles deux transitions métamagnétiques. La première est observée en champ faible, à  $\mu_0 H_{c1} \approx 0,25$  T pour  $T = 14$  K et à  $\mu_0 H_{c1} \approx 0,5$  T pour  $T = 4$  K, et peut correspondre à la transition métamagnétique  $\text{AFC1} \rightarrow \text{AFC2}$ . Pour ces deux températures, un second processus métamagnétique intervient, respectivement à  $\mu_0 H_{c2} \approx 3$  T (14 K) et  $\mu_0 H_{c2} \approx 6$  T (4 K). Une explication possible serait l'existence d'un troisième état canté AFC3, stabilisé au delà d'un champ seuil d'autant plus élevé que la température diminue (effet de la diminution de la température et éventuellement de la variation thermique de l'anisotropie).

Un champ coercitif de 0,4 T et une aimantation rémanente de  $0,27 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$  sont observés à  $T = 14$  K. La mesure réalisée à 4 K avec le champ maximum disponible de 9 T ne permet pas l'ouverture d'un cycle majeur.

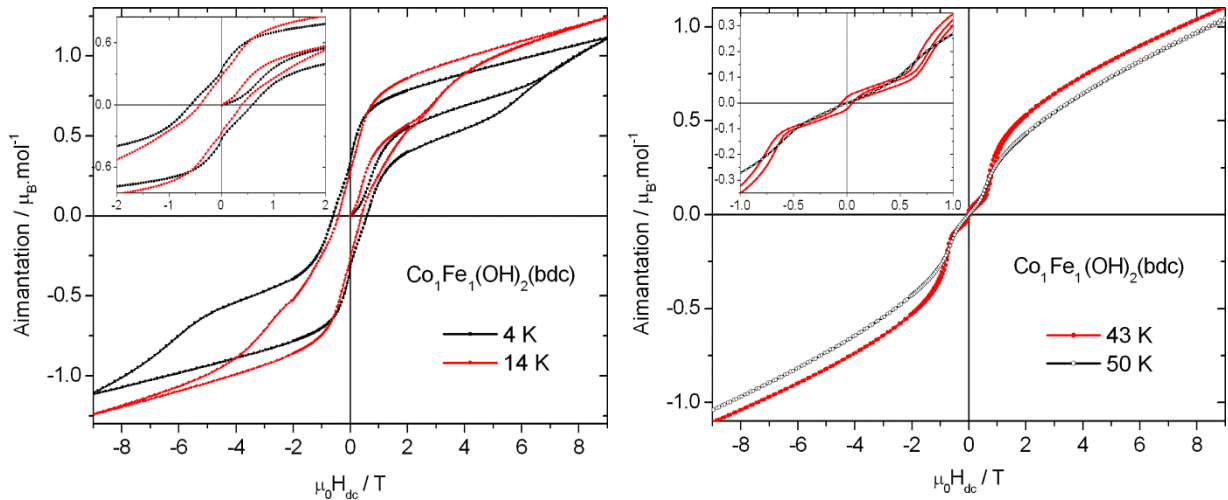


Figure 1.19. Cycles d'aimantation isothermes [-9 ; 9 T] de  $\text{Co}_1\text{Fe}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

iii)  $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{OH})_2(\text{bdc})$ . L'aimantation en fonction du champ appliqué à 58 K, i.e. juste en dessous de  $T_N$ , montre l'existence de la transition métamagnétique  $\text{AF} \rightarrow \text{AFC1}$  autour de  $\mu_0 H_c \approx 1,15$  T. Notons que, dans la série  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ ,  $\mu_0 H_c$  croît à mesure que la teneur en fer augmente, en lien avec le renforcement des interactions antiferromagnétiques à mesure que le cobalt est substitué par du fer (structure AFC1 de plus en plus difficile à stabiliser). L'évolution en champ faible de la courbe d'aimantation enregistrée en dessous de  $T_t = 5$  K peut suggérer qu'un état faiblement canté AFC1 devient l'état fondamental, en accord avec la présence de signaux dans les composantes réelle et imaginaire des données  $\chi_{ac}(T)$  autour de cette température.

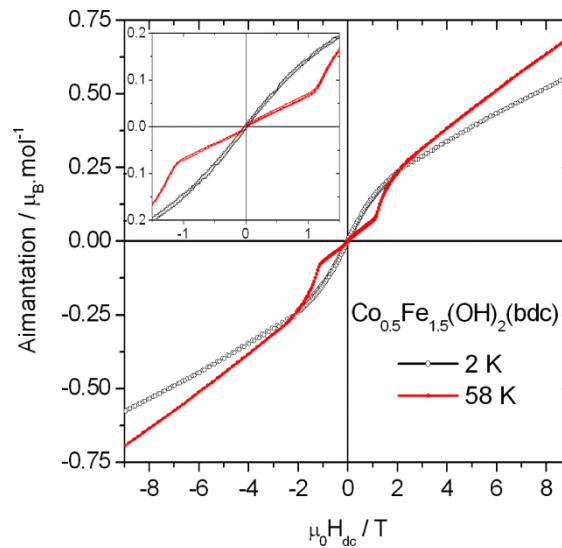


Figure 1.20. Cycles d'aimantation isothermes [-9 ; 9 T] de  $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

### 1.2.2.3 Evolution thermique de l'aimantation rémanente

Afin de renforcer l'hypothèse selon laquelle certains signaux observés sur les courbes thermomagnétiques sont attribuables à la stabilisation de divers états cantés dans les deux composés les plus riches en cobalt, l'expérience suivante a été réalisée : pour des températures comprises entre  $\approx T_N + 2$  K et  $\approx 2$  K évoluant par pas de 2 K, le matériau a été aimanté jusqu'à 6 T ( $x(\text{Fe}) = 0,5$ ) ou 9 T ( $x(\text{Fe}) = 1$ ), puis désaimanté de manière à relever la valeur de l'aimantation rémanente. Les vitesses de montée et de descente en champ sont identiques ( $10 \text{ mT.s}^{-1}$ ) et le matériau est réchauffé jusqu'à  $T_N + 20$  K entre chaque mesure.

Le tracé de l'aimantation rémanente ( $M_{\text{rem}}$ ) en fonction de la température est présenté avec les mesures AC sur la Figure 1.21. Ces résultats semblent appuyer l'idée selon laquelle les signaux en  $\chi(T)$  sont liés à la stabilisation de divers états cantés. Pour le composé substitué à 50 % par du fer on peut en particulier remarquer i) la transition  $\text{AF} \rightarrow \text{AFC1}$  nettement

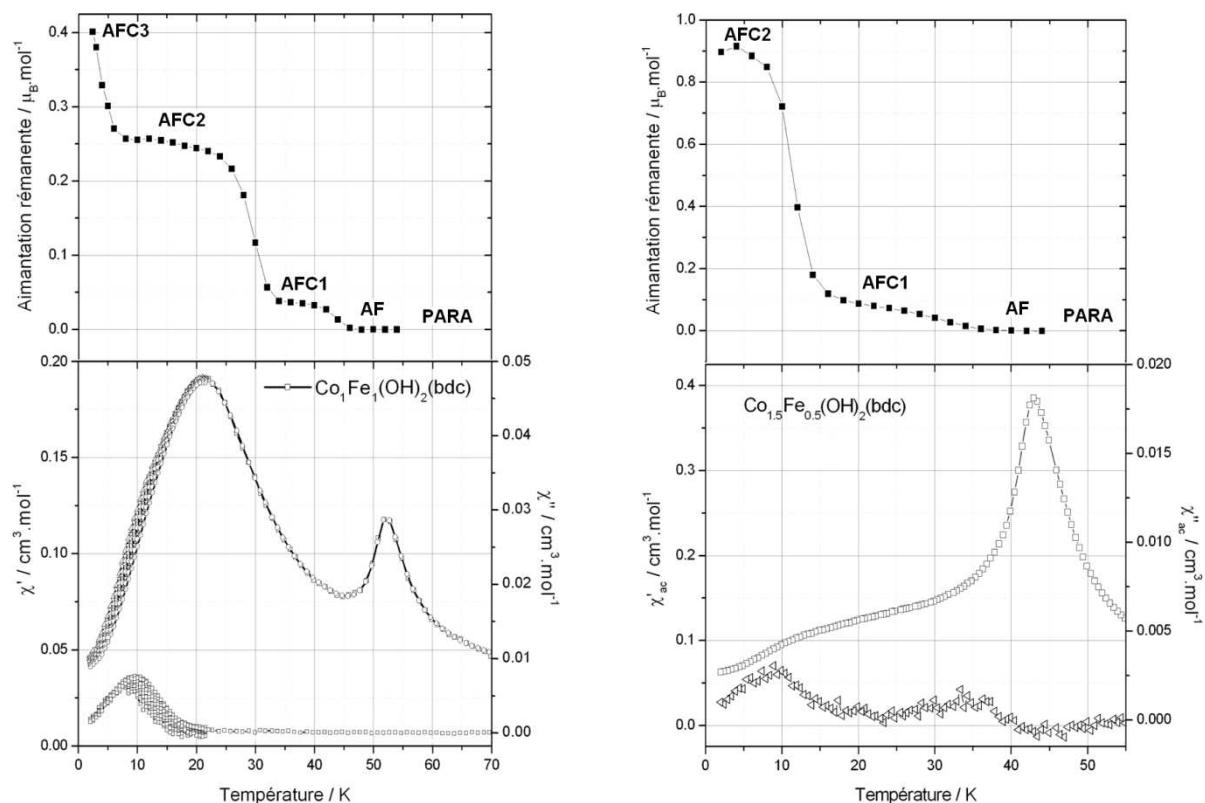
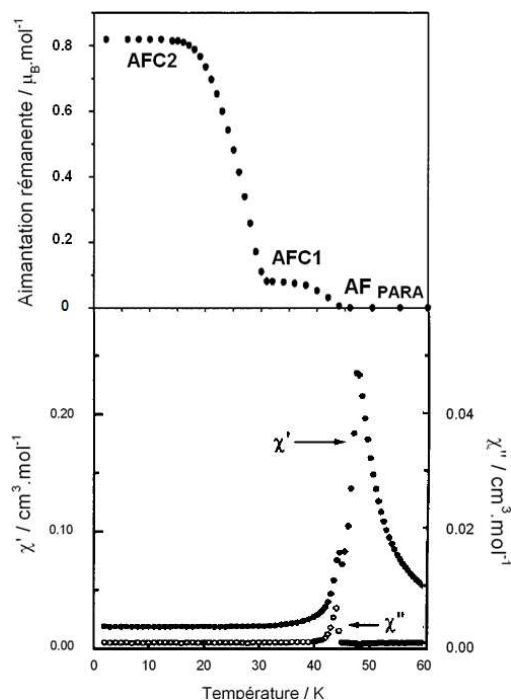


Figure 1.21. Evolution thermique de l'aimantation rémanente (haut) et de la susceptibilité alternative (bas) pour les composés  $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{OH})_2(\text{bdc})$  (gauche) et  $\text{Co}_1\text{Fe}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$  (droite).

identifiée sur ces mesures alors que la partie imaginaire de  $\chi_{ac}$  ne présente aucune anomalie dans cette région, et *ii*) la nette transition vers un troisième état canté à basse température. La Figure 1.22 présente, pour référence, les résultats de mesures similaires pour l'hydroxy-téréphtalate de cobalt [3].

Figure 1.22. Evolution thermique de l'aimantation rémanente (haut) et de la susceptibilité alternative (bas) pour le composé  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

Figure adaptée de la référence [3].





### 1.2.2.4 Chaleur spécifique

Nous avons mesuré la chaleur spécifique des composés  $x(\text{Fe}) = 0,5$  et  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  (Figure 1.23) dans le but de mieux comprendre les différences entre ces deux composés. En champ nul on observe des pics  $\lambda$  confirmant la mise en ordre à longue distance à des températures d'environ 48 K et 51 K pour les composés 'cobalt pur' et ' $x(\text{Fe}) = 0,5$ ', respectivement. Pour les deux composés, la chaleur spécifique enregistrée sous des champs continus  $\mu_0 H_{dc} > \mu_0 H_c$  présente l'évolution caractéristique d'une transition du second ordre vers un état aimanté : le pic  $\lambda$  s'étale et se décale vers les plus hautes températures à mesure que le champ augmente. En dessous de ces transitions du second ordre, aucune autre anomalie significative n'est directement observable sur ces données. Les variations de la susceptibilité magnétique et de l'aimantation rémanente observées en dessous de  $T_N$  ne laissent donc pas de traces évidentes sur l'évolution en température de la chaleur spécifique de ces matériaux.

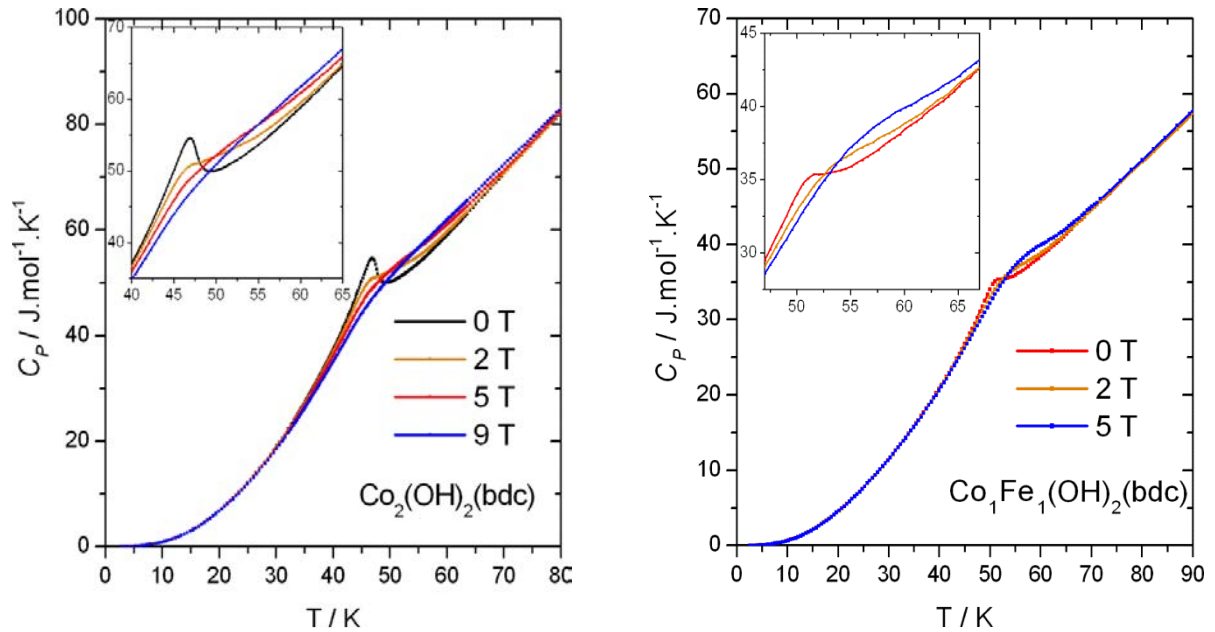


Figure 1.23. Evolution thermique de la chaleur spécifique en champ nul et pour différents champs continus de l'hydroxy-téréphtalate de cobalt pur (gauche) et substitué à 50 % par du fer (droite).

### 1.2.2.5 Diffraction des neutrons

En complément des mesures neutroniques déjà réalisées [2,8] pour la solution solide  $\text{Co}_1\text{Fe}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$ , nous avons choisi de mesurer le signal de diffusion magnétique des neutrons à une température  $T$  telle que  $T_t < T < T_N$ . La Figure 1.24 et le Tableau 1.8 permettent de comparer les résultats des expériences à 40 K ( $T_t < T < T_N$ ) et 2 K ( $T < T_t$ ).



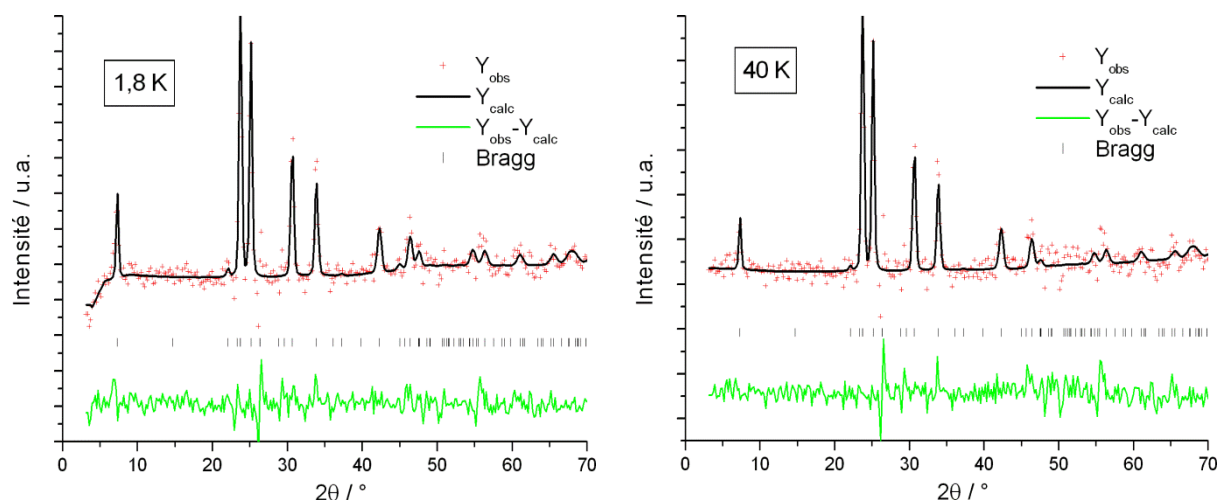


Figure 1.24. Affinements Rietveld de la diffusion magnétique des neutrons du composé  $\text{Co}_1\text{Fe}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$  : diagrammes différence '1,8 K – 100 K' (gauche) et '40 K – 100 K' (droite).

Tableau 1.8. Affinement des paramètres cristallographiques et magnétiques (D1B,  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ).

| Température                                                                                   | 1,8 K       | 40 K        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|
| Gamme 2θ (°)                                                                                  | 3 – 83      | 3 – 83      |
| <i>PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES (Le Bail, données ‘complètes’) → Classe de Laue 1 2/m 1</i> |             |             |
| a (Å)                                                                                         | 19,77(2)    | 19,77(2)    |
| b (Å)                                                                                         | 3,284(2)    | 3,284(2)    |
| c (Å)                                                                                         | 6,253(2)    | 6,253(2)    |
| β (°)                                                                                         | 95,57(3)    | 95,57(3)    |
| R <sub>p</sub> /R <sub>wp</sub>                                                               | 0,157/0,130 | 0,154/0,126 |
| <i>AFFINEMENT MAGNETIQUE (données ‘différences’) → Classe de Laue 1 1 2/m</i>                 |             |             |
|                                                                                               | M1          | M2          |
| R (valeur absolue en μ <sub>B</sub> )                                                         | 3,4(1)      | 2,4(1)      |
| φ (°)                                                                                         | β           | β           |
| θ (°)                                                                                         | 0           | 0           |
| R <sub>magn</sub>                                                                             | 0,165       | 0,161       |

En accord avec ce qui a été dit en introduction concernant les structures magnétiques de cette famille (§1.1.2.2), celle du composé présent est également définie par un arrangement anti- $C$  de chaque sous-réseau métallique ( $\mathbf{k} = (1, 0, 0)$ ), les deux sous-réseaux étant antiferromagnétiquement couplés l'un par rapport à l'autre (c.f. Figure 1.7). De plus, eu égard à ce qui a été développé plus haut concernant les résultats de la spectrométrie Mössbauer nous attribuons, ici comme par la suite, le plus grand moment au site M1.

L'affinement des données considère des moments définis par leurs coordonnées sphériques ( $R$ ,  $\varphi$ ,  $\theta$  en classe de Laue  $1\ 1\ 2/m$ ). Dans ces conditions, l'angle  $\varphi = \beta$  contraint les moments à se placer dans le plan (b,c), et la contrainte supplémentaire sur l'angle  $\theta$  (fixé à  $0^\circ$ ) impose la direction du moment le long de **b** (dans la 'vraie' maille cristallographique  $1\ 2/m\ 1$ ). Ces deux contraintes sont justifiées par le fait que la libération de  $\theta$  et/ou  $\varphi$  conduit à des solutions pour lesquelles ces angles ont peu varié. Il n'est en fait pas possible – avec ces données – d'exclure une légère rotation des moments dans le plan (b,c) avec un angle  $\theta$  valant au maximum  $\pm 20^\circ$ . Dans tous les cas ( $\theta$  et/ou  $\varphi$  libres ou non), la structure reste antiferromagnétique et on peut remarquer l'évolution en température différente de la valeur de  $R$  pour les deux sites : celle de M1 augmente d'environ 20 % entre 40 et 2 K, contre seulement 10 % pour M2. Cette évolution des moments renforce le ferrimagnétisme des plans (b,c) et explique ainsi l'augmentation en proportion de la réflexion  $100$  (à  $2\theta \approx 7^\circ$ ) nettement visible entre 40 K et 1,8 K. Les sites M1 et M2 n'étant pas peuplés de la même façon par les cations  $Fe(II)$  et  $Co(II)$  dans ce composé (c.f. §1.2.1), ce résultat peut s'expliquer en considérant simplement une variation thermique du moment différente pour les deux cations.

#### 1.2.2.6 Susceptibilité alternative

Nous avons vu plus haut que le signal à  $T_t$  en  $\chi_{ac}$  du composé  $x(Fe) = 0,5$  (21 K, 'transition' AFC1  $\rightarrow$  AFC2) est suivi d'un épaulement dont la position dépend de la fréquence du champ alternatif appliqué. Une mesure quantitative de ce décalage est donnée par

$$\phi = \frac{\Delta T_f}{T_0 \log(f)} \quad (1.3)$$

avec  $f$  la fréquence du champ alternatif ;  $T_f$  la température du maximum de  $\chi''_{ac}$  à la fréquence  $f$  ; et  $T_0$  l'ordonnée à l'origine de la courbe  $\log(f)$  vs.  $T_f$ . La valeur ici obtenue,  $\phi = 0,21$ , pour ce paramètre introduit par Mydosh [19] exprime la forte dépendance en fréquence du signal alternatif. Plus ce paramètre est grand, plus le décalage en température est important. En particulier, les verres de spins se caractérisent généralement par des valeurs dans la gamme  $[0,001 - 0,02]$  alors que les comportements superparamagnétiques et assimilés (*Single-Molecule Magnets*, *Single-Chain Magnets*) conduisent à des décalages en fréquence plus marqués ( $[0,1 - 0,3]$ ).

Le déplacement de la partie dissipative peut également être étudié en termes de temps caractéristique  $\tau$  ( $= 1/2\pi f$ ) qui, exprimé en fonction de la température, montre une évolution suivant une loi de Boltzmann-Arrhenius (Figure 1.25) :

$$\tau = \tau_0 \exp(E_m/k_B T) \quad (1.4)$$

où  $\tau_0$  est le temps caractéristique correspondant au temps de retournement de l'aimantation en l'absence de barrière d'énergie,  $E_m$  est la barrière d'énergie moyenne à franchir et  $T$  la température. Une telle évolution de  $\tau$  vs.  $T^{-1}$  signifie que le processus dynamique responsable de la dépendance en fréquence est un processus thermiquement activé pour lequel on peut déduire une barrière d'énergie  $E/k_B \approx 155$  K et un temps caractéristique  $\tau_0 \approx 3,3 \times 10^{-12}$  s. Notons cependant que, dans le cas présent, la mauvaise 'qualité' des mesures de  $\chi_{ac}$  pour  $f < 100$  Hz limite le tracé d'Arrhenius à trois décades en fréquence.

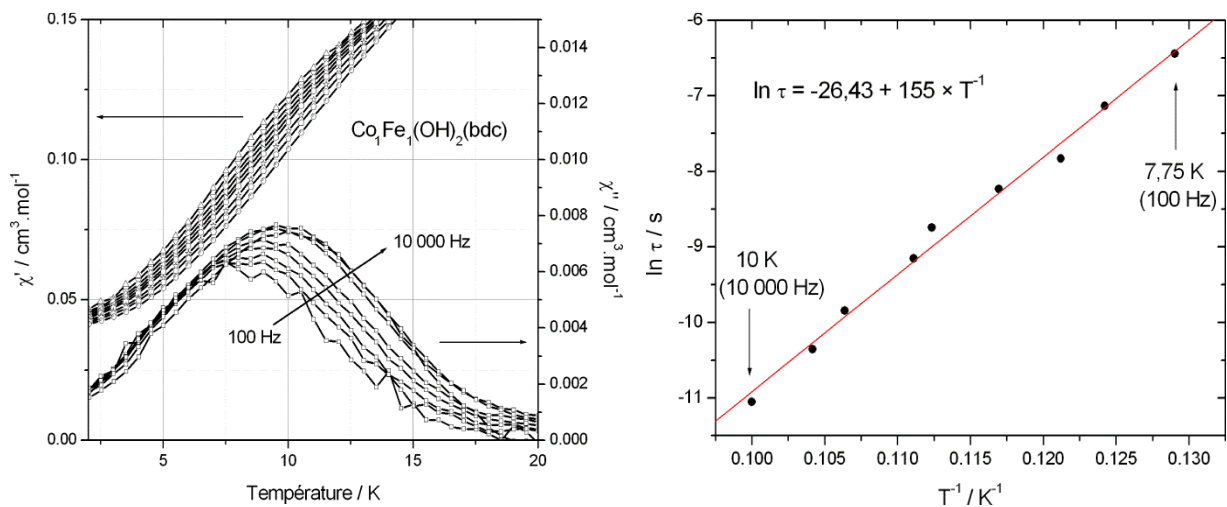


Figure 1.25. Analyse de la susceptibilité alternative de  $\text{Co}_1\text{Fe}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$  : mise en évidence de la forte dépendance en fréquence de la partie dissipative de  $\chi_{ac}$  (gauche) et tracé d'Arrhenius (droite). Le trait rouge correspond à l'ajustement linéaire à l'équation (1.4).  $\mu_0 H_{ac} = 0,5$  mT.

### 1.2.2.7 Discussion

Nous avons pu montrer l'existence de signaux magnétiques à  $T < T_N$  sur les courbes de susceptibilité magnétique  $\chi(T)$  (AC et DC) des composés  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ . Nous avons également cherché à mettre en évidence d'autres traces des évolutions du comportement magnétique des composés substitués au fer à  $T < T_N$  à travers une étude plus détaillée du composé  $x(\text{Fe}) = 0,5$  (diffraction des neutrons et chaleur spécifique).

Pour le composé  $x(\text{Fe}) = 0,5$  la diffraction des neutrons à  $T_t < T < T_N$  ne révèle pas de différence majeure dans la structure magnétique par rapport à la mesure à  $T < T_t < T_N$ , ce malgré les différents signaux enregistrés sur les mesures magnétiques à  $T < T_N$ . Un état pleinement antiferromagnétique (moments  $\parallel \mathbf{b}$  comme dans le composé au cobalt) est obtenu pour ces deux mesures (40 K et 2 K), mais le traitement des données n'exclue cependant pas un léger canting (non quantifiable avec ces données) qui expliquerait l'état

fondamental AFC1 (c.f. référence [13]). La structure magnétique à 2 K (AF ou possiblement AFC1) permet de réaffirmer le caractère métastable et induit par le champ de l'état AFC2 pour ce composé  $\text{Co}_1\text{Fe}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$ , comme pour le composé au cobalt pur.

En accord avec ces résultats neutroniques, la mesure de la chaleur spécifique de  $\text{Co}_1\text{Fe}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$  ne montre aucune anomalie à  $T < T_N$ , tout comme dans le cas du composé au cobalt. Cette observation permet, à minima, d'écarter l'idée d'une démixtion en deux phases pour expliquer l'existence des signaux magnétiques à  $T_t$  et  $T_N$  du composé substitué.

Le signal dépendant de la fréquence observé en susceptibilité alternative pourrait être lié à l'existence d'une configuration AFC3 un peu plus haute en énergie et donc atteignable par activation thermique pour une certaine gamme de température, puis devenant métastable induite par le champ à mesure que la température diminue.

## 1.3 Les hydroxy-téréphtalates Co/Mn et Fe/Mn

De même que pour les composés Fe/Co nous avons synthétisé des solutions solides Co/Mn et Fe/Mn. Dans cette partie nous présentons quelques résultats pour les composés  $x = 0,25$  ;  $0,50$  ;  $0,75$  dans les deux séries  $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  et  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

### 1.3.1 Distribution des cations

#### 1.3.1.1 Diffraction des neutrons

Les Figures 1.26 et 1.27 présentent les affinements Rietveld de diagrammes de diffraction des neutrons sur poudre enregistrés dans le domaine paramagnétique pour les séries de composés Co/Mn et Fe/Mn respectivement. Les Tableaux 1.9 et 1.10 associés à ces deux figures donnent les paramètres et les résultats des affinements Rietveld dans le domaine paramagnétique. Les longueurs de diffusion des neutrons bien contrastées pour les trois éléments métalliques considérés permettent de déterminer leur distribution à travers les sites M1 et M2 de la structure ( $b_{\text{Mn}} = -3,750(18)$  fm ;  $b_{\text{Fe}} = 9,45(2)$  fm ;  $b_{\text{Co}} = 2,49(2)$  fm) [21].

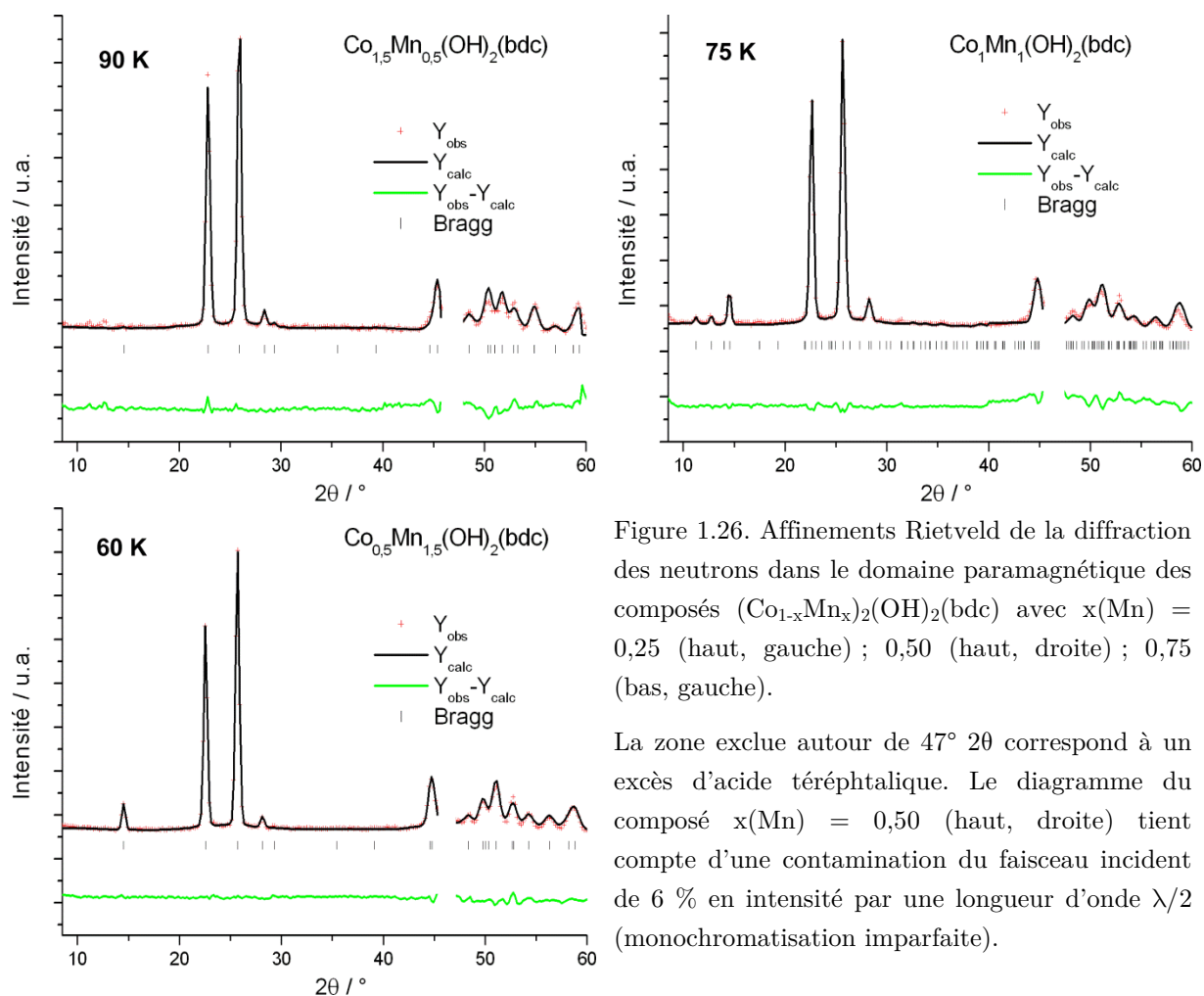


Figure 1.26. Affinements Rietveld de la diffraction des neutrons dans le domaine paramagnétique des composés  $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  avec  $x(\text{Mn}) = 0,25$  (haut, gauche) ;  $0,50$  (haut, droite) ;  $0,75$  (bas, gauche).

La zone exclue autour de  $47^\circ 2\theta$  correspond à un excès d'acide téréphtalique. Le diagramme du composé  $x(\text{Mn}) = 0,50$  (haut, droite) tient compte d'une contamination du faisceau incident de 6 % en intensité par une longueur d'onde  $\lambda/2$  (monochromatisation imparfaite).

Tableau 1.9. Affinements Rietveld des données dans le domaine paramagnétique (D1B,  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ).

| Composé                                     | x(Mn) = 0,25                          |         | x(Mn) = 0,50                          |         | x(Mn) = 0,75                          |         |
|---------------------------------------------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|
| Gamme 2θ (°)                                | 3 – 73                                |         | 3 – 73                                |         | 3 – 73                                |         |
| <i>PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES</i>       |                                       |         |                                       |         |                                       |         |
| a (Å)                                       | 19,95(3)                              |         | 19,96(2)                              |         | 19,97(2)                              |         |
| b (Å)                                       | 3,303(3)                              |         | 3,347(3)                              |         | 3,346(2)                              |         |
| c (Å)                                       | 6,38(2)                               |         | 6,443(1)                              |         | 6,452(2)                              |         |
| β (°)                                       | 95,67(6)                              |         | 95,60(6)                              |         | 95,61(3)                              |         |
| <i>DISTRIBUTION DES CATIONS METALLIQUES</i> |                                       |         |                                       |         |                                       |         |
| Site                                        | M1                                    | M2      | M1                                    | M2      | M1                                    | M2      |
| <i>Co(II)</i>                               | 0,88(8)                               | 0,84(8) | 0,44(6)                               | 0,64(6) | 0,40(8)                               | 0,16(8) |
| <i>Mn(II)</i>                               | 0,12(8)                               | 0,16(8) | 0,56(6)                               | 0,36(6) | 0,60(8)                               | 0,84(8) |
| Composition                                 | Co <sub>1,72</sub> Mn <sub>0,28</sub> |         | Co <sub>1,08</sub> Mn <sub>0,92</sub> |         | Co <sub>0,56</sub> Mn <sub>1,44</sub> |         |
| R <sub>p</sub> /R <sub>wp</sub>             | 0,151/0,107                           |         | 0,122/0,063                           |         | 0,153/0,090                           |         |
| R <sub>Bragg</sub> /R <sub>F</sub>          | 0,084/0,085                           |         | 0,158/0,087                           |         | 0,096/0,106                           |         |

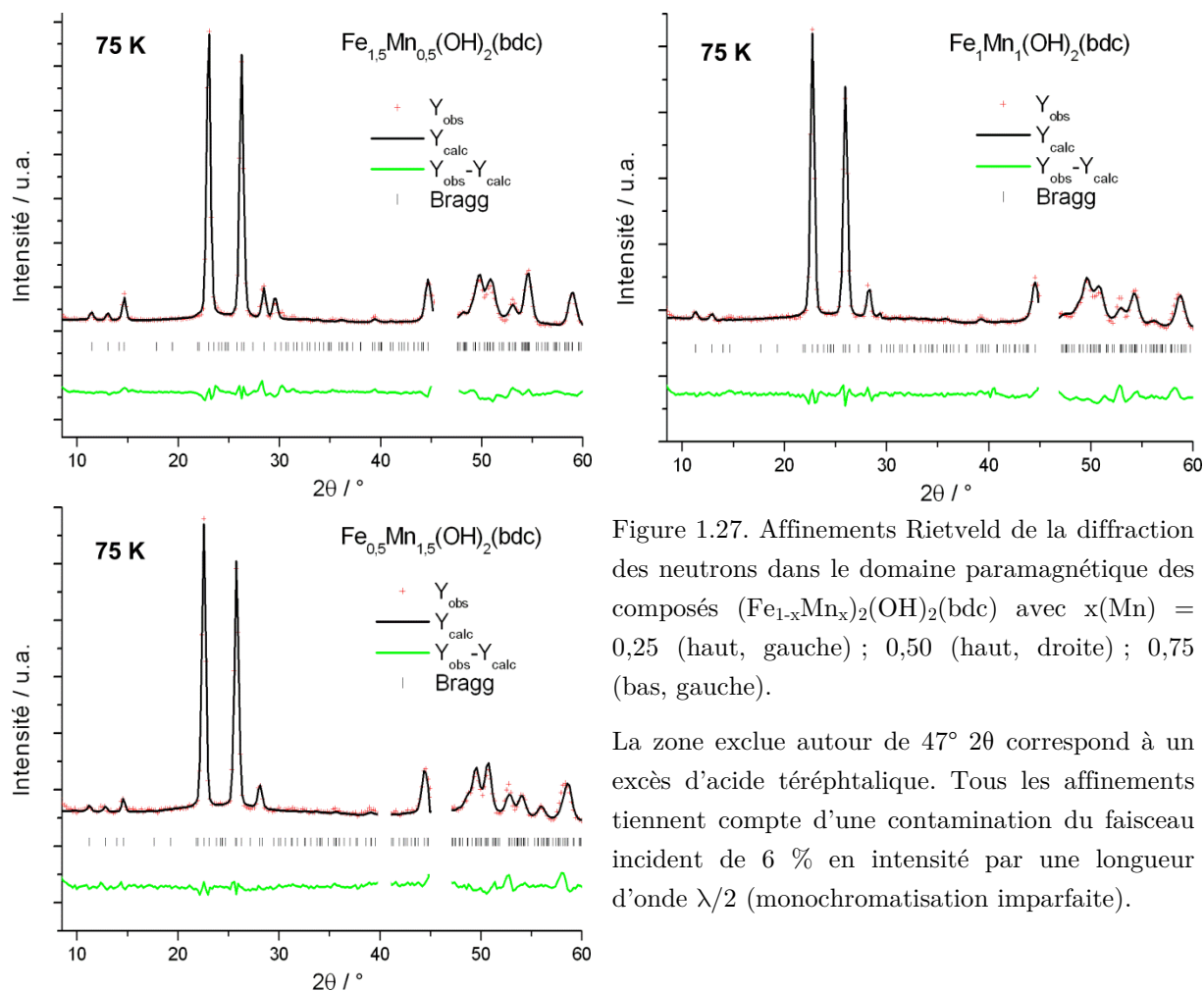


Figure 1.27. Affinements Rietveld de la diffraction des neutrons dans le domaine paramagnétique des composés  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  avec  $x(\text{Mn}) = 0,25$  (haut, gauche) ;  $0,50$  (haut, droite) ;  $0,75$  (bas, gauche).

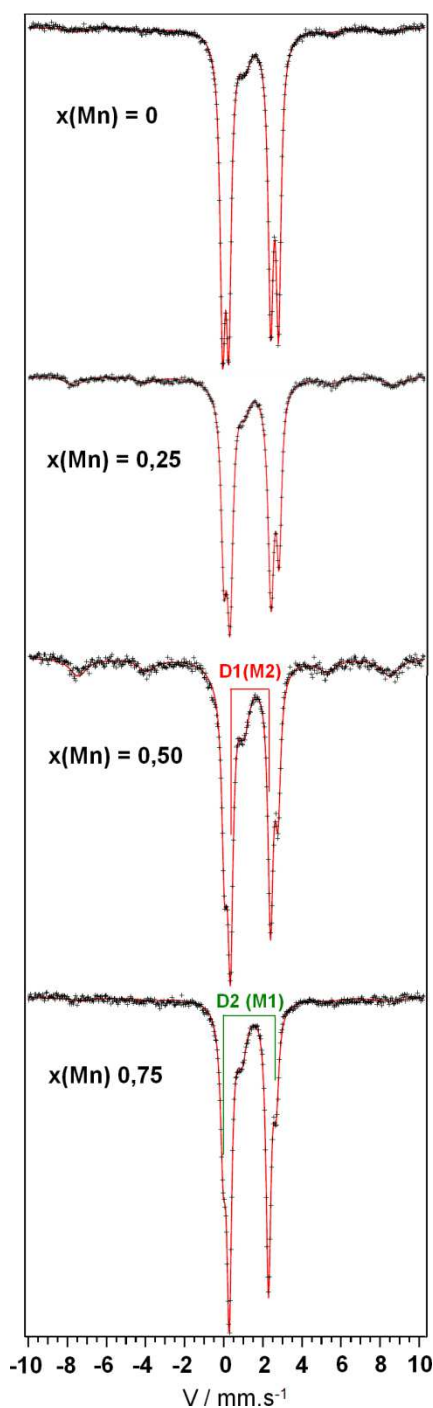
La zone exclue autour de  $47^\circ$   $2\theta$  correspond à un excès d'acide téréphtalique. Tous les affinements tiennent compte d'une contamination du faisceau incident de 6 % en intensité par une longueur d'onde  $\lambda/2$  (monochromatisation imparfaite).

Tableau 1.10. Affinements Rietveld des données dans le domaine paramagnétique (D1B,  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ).

| Composé                                     | x(Mn) = 0,25                          |         | x(Mn) = 0,50                          |         | x(Mn) = 0,75                          |         |
|---------------------------------------------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|
| Gamme 2θ (°)                                | 3 – 73                                |         | 3 – 73                                |         | 3 – 73                                |         |
| <i>PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES</i>       |                                       |         |                                       |         |                                       |         |
| a (Å)                                       | 19,77(2)                              |         | 19,83(3)                              |         | 19,88(2)                              |         |
| b (Å)                                       | 3,352(3)                              |         | 3,364(3)                              |         | 3,378(3)                              |         |
| c (Å)                                       | 6,32(1)                               |         | 6,40(2)                               |         | 6,47(1)                               |         |
| β (°)                                       | 94,99(3)                              |         | 95,25(6)                              |         | 95,29(2)                              |         |
| <i>DISTRIBUTION DES CATIONS METALLIQUES</i> |                                       |         |                                       |         |                                       |         |
| Site                                        | M1                                    | M2      | M1                                    | M2      | M1                                    | M2      |
| <i>Fe(II)</i>                               | 0,65(4)                               | 0,88(4) | 0,40(6)                               | 0,64(4) | 0,16(2)                               | 0,36(2) |
| <i>Mn(II)</i>                               | 0,35(4)                               | 0,12(4) | 0,60(6)                               | 0,36(4) | 0,84(2)                               | 0,64(2) |
| Composition                                 | Fe <sub>1,53</sub> Mn <sub>0,47</sub> |         | Fe <sub>1,04</sub> Mn <sub>0,96</sub> |         | Fe <sub>0,52</sub> Mn <sub>1,48</sub> |         |
| R <sub>p</sub> /R <sub>wp</sub>             | 0,134/0,096                           |         | 0,196/0,142                           |         | 0,200/0,117                           |         |
| R <sub>Bragg</sub> /R <sub>F</sub>          | 0,073/0,103                           |         | 0,196/0,090                           |         | 0,196/0,094                           |         |

### 1.3.1.2 Spectroscopie Mössbauer des hydroxy-téréphtalates Fe/Mn à $T < T_N$

Des spectres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  enregistrés dans le domaine paramagnétique (100 K) sont présentés Figure 1.28. Tous ces composés présentent des impuretés magnétiques contenant du fer, en quantités non négligeables et pouvant correspondre aux oxydes de fer connus en solution solide avec le manganèse. Les résultats des ajustements sont présentés Tableau 1.11.



| $x(\text{Mn})$ | $I_{\text{Möss}}(\%)$ | Localisation Fe(%) | $\delta$ | $ \Delta_p $ |
|----------------|-----------------------|--------------------|----------|--------------|
| <b>0</b>       | 52 (D1)               | 50 Fe (M2)         | +1,24    | 2,14         |
|                | 48 (D2)               | 50 Fe (M1)         | +1,29    | 2,80         |
| <b>0,25</b>    | 63 (D1)               | 48 Fe (M2)         | +1,29    | 2,11         |
|                | 37 (D2)               | 52 Fe (M1)         | +1,34    | 2,84         |
| <b>0,50</b>    | 65 (D1)               | 62 Fe (M2)         | +1,29    | 2,07         |
|                | 35 (D2)               | 38 Fe (M1)         | +1,33    | 2,76         |
| <b>0,75</b>    | 75 (D1)               | 69 Fe (M2)         | +1,29    | 2,01         |
|                | 25 (D2)               | 31 Fe (M1)         | +1,33    | 2,71         |

Tableau 1.11. Solutions solides  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  :

Poids et paramètres hyperfins ( $\text{mm.s}^{-1}$ ) des doublets D1 et D2 (ajustements courbes rouges Figure 1.32) et localisation des atomes de Fe sur les sites M1 et M2 par diffraction des neutrons ( $b_{\text{Mn}} = -3,750(18) \text{ fm}$  ;  $b_{\text{Fe}} = 9,45(2) \text{ fm}$ ).

c.f. Figure 1.8 et Tableau 1.4 pour comparaison avec les résultats de la série  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

Figure 1.28.  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  : spectres Mössbauer (100 K).

On observe deux doublets quadripolaires ayant des paramètres hyperfins similaires à ceux observés précédemment dans le cas du composé au fer pur ainsi que la série Fe/Co. Au fur et à mesure que le taux de manganèse augmente, l'aire du doublet D2 diminue. En prenant en compte les résultats de la diffraction des neutrons, ce doublet D2 peut être attribué, sans ambiguïté, au site cristallographique M1. Sa diminution traduit une préférence marquée des cations manganeux pour ce site. La présence des deux doublets D1 et D2, quelque soit le taux de substitution, est en accord avec l'absence de mise en ordre dans la distribution des atomes de fer et de manganèse sur les deux sites cristallographiques, déduite de la diffraction neutronique. On peut enfin remarquer l'excellent accord entre les taux de substitution Fe/Mn sur les deux sites qui se déduisent des deux techniques (Tableau 1.11.).

### 1.3.2 Mesures magnétiques

La présence d'impuretés magnétiques révélée par spectroscopie Mössbauer dans la série de composés Fe/Mn empêche l'exploitation des mesures magnétiques. Dans une moindre mesure nous avons également rencontré des problèmes similaires avec les solutions solides Co/Mn et nous présentons ici des résultats partiels concernant leur comportement magnétique macroscopique.

#### 1.3.2.1 Comportements macroscopiques dans la série $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$

La Figure 1.29 présente les courbes de susceptibilité thermique des trois composés étudiés. Les courbes ont été enregistrées sous un champ de 0,1 T. Les températures de Néel sont de 55 K ( $x(\text{Mn}) = 0,25$ ), 38 K ( $x(\text{Mn}) = 0,5$ ) et 43 K ( $x(\text{Mn}) = 0,75$ ). Un second signal à plus basse température est mesuré uniquement pour  $x(\text{Mn}) = 0,5$ .

Le composé  $x(\text{Mn}) = 0,5$  contient une impureté ferromagnétique produisant une anomalie sur les courbes thermomagnétiques en dessous de 150 K. La mesure de susceptibilité alternative montre la présence de signaux très larges, dépendant de la fréquence, et centrés autour de 125 K en  $\chi_{ac}'$  et  $\chi_{ac}''$  pouvant correspondre à la présence de particules superparamagnétiques.

L'évolution du produit  $\chi T$  à température ambiante dans la série suit une évolution attendue entre les valeurs connues pour le composé au *Co(II)* ( $4,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et le composé au *Mn(II)* ( $6,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  $5,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $x(\text{Mn}) = 0,25$ ),  $6,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $x(\text{Mn}) = 0,5$ ) et  $6,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $x(\text{Mn}) = 0,75$ ).



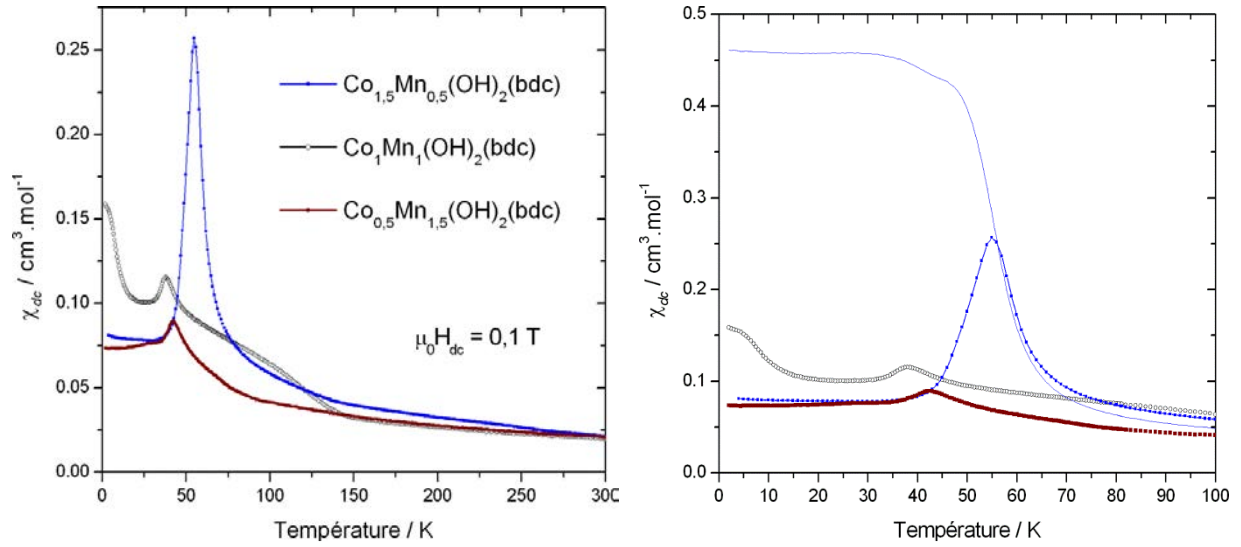


Figure 1.29. Courbes  $\chi_{dc}(T)$  isochoamps des composés  $(Co_{1-x}Mn_x)_2(OH)_2(bdc)$  enregistrées selon une procédure 'Field-Cooled Cooling' sous des champs statiques de 0,1 T. Le trait fin bleu sur la Figure de droite est une mesure sous un champ de 0,5 T pour le composé  $x(Mn) = 0,5$ .

Des mesures de susceptibilité alternative sont présentées sur la Figure 1.30.

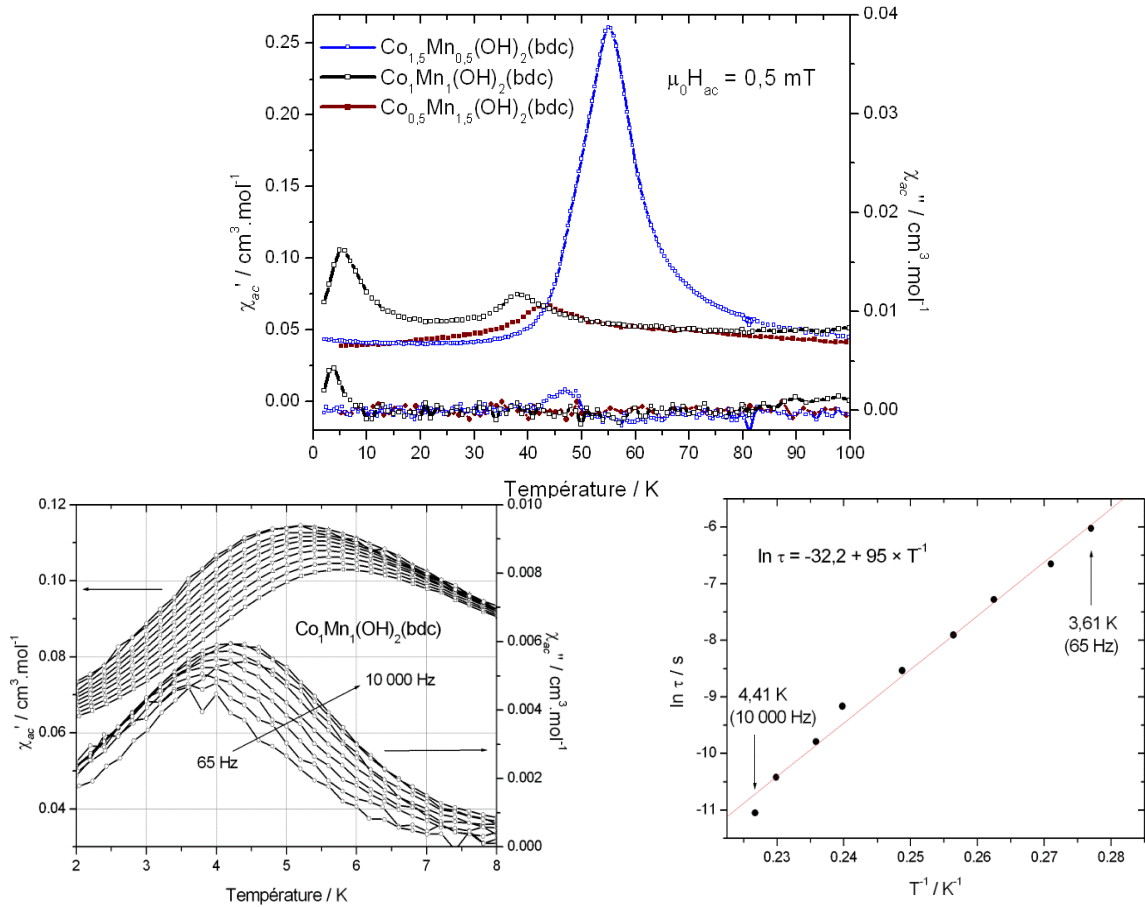


Figure 1.30. Courbes  $\chi_{ac}(T)$  enregistrées pour  $\mu_0 H_{ac} = 0,5$  mT et  $\nu_{ac} = 100$  Hz (haut) ou  $65$  Hz  $< \nu_{ac} < 10\,000$  Hz pour le composé  $x(Mn) = 0,5$  (bas, gauche). Le tracé d'Arrhénus (bas, droite) représente les données pour ce dernier composé ainsi que leur ajustement linéaire à l'équation (1.4).

Ces mesures de susceptibilité alternative mettent en évidence certaines similitudes avec les comportements observés au sein de la série Fe/Co :

*i)* le composé riche en cobalt ( $x(\text{Mn}) = 0,25$ ) a lui aussi un comportement proche de celui du composé au cobalt pur en présentant un pic en  $\chi_{ac}'$  à  $T_N = 55$  K, puis un pic en  $\chi_{ac}''$  à 48 K. A l'opposé du composé substitué par 25 % de fer, le matériau présent ne montre aucune autre anomalie réellement distinguable jusqu'à la température limite de la mesure (2 K).

*ii)* le composé substitué à 50 % en manganèse ( $x(\text{Mn}) = 0,5$ ) montre un comportement en température très proche de celui de son homologue  $x(\text{Fe}) = 0,5$ . Une première transition est observée en  $\chi_{ac}'$  à  $T_N = 38$  K et sans aucun signal à proximité dans la partie imaginaire. A plus basse température, un signal dépendant de la fréquence apparaît autour de  $T = 5$  K. La dépendance en fréquence se caractérise, comme pour le composé  $\text{Co}_1\text{Fe}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$ , par un paramètre  $\phi$  élevé ( $\phi = 0,13$ , c.f. équation 1.3), i.e. par un fort décalage en température du signal  $\chi_{ac}$  lorsque la fréquence du champ alternatif est modulée. Pour la gamme de fréquence ayant pu être mesurée,  $65 \text{ Hz} < \nu_{ac} < 10\,000 \text{ Hz}$ , le processus responsable de cette dépendance en fréquence semble être un processus thermiquement activé pour lequel on peut déduire une barrière d'énergie  $E/k_B \approx 95 \text{ K}$  et un temps caractéristique  $\tau_0 \approx 1,0 \times 10^{-14} \text{ s}$ .

*iii)* le composé pauvre en cobalt ( $x(\text{Mn}) = 0,75$ ) présente, comme son homologue  $x(\text{Fe}) = 0,75$ , un signal en  $\chi_{ac}'$  sans anomalie en  $\chi_{ac}''$  à proximité. En revanche,  $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}(\text{OH})_2(\text{bdc})$  ne présente aucun signal supplémentaire à plus basse température.

### 1.3.2.2 Mesures d'aimantation isothermes dans la série $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$

Comme pour la série Fe/Co nous avons réalisé quelques mesures d'aimantation isothermes pour la série Co/Mn.

*i)*  $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{OH})_2(\text{bdc})$ . Le cycle d'aimantation mesuré à 51 K (Figure 1.31), i.e. en dessous du signal de la  $T_N$  en  $\chi'$  mais juste au dessus du premier signal en  $\chi''$ , présente l'augmentation linéaire en champ faible (phase AF) suivie d'une transition de type métamagnétique à  $\mu_0 H_c \approx 0,3 \text{ T}$  (AF  $\rightarrow$  AFC1). La mesure à 36 K, i.e. en dessous de l'unique signal en  $\chi''$ , semble indiquer qu'une structure cantée AFC1 devient stable et produit de faibles aimantations rémanentes ( $\approx 0,1 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ ), et qu'une phase plus fortement cantée AFC2 est atteignable à partir d'un champ seuil  $\mu_0 H_c \approx 0,5 \text{ T}$ .

Pour des températures plus basses (14 K et 20 K, Figure 1.31), on peut remarquer que la transition métamagnétique se produit pour des champs seuils de plus en plus élevés à mesure que la température diminue ( $\mu_0 H_c \approx 1 \text{ T}$  à 20 K et  $\mu_0 H_c \approx 2 \text{ T}$  à 14 K). La variation

thermique de l'anisotropie locale est probablement à l'origine de cette variation du champ seuil. Les champs coercitifs augmentent fortement à mesure que la température diminue dans cette gamme thermique. L'aimantation rémanente vaut environ  $0,75 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$  à 20 K. La partie réversible en champ fort de la courbe d'aimantation n'est déjà quasiment plus atteignable à 14 K avec le champ maximum disponible de 9 T (cycle mineur).

On retrouve donc un diagramme de phase magnétique assez similaire à celui du composé au cobalt pur pour cet échantillon  $x(\text{Mn}) = 0,25$ .

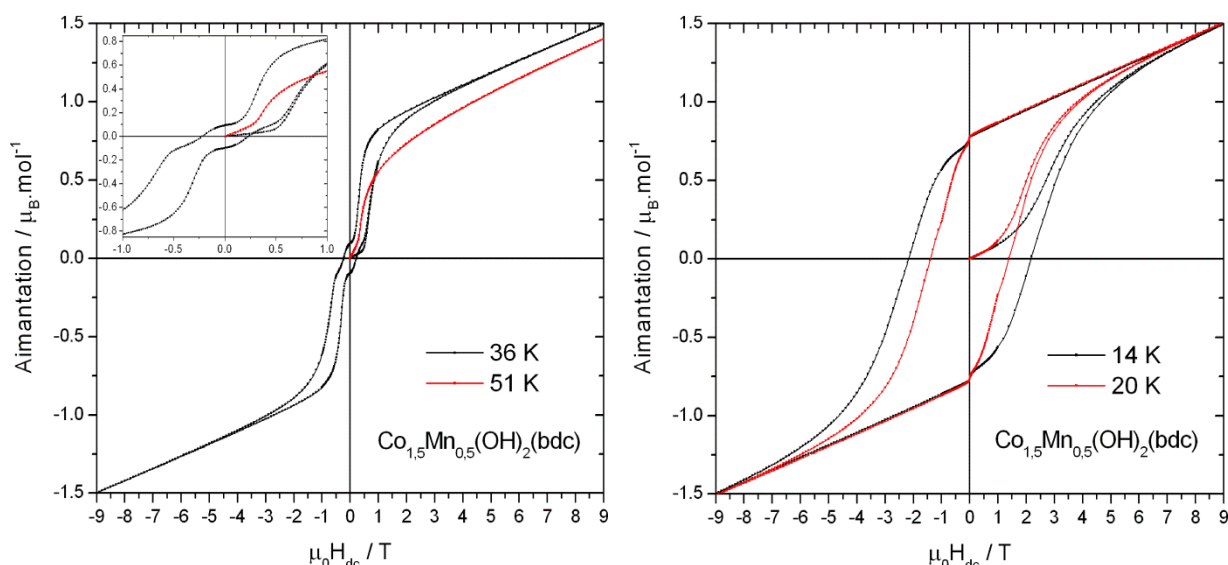


Figure 1.31. Cycles d'aimantation isothermes  $[-9 ; 9 \text{ T}]$  de  $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{OH})_2(\text{bdc})$  (cycles majeurs).

ii)  $\text{Co}_1\text{Mn}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$ . Rappelons que, d'après la mesure de la susceptibilité alternative, l'échantillon étudié contient une impureté ferromagnétique dont la  $T_C$  ( $\approx 125 \text{ K}$ ) est supérieure à la  $T_N$  du produit (38 K). L'aimantation mesurée en champ croissant puis décroissant à 36 K peut être interprétée comme la superposition d'un faible signal ferromagnétique à l'évolution linéaire d'une composante antiferromagnétique (Figure 1.32).

On peut distinguer une légère discontinuité à environ 0,8 T sur la mesure à 24 K. Il est cependant difficile de savoir s'il faut l'attribuer à une transition métamagnétique de type  $\text{AF} \rightarrow \text{AFC1}$ , caractéristique des hydroxy-téréphtalates de cobalt, ou à une transition métamagnétique de type 'spin-flop' comme dans l'hydroxy-téréphtalate de manganèse.

La mesure à 4 K montre l'ouverture d'un cycle hystérétique (cycle mineur).

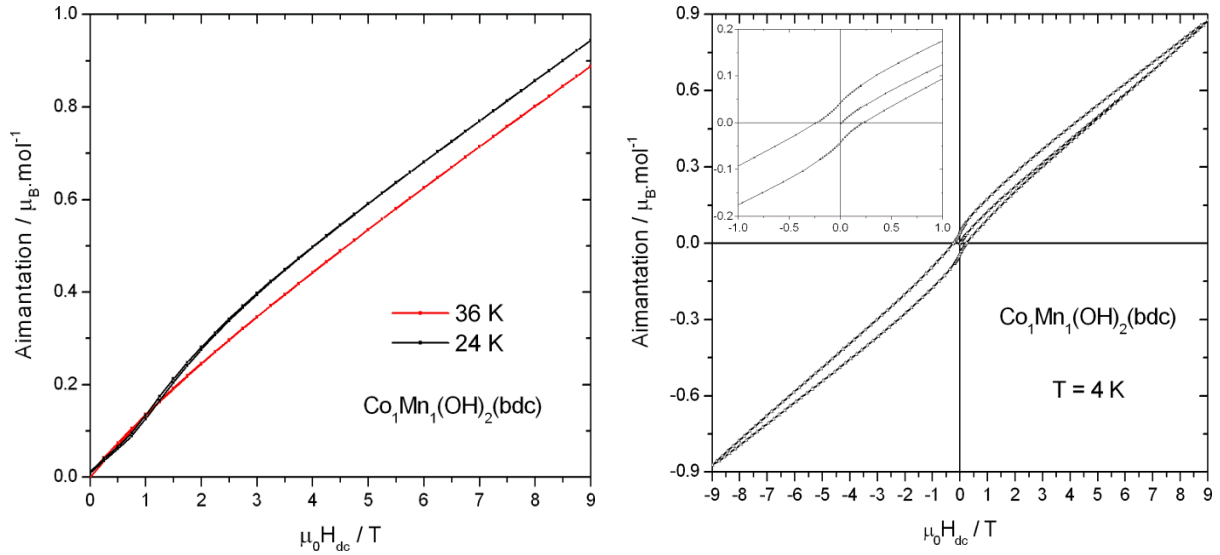


Figure 1.32. Cycles d'aimantation isothermes  $[-9 ; 9 \text{ T}]$  de  $\text{Co}_1\text{Mn}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

iii)  $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}(\text{OH})_2(\text{bdc})$ . La mesure isotherme de l'aimantation dans le domaine ordonné (Figure 1.33) présente un comportement proche de celui du composé au manganèse : l'aimantation augmente linéairement en champ faible, puis s'écarte de cette évolution de façon progressive autour de 4 T (processus métamagnétique de type 'spin-flop'). Contrairement au composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  la définition d'un champ seuil précis n'est pas évidente dans le cas présent. On peut cependant remarquer que l'écart au comportement linéaire intervient ici à un champ plus faible que pour le composé au manganèse non substitué ( $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ ,  $\mu_0 H_c = 5,65 \text{ T}$ ).

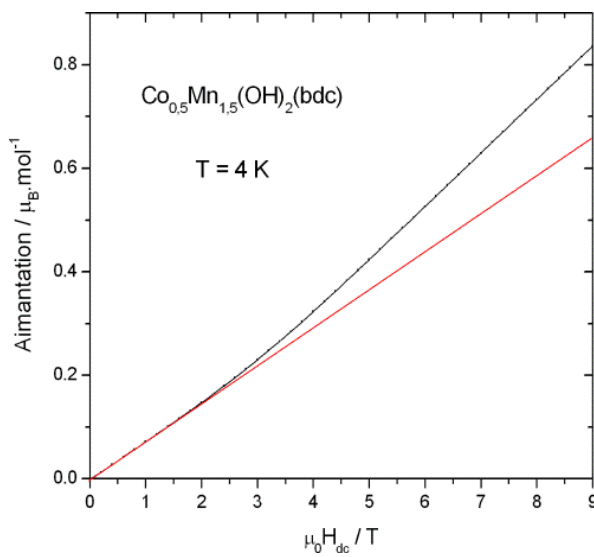


Figure 1.33.

Cycles d'aimantation isothermes  $[-9 ; 9 \text{ T}]$  de  $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

La ligne rouge est un guide pour les yeux.

### 1.3.2.3 Evolution thermique de l'aimantation rémanente

La Figure 1.34 présente l'évolution thermique de l'aimantation rémanente pour les deux composés les plus riches en cobalt (protocole de mesure identique à celui des mesures des composés Fe/Co, c.f. Figure 1.21). Les points dans les zones grisées sont à exclure car les cycles enregistrés à ces températures sont des cycles mineurs et la valeur mesurée pour l'aimantation rémanente n'a donc pas de signification. Dans le cas de  $\text{Co}_1\text{Mn}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$ , la rémanence non nulle mesurée dans le domaine paramagnétique est attribuable à l'impureté déjà mentionnée pour cet échantillon.

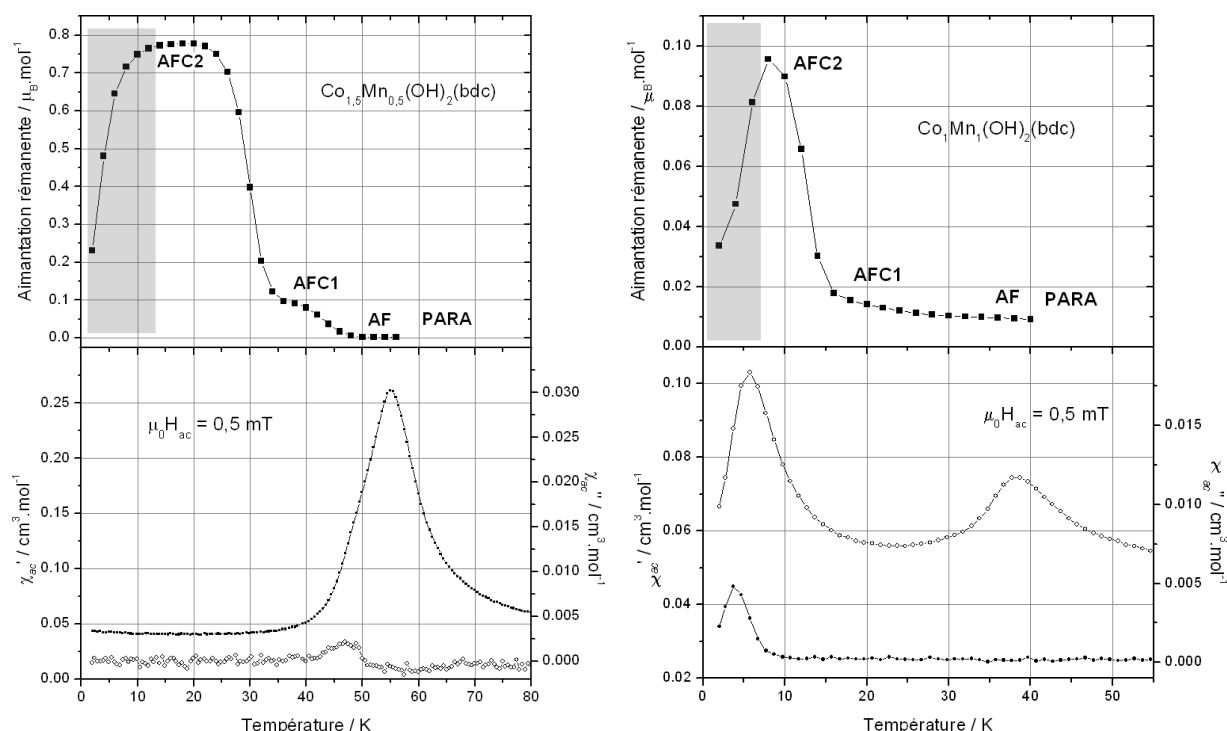


Figure 1.34. Evolution thermique de l'aimantation rémanente (haut) et de la susceptibilité alternative (bas) pour les composés  $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2(\text{bdc})$  (gauche) et  $\text{Co}_1\text{Mn}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$  (droite). Les zones grisées correspondent aux températures pour lesquelles les valeurs 'd'aimantation rémanente' ne peuvent plus être prises en considération telles qu'elles car les cycles mesurés sont des cycles mineurs.

### 1.3.3 Structures magnétiques

Un diagramme de diffraction des neutrons a été enregistré à 2 K (D1B, environ 2 heures) pour les 6 composés étudiés dans cette partie 1.3. Nous présentons ici les diagrammes 'différences' résultant de la soustraction des diagrammes enregistrés dans le domaine paramagnétique présentés sur les Figures 1.26 et 1.27. L'affinement de ces diagrammes 'magnétiques' est réalisé en définissant les moments par leurs coordonnées sphériques.

### 1.3.3.1 Résultats pour les composés $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$

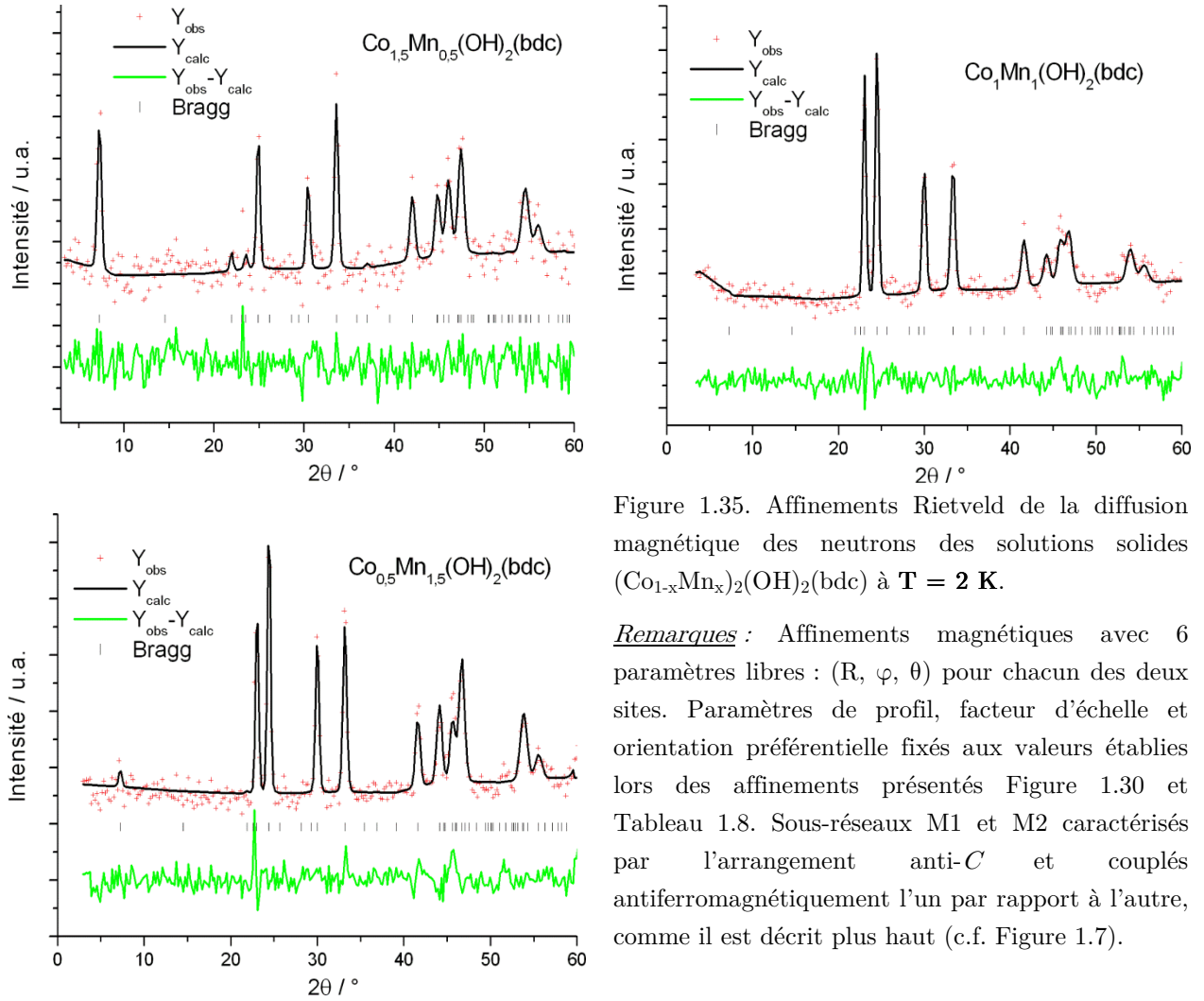


Figure 1.35. Affinements Rietveld de la diffusion magnétique des neutrons des solutions solides  $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  à  $T = 2 \text{ K}$ .

**Remarques :** Affinements magnétiques avec 6 paramètres libres :  $(R, \varphi, \theta)$  pour chacun des deux sites. Paramètres de profil, facteur d'échelle et orientation préférentielle fixés aux valeurs établies lors des affinements présentés Figure 1.30 et Tableau 1.8. Sous-réseaux M1 et M2 caractérisés par l'arrangement anti- $C$  et couplés antiferromagnétiquement l'un par rapport à l'autre, comme il est décrit plus haut (c.f. Figure 1.7).

Tableau 1.12.  $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  : affinement des paramètres magnétiques (D1B,  $\lambda = 2,52 \text{ Å}$ ).

| Composé                                                                | x(Mn) = 0,25 |             | x(Mn) = 0,5 |             | x(Mn) = 0,75 |             |
|------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| AFFINEMENT MAGNETIQUE (données ‘différences’) → Classe de Laue 1 1 2/m |              |             |             |             |              |             |
|                                                                        | M1           | M2          | M1          | M2          | M1           | M2          |
| R  (μ <sub>B</sub> )                                                   | 3,7(3)       | 2,6(3)      | 3,4(3)      | 3,3(3)      | 4,1(2)       | 3,7(2)      |
| φ (°)                                                                  | 104(6)       |             | 107(7)      |             | 103(3)       |             |
| θ (°)                                                                  | 81(9)        |             | 133(4)      |             | 119(3)       |             |
| m <sub>moyen</sub> (μ <sub>B</sub> .M(II) <sup>-1</sup> )              | 3,15         |             | 3,35        |             | 3,9          |             |
| RESULTATS (COMPOSANTES DE L’AIMANTATION) → Classe de Laue 1 2/m 1      |              |             |             |             |              |             |
| m <sub>x</sub>  / m <sub>y</sub>  / m <sub>z</sub>   (μ <sub>B</sub> ) | 0,7/0,6/3,6  | 0,5/0,4/2,7 | 0,4/2,3/2,4 | 0,4/2,2/2,3 | 0,4/2,0/3,5  | 0,4/1,8/3,1 |
| R <sub>magn</sub>                                                      | 0,154        |             | 0,074       |             | 0,145        |             |

### 1.3.3.2 Résultats pour les composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$

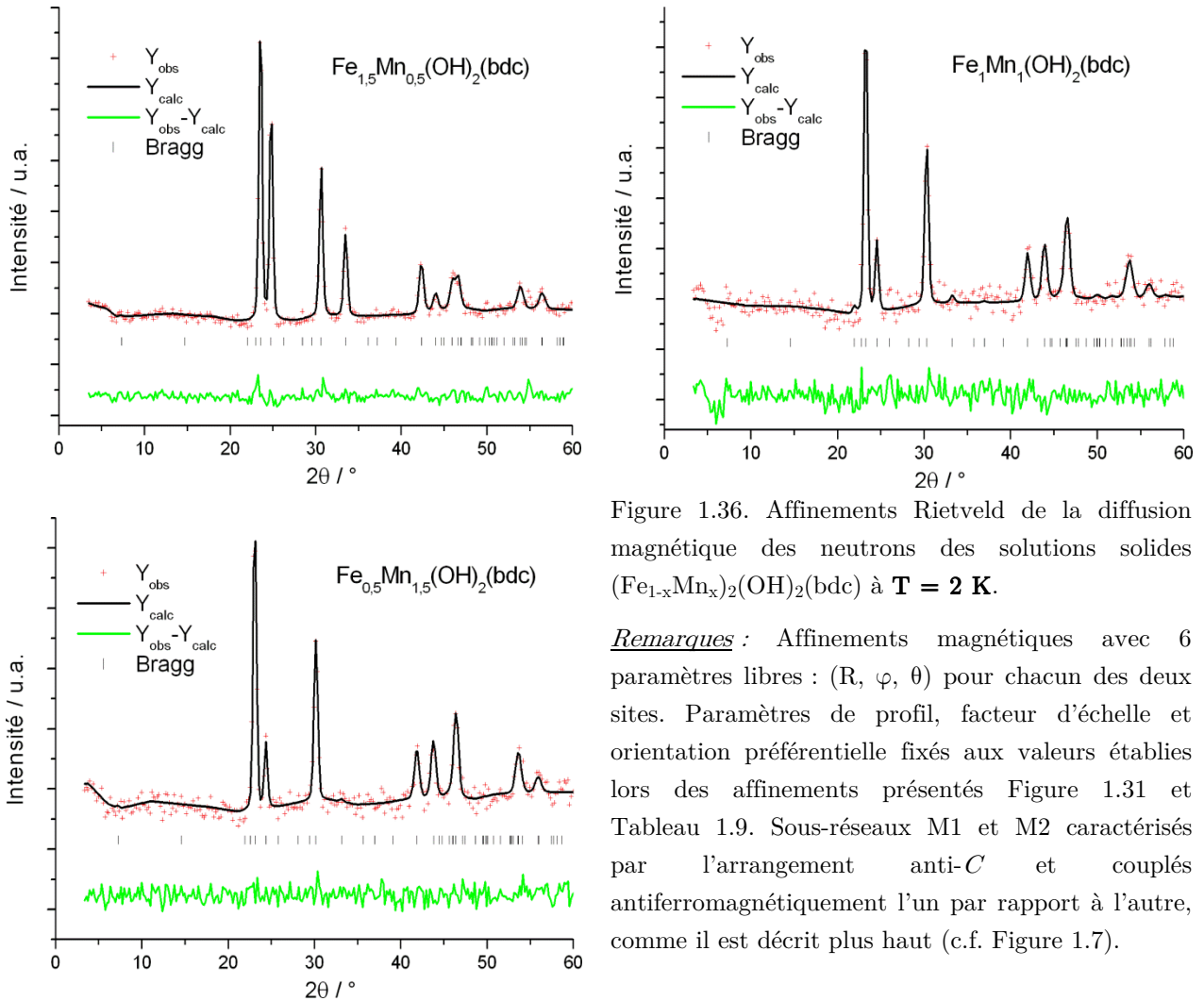


Figure 1.36. Affinements Rietveld de la diffusion magnétique des neutrons des solutions solides  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  à  $T = 2 \text{ K}$ .

*Remarques :* Affinements magnétiques avec 6 paramètres libres :  $(R, \varphi, \theta)$  pour chacun des deux sites. Paramètres de profil, facteur d'échelle et orientation préférentielle fixés aux valeurs établies lors des affinements présentés Figure 1.31 et Tableau 1.9. Sous-réseaux M1 et M2 caractérisés par l'arrangement anti- $C'$  et couplés antiferromagnétiquement l'un par rapport à l'autre, comme il est décrit plus haut (c.f. Figure 1.7).

Tableau 1.13.  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  : affinement des paramètres magnétiques (D1B,  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ).

| Composé                                                                | x(Mn) = 0,25 |             | x(Mn) = 0,5 |             | x(Mn) = 0,75 |             |
|------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| AFFINEMENT MAGNETIQUE (données ‘différences’) → Classe de Laue 1 1 2/m |              |             |             |             |              |             |
|                                                                        | M1           | M2          | M1          | M2          | M1           | M2          |
| R  (μ <sub>B</sub> )                                                   | 3,6(3)       | 3,5(3)      | 4,4(3)      | 3,3(6)      | 4,1(2)       | 3,9(2)      |
| φ (°)                                                                  | 59(15)       |             | 49(9)       |             | 47(6)        |             |
| θ (°)                                                                  | 33(3)        |             | 75(12)      |             | 81(18)       |             |
| m <sub>moyen</sub> (μ <sub>B</sub> ·M(H) <sup>-1</sup> )               | 3,55         |             | 3,75        |             | 4,0          |             |
| RESULTATS (COMPOSANTES DE L’AIMANTATION) → Classe de Laue 1 1 2/m 1    |              |             |             |             |              |             |
| m <sub>x</sub>  / m <sub>y</sub>  / m <sub>z</sub>   (μ <sub>B</sub> ) | 1,2/3,1/1,7  | 1,1/3,0/1,6 | 3,1/1,1/3,3 | 2,3/0,8/2,4 | 3,0/0,6/3,0  | 2,9/0,6/2,9 |
| R <sub>magn</sub>                                                      | 0,083        |             | 0,138       |             | 0,126        |             |

### 1.3.3.3 Commentaires

La structure magnétique de  $\text{Fe}_1\text{Mn}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$  est donnée en exemple sur la Figure 1.37. Les repères cristallographique et ‘magnétique’ sont représentés sur cette figure de manière à mettre en évidence la signification des angles sphériques  $\theta$  et  $\varphi$  donnés dans les Tableaux 1.12 et 1.13. Dans le cas où  $\varphi \approx 95^\circ$  (angle du monoclinique), la variation de  $\theta$  correspond au passage de la structure magnétique du composé au cobalt ( $m \parallel c$ ,  $\theta = 90^\circ$ ) à celle des composés au fer et au manganèse ( $m \parallel b$ ,  $\theta = 0^\circ$ ). L’affinement des données enregistrées pour les 6 composés nous a amené à considérer des orientations de moment plus complexes que dans les solutions solides Fe/Co pour lesquelles *i*) l’angle  $\varphi$  était égal à l’angle  $\beta$  du monoclinique (pas de composante selon **a**), et *ii*) la réorientation du moment de l’axe **c** vers l’axe **b** semblait se produire de manière assez soudaine autour d’une teneur en fer  $0,25 < x(\text{Fe}) < 0,50$  [2,8]. Au contraire, dans les deux séries de solutions solides Co/Mn et Fe/Mn il est nécessaire de laisser l’angle  $\varphi$  libre (en plus de l’angle  $\theta$ ) afin de pouvoir affiner les données magnétiques. Les couplages entre les moments ont déjà été décrits : les deux sous-réseaux sont anti-*C* et antiferromagnétiquement couplés entre eux. Cet arrangement est le seul permettant d’affiner les données magnétiques présentes.

Notons que ces structures magnétiques ne peuvent plus être décrites par un seul des deux modes magnétiques autorisés (c.f. §1.1.2.2, représentations irréductibles  $\tau_1$  et  $\tau_3$ ).

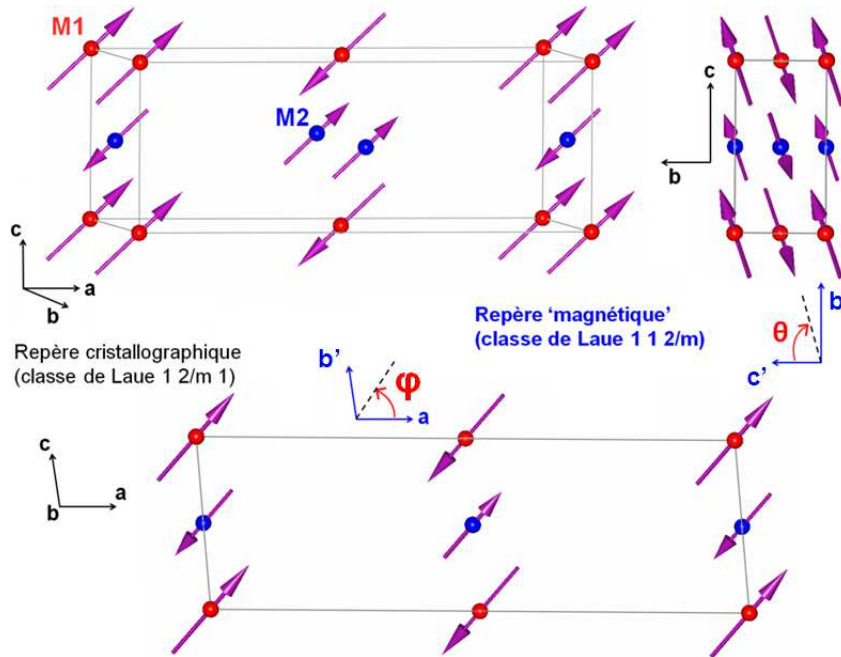


Figure 1.37. Structure magnétique du composé  $\text{Fe}_1\text{Mn}_1(\text{OH})_2(\text{bdc})$  :

illustration des angles sphériques définissant les moments magnétiques dans les affinements.

Les angles  $\theta$  et  $\varphi$  définissent la rotation de la projection du moment dans les plans (**b**,**c**) et (**a**,**c**) de la maille cristallographique.

(**b'** et **c'** sont les axes dans la maille 1 1 2/*m*)



## 1.4 Spectroscopie Mössbauer des hydroxy-téréphtalates ferreux : étude à $T < T_N$

### 1.4.1 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ : spectroscopie Mössbauer et ordre local

#### 1.4.1.1 Introduction

Compte tenu de la complexité du spectre Mössbauer du composé  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  dans le domaine magnétique ordonné, nous avons été amenés à mesurer plusieurs préparations de ce composé. D'une façon assez surprenante ces différents échantillons ont montré des allures bien distinctes pour un certain nombre de pic d'absorption : d'une préparation à l'autre les pics apparaissent rigoureusement aux mêmes positions mais avec des poids relatifs variables. Ce constat expérimental, ainsi que l'hypothèse déjà émise selon laquelle l'existence d'un ordre local différent pour une couche inorganique selon l'orientation relative des deux couches de molécules entourant cette dernière [2], nous ont amené à supposer que les différences dans les spectres Mössbauer enregistrés pourraient être dues à des proportions variables des cas A et B représentés sur la Figure 1.38.

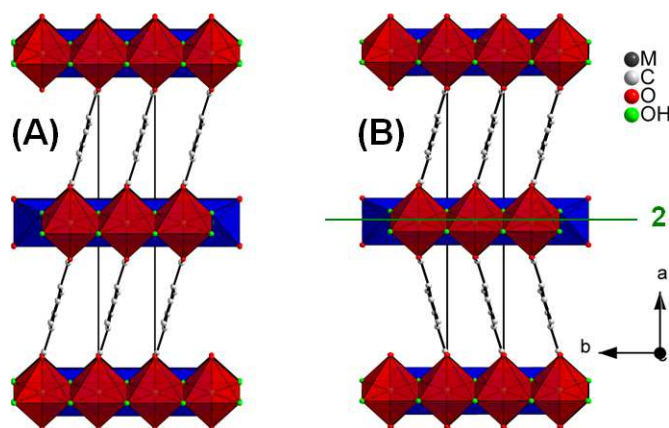


Figure 1.38. Environnements locaux possibles pour une couche magnétique dans la structure désordonnée  $C2/m$  des composés  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

#### 1.4.1.2 Observations expérimentales

La Figure 1.39 présente l'évolution thermique, entre 300 et 4,2 K, du signal Mössbauer d'un composé  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  (voir plus bas échantillon E3). On observe, comme attendu, une augmentation des valeurs du déplacement isomérique  $\delta$  et de l'effet quadripolaire  $\Delta$  lorsque la température diminue. Il s'en déduit également une  $T_N$  d'environ 66 K, en parfait accord avec

les mesures magnétiques déjà réalisées sur ce composé [1,8]. Un spectre Mössbauer enregistré dans le domaine ordonné (4 K) pour un échantillon  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  synthétisé en chambre anaérobie au cours de cette thèse est présenté Figure 1.41 (échantillon E4). La courbe violette représente l'ajustement du site de fer M2 identifié par son paramètre  $\Delta$  (cf. §1.1.2.3 et référence [2]), à un octuplet représentant 47 % de l'aire totale mesurée. Le reste du spectre est complexe et on peut dénombrer clairement au moins 12 raies supplémentaires laissant penser que le second site (correspondant à M1) est dédoublé, comme cela avait été suggéré lors des travaux de thèse d'Adel Mesbah [2].

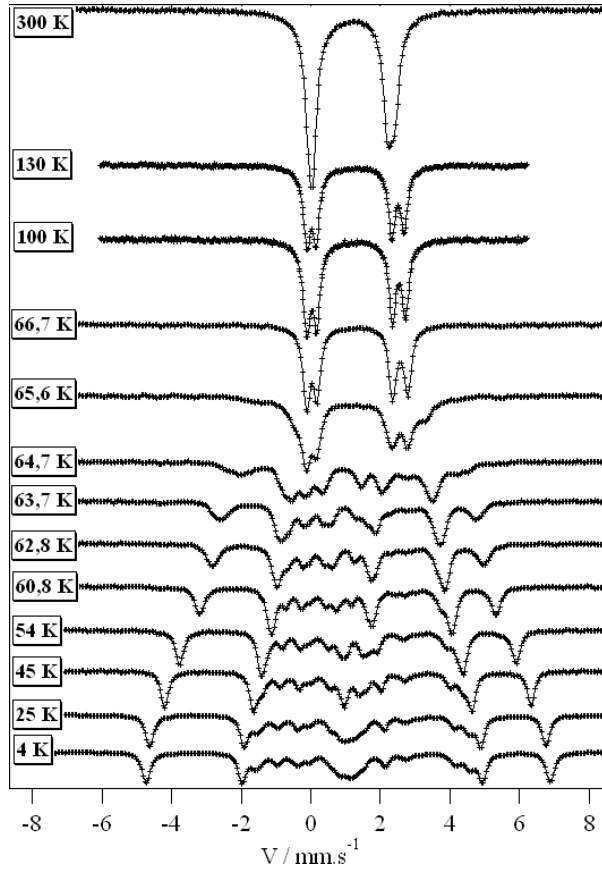


Figure 1.39.  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  échantillon **E3** : spectres Mössbauer enregistrés entre 300 et 4 K ( $T_N = 66$  K).

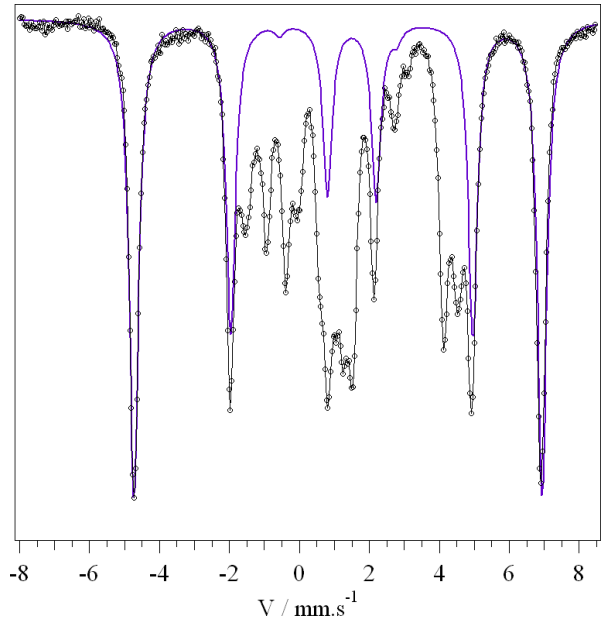


Figure 1.40.  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  échantillon **E4** : spectre Mössbauer enregistré dans le domaine ordonné (4 K). Courbe violette : octuplet représentant 47 % du spectre.

$$\delta = +1,28 \text{ mm.s}^{-1}; \Delta = 1,92 \text{ mm.s}^{-1};$$

$$H = 351 \text{ kOe}; \eta = 0,56^\circ; \theta = 90^\circ; \psi = 5^\circ;$$

$$\text{largeur de raie } \Gamma = 0,31 \text{ mm.s}^{-1} \quad (\text{selon [2]})$$

Toutefois, à 4,2 K l'observation du spectre de la Figure 1.39, de celui de la Figure 1.9 [2] et de celui de la Figure 1.40, montrent clairement des différences. Si, dans les trois cas, les raies apparaissent rigoureusement aux mêmes positions, certains d'entre eux ont des aires différentes d'un échantillon à l'autre. Ceci est particulièrement visible pour les raies situées aux vitesses comprises entre +4 et +5  $\text{mm.s}^{-1}$ .

Compte tenu de ces observations surprenantes, nous avons décidé d'étudier plusieurs échantillons de  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  issus de différentes préparations de ce composé obtenues par l'équipe : les échantillons E1 préparé lors de la thèse de Anne Carton [1], E2 étudié par Adel Mesbah [2] ainsi que les échantillons E3 et E4 préparés au cours de cette thèse. L'échantillon E4 préparé en chambre anaérobique est celui qui contient le moins d'impuretés magnétiques. Pour chacun de ces échantillons, des spectres ont été enregistrés à 100K et 4,2 K.

### 1.4.1.3 Analyse des spectres

Si, quelque soit l'échantillon, les spectres enregistrés à 100 K ( $T > T_N$ ) sont strictement identiques à celui présenté sur la Figure 1.8 pour  $x(\text{Fe}) = 1$ , ce n'est pas le cas des spectres enregistrés à 4.2 K (Figure 1.41).

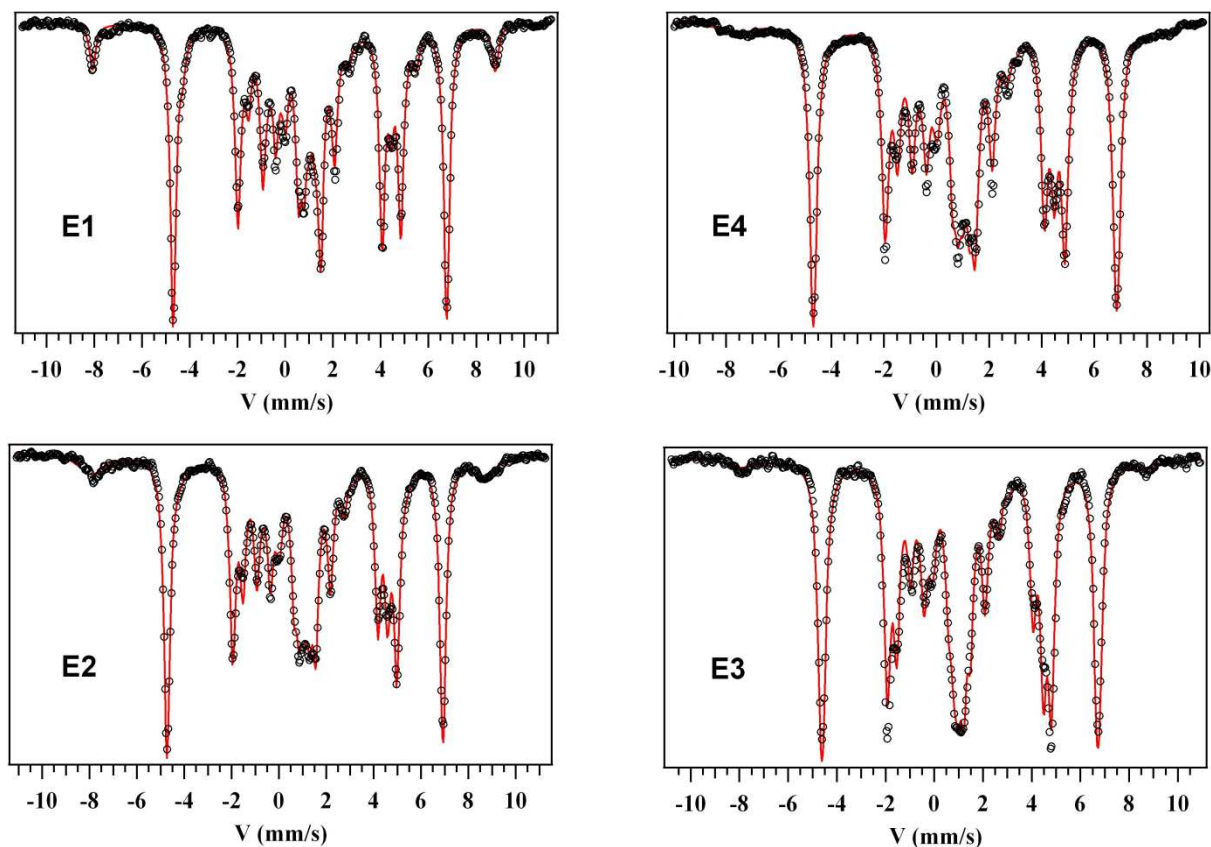


Figure 1.41. Spectres enregistrés (noir) et calculés (rouge) à 4,2 K pour quatre préparations du composé  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

D'un échantillon à l'autre, les raies d'absorption apparaissent rigoureusement aux mêmes positions mais, d'une façon assez surprenante, elles montrent des allures bien distinctes pour un certain nombre d'entre elles. Pour les quatre échantillons étudiés, on observe ainsi, pour les raies situées aux vitesses comprises entre  $+0,5$  et  $+1,5 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $+4$  et  $+5 \text{ mm.s}^{-1}$ , quatre

allures aux différences plus ou marquées. Ce constat expérimental nous a amené à émettre deux hypothèses :

i) le dédoublement du site M1 en deux octuplets correspondrait au fait qu'une couche magnétique peut être dans deux 'environnements organiques' différents dans cette structure désordonnée. Il trouverait ainsi son origine dans l'existence d'un ordre local différent pour les atomes de fer d'une couche inorganique selon que les molécules de téréphtalate de la couche organique du dessus et du dessous ont ou n'ont pas la même orientation. En effet, dans la structure moyenne décrite par le groupe d'espace  $C2/m$ , les sites de  $Fe(II)$  ont, en réalité, deux environnements possibles (Figure 1.38). On constate que, localement, les atomes de fer ne sont jamais en symétrie  $2/m$  puisque le miroir n'est en réalité (localement) jamais présent (cas A) et que seul un axe 2 subsiste lorsqu'on considère une couche inorganique entourée de deux couches de molécules ayant des angles de tilt opposés (cas B).

Dans ces conditions, le dédoublement supposé du site M1, utilisé dans la précédente étude [2], doit être étendu au site M2. De plus, les atomes étant de symétries locales 1 ou 2, l'axe principal du gradient de champ électrique  $V_{zz}$  peut prendre n'importe quelle orientation pour les atomes de fer de chaque site M1 et M2.

ii) les aires des octuplets, différentes et variables d'un échantillon à l'autre, résulteraient de proportions variables des cas (A) et (B) dans ces échantillons.

Nous avons repris les ajustements des spectres en tenant compte de toutes ces observations : deux octuplets par site de fer M1 et M2. Pour un site, les 2 octuplets ont même largeur ( $\Gamma$ ),  $\delta$  et  $\Delta$ . De plus  $\theta$  et  $\phi$  sont à présent des variables ajustables, différentes de 0 ou 90°.

Les résultats des affinements, regroupés dans le Tableau 1.14 correspondent aux ajustements présentés sur la Figure 1.41.

Le résultat le plus remarquable est la mise en évidence, dans deux des échantillons étudiés, de jeux d'orientations A et B dans un rapport proche de [0,4 : 0,6] voire [0,3 : 0,7] au lieu de [0,5 : 0,5] pour une répartition équiprobable. De plus, on note l'influence de l'orientation respective des deux couches de molécules entourant une couche inorganique sur les propriétés magnétiques des ions qu'elles contiennent. Ainsi, d'une façon étonnante, la spectrométrie Mössbauer est un moyen de mesurer l'écart à la distribution équiprobable supposée lors des études cristallographiques. Néanmoins, il n'est pas possible de savoir lequel des deux arrangements est favorisé dans un échantillon donné.

Tableau 1.14. Paramètres hyperfins  $^{57}\text{Fe}$  pour différents échantillons de  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

| <b>M2</b>                                      | E1    | E4    | E2    | E3    | <b>M1</b>                  | E1    | E4    | E2    | E3    |
|------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\delta$ (mm/s) $\pm 0,02$                     | +1,23 | +1,27 | +1,30 | +1,25 | $\delta$ (mm/s) $\pm 0,02$ | +1,29 | +1,32 | +1,36 | +1,29 |
| $\Delta$ (mm/s) $\pm 0,02$                     | 2,01  | 2,10  | 2,07  | 2,04  | $\Delta$ (mm/s) $\pm 0,02$ | 2,93  | 2,90  | 2,96  | 2,95  |
| $\Gamma$ (mm/s) $\pm 0,02$                     | 0,28  | 0,31  | 0,30  | 0,31  | $\Gamma$ (mm/s) $\pm 0,02$ | 0,29  | 0,31  | 0,30  | 0,32  |
| <b>M2-H1</b> (kG) $\pm 2$                      | 343   | 346   | 350   | 343   | <b>M1-H1</b> (kG) $\pm 2$  | 80    | 83    | 83    | 81    |
| $\eta$ $\pm 0,02$                              | 0,57  | 0,55  | 0,55  | 0,52  | $\eta$ $\pm 0,02$          | 0,28  | 0,30  | 0,29  | 0,13  |
| $\theta(^{\circ}) \pm 5$                       | 90    | 83    | 84    | 80    | $\theta(^{\circ}) \pm 5$   | 4     | 7     | 12    | 13    |
| $\phi(^{\circ}) \pm 5$                         | 1     | 1     | 0     | 1     | $\phi(^{\circ}) \pm 5$     | 25    | 21    | 33    | 18    |
| % $\pm 2$                                      | 34    | 24    | 23    | 20    | % $\pm 2$                  | 32    | 25    | 22    | 19    |
| <b>M2-H2</b> (kG) $\pm 2$                      | 343   | 340   | 348   | 335   | <b>M1-H2</b> (kG) $\pm 2$  | 117   | 119   | 122   | 120   |
| $\eta$ $\pm 0,02$                              | 0,56  | 0,55  | 0,54  | 0,58  | $\eta$ $\pm 0,02$          | 0,26  | 0,31  | 0,30  | 0,20  |
| $\theta(^{\circ}) \pm 5$                       | 88    | 84    | 90    | 90    | $\theta(^{\circ}) \pm 5$   | 39    | 39    | 39    | 39    |
| $\phi(^{\circ}) \pm 5$                         | 1     | 1     | 0     | 1     | $\phi(^{\circ}) \pm 5$     | 25    | 21    | 33    | 18    |
| % $\pm 2$                                      | 13    | 21    | 21    | 28    | % $\pm 2$                  | 13    | 23    | 20    | 28    |
| $\chi^2$                                       | 3,3   | 9,4   | 2,8   | 5,4   | $\chi^2$                   | 3,3   | 9,4   | 2,8   | 5,4   |
| <b>Impuretés</b> %                             | 8     | 7     | 14    | 5     |                            |       |       |       |       |
| H (kG)                                         | 525   | 495   | 515   | 515   |                            |       |       |       |       |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$ |       |       |       |       |                            |       |       |       |       |

Les deux octuplets du site M2 sont très semblables (avec des paramètres proches de ceux obtenus lors de la thèse d'Adel Mesbah [2]) traduisant l'influence quasi-équivalente des arrangements A et B sur les paramètres hyperfins de ce site et ce quelque soient leurs pourcentages. Le champ hyperfin moyen de 340 à 350 kG peut être interprété comme correspondant à un moment de spin seul de  $3,4 \mu_B$  (coefficient de transfert  $\approx 10 \text{ T}/\mu_B$  pour un moment de spin).

Les deux octuplets du site M1 présentent, quant à eux, des champs hyperfins et des angles  $\theta$  et  $\phi$  relativement distincts montrant ainsi l'influence des distributions A et B sur l'orientation de l'axe principal de champ électrique  $V_{zz}$  et sur le couplage spin-orbite pour ce site. En effet, les champs hyperfins expérimentaux de l'ordre de 80 et 120 kOe doivent correspondre à la somme de deux termes de signes opposés, l'un correspondant à un champ d'environ 345 kOe dû à un moment de spin de  $3,5 \mu_B$  et l'autre à un champ de 230 à 270 kOe

dû à un moment orbital de l'ordre de  $0,5 \mu_B$  (coefficient de transfert  $\approx 50 \text{ T}/\mu_B$  pour un moment orbital). Ces observations laissent penser que c'est l'environnement '4  $O_{OH}$  + 2  $O_{COO}$ ' du site M1 qui induit une contribution orbitale importante et correspondrait donc au moment de  $3,9 \mu_B$  observé par diffraction des neutrons dans le composé au  $Fe(II)$  [2,8].

Par analogie, nous pouvons penser que cet environnement est également responsable du moment de  $3,8 \mu_B$  dans le composé au  $Co(II)$  [13].

#### 1.4.1.4 Conclusions

L'apport original du réajustement des spectres Mössbauer à 4,2 K est la mise en évidence de distributions d'orientation des couches organiques dépendantes de l'histoire de l'échantillon.

La spectrométrie Mössbauer montre également l'existence d'un moment orbital sur le seul site Fe1.

Nous pouvons remarquer que, selon le modèle que nous avons proposé, le site apparaissant comme étant le plus influencé par l'ordre local des molécules de téréphtalate est le site Fe1 auquel nous avons attribué la contribution orbitale forte. Ceci peut paraître raisonnable en considérant le fait qu'un moment orbital est plus sensible à son environnement électronique qu'un moment de spin seul.

### 1.4.2 Solutions solides ferreuses

Des spectres Mössbauer ont été enregistrés dans le domaine magnétique ordonné (4 K) pour 6 solutions solides ferreuses (3 composés Fe/Co et 3 composés Fe/Mn). Ces données sont présentées Figure 1.42 avec comme référence le spectre du composé au fer non-substitué.

#### 1.4.2.1 Composés $(Co_{1-x}Fe_x)_2(OH)_2(bdc)$

La différence essentielle entre le spectre du composé pur et ceux des trois solutions solides est la nette diminution de l'intensité des raies d'absorption correspondant au site M1 caractérisé par des champs hyperfins faibles (partie centrale du spectre aux vitesses comprises entre -1 et +1  $\text{mms}^{-1}$ ). Comme le montre le Tableau 1.4, ce site contient de moins en moins de fer et il est donc logique que son poids soit de plus en plus faible. L'observation de ces spectres montre que les caractéristiques hyperfines du site M2, de plus en plus majoritaire, restent proches de celles observées pour ce site dans le composé pur.

La présence d'impuretés magnétiques en proportion importante rend une interprétation plus précise de ces spectres plus complexe. De plus, les difficultés rencontrées lors de l'ajustement du spectre au fer pur sont aggravées dans le cas des solutions solides par des distributions de champ hyperfin résultant des occupations mixtes des sites.

#### 1.4.2.2 Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$

Toutes les remarques précédentes s'appliquent aux solutions solides à base de manganèse. Il faut de plus noter que les structures magnétiques complexes déduites de la diffraction des neutrons pour ces matériaux rendent la situation encore plus complexe. Ceci apparaît clairement pour les spectres avec  $x(\text{Mn}) \geq 0,5$ . Nous avons donc renoncé, pour l'instant, à aller plus en avant dans l'ajustement de ces spectres.

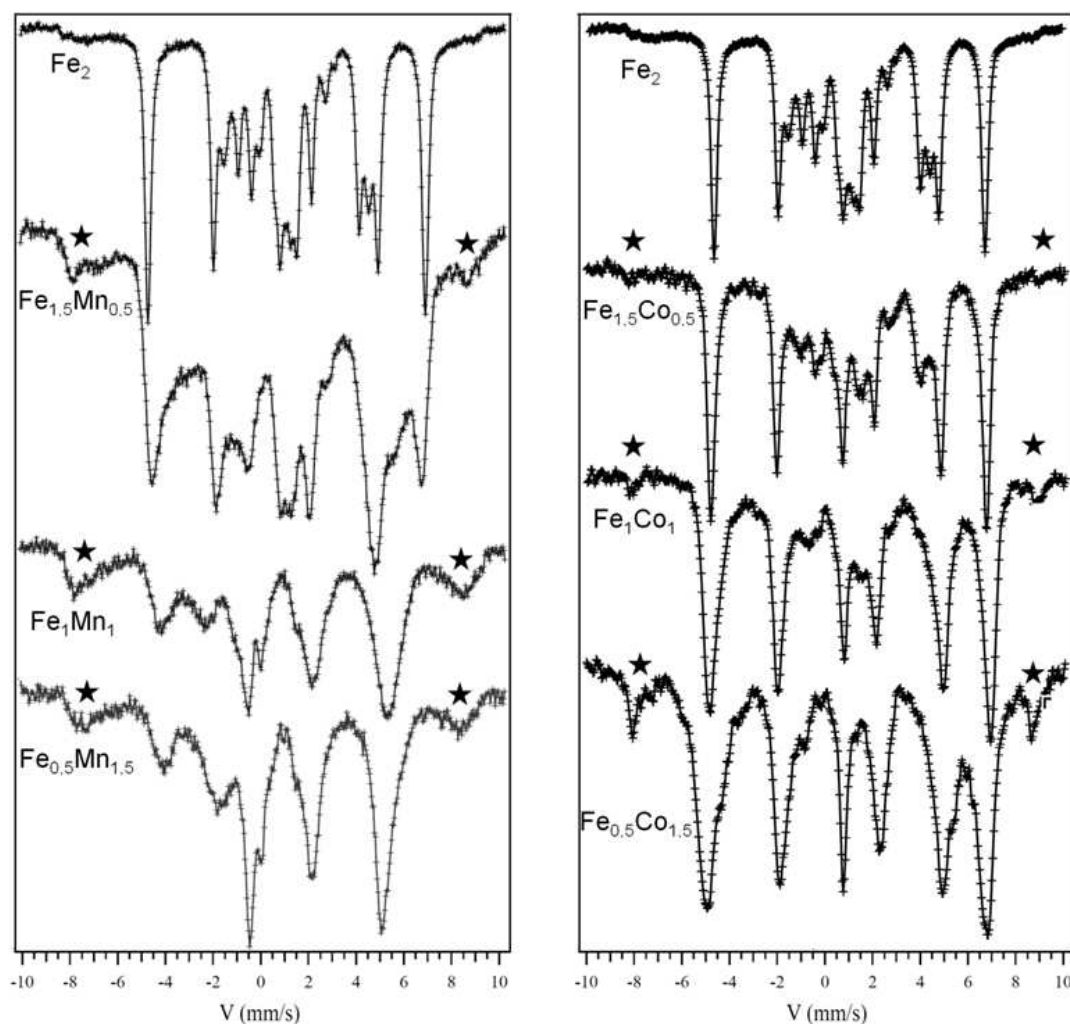


Figure 1.42. Spectres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  enregistrés dans le domaine magnétique ordonné (4 K) pour les composés  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  (gauche) et  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  (droite). Le spectre de l'hydroxy-téréphtalate  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  est donné pour référence en haut, à gauche et à droite. Les étoiles correspondent aux pics attribués à des impuretés magnétiques (oxydes).

## 1.5 Composés à base de molécules biphényldicarboxylate et thiophènedicarboxylate

Dans cette partie 1.5 nous présentons une étude des composés de formules générales  $M_2(OH)_2(bpdc)$  et  $M_2(OH)_2(tdc)$  avec  $M = Fe(II)$  ou  $Mn(II)$  et  $bpdc$  = biphényldicarboxylate ( $C_{14}H_8O_4$ ) ou  $tdc$  = thiophènedicarboxylate ( $C_6H_2O_4S$ ). Des résultats partiels sont présentés en raison des difficultés à synthétiser ces composés.

### 1.5.1 Synthèse

#### 1.5.1.1 $M_2(OH)_2(bpdc)$

Les composés à base de molécules biphényldicarboxylate ont été obtenus de la même façon que les hydroxy-téréphtalates. L'acide 4,4'-biphényldicarboxylique ( $C_{14}H_{10}O_4$ , Aldrich, 0, 5 mmol = 0,12 g) est dissous dans 10 mL d'eau grâce à une réaction avec une base forte (NaOH). Le pH de cette solution de départ est ajusté à 8,0. Une solution du cation métallique désiré ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  ou  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , Aldrich, 0,45 mmol = 0,09 g) est ajoutée à la solution contenant le ligand. Le pH est ajusté à 8,0 par l'ajout de quelques gouttes d'une solution de NaOH (0,2 M) et la suspension ainsi obtenue est maintenue quelques minutes sous agitation et courant d'argon en veillant à maintenir le pH constant. Les poudres obtenues après une étape de chauffage en bombe hydrothermale (3 jours, 150°C) sont lavées avec une solution eau – éthanol (1:1) puis séchées à l'air libre. Des difficultés différentes ont été rencontrées lors de la synthèse des deux composés (fer et manganèse). Le composé  $Mn_2(OH)_2(bpdc)$  n'a pu être obtenu de façon répétée en raison de la compétition, mal comprise pour le moment, avec la formation d'une phase hydratée  $Mn(H_2O)_{1,5}(bpdc)$  (voir Chapitre 3). L'isotype au  $Fe(II)$  est quant à lui plus simple à obtenir en quantité et de façon répétée mais la présence systématique de l'acide dicarboxylique en proportion importante limite l'exploitation des échantillons obtenus.

#### 1.5.1.2 $M_2(OH)_2(tdc)$

Les hybrides  $Mn_2(OH)_2(tdc)$  et  $Fe_2(OH)_2(tdc)$  de structure isotype (vide infra) ont été synthétisés suivant un protocole à deux étapes dont seule la première est identique. Cette première étape (décrite ci-dessous) est une coprécipitation lente réalisée grâce à l'utilisation des pompes péristaltiques pour l'ajout des réactifs. Les suspensions ainsi obtenues sont traitées de deux façons bien distinctes : dans le cas du fer le matériau est obtenu par



chauffage en réacteur hydrothermal, alors qu'un simple mûrissement à température ambiante permet d'obtenir le composé à base de manganèse. Dans le cas du manganèse un traitement hydrothermal de la suspension conduit à une autre phase qui sera l'objet du chapitre suivant.

L'acide 2,5-thiophènedicarboxylique ( $C_6H_4O_4S$ , Aldrich, 3 mmol = 0,52 g) est dissous dans 20 mL d'eau grâce à une réaction avec une base forte (NaOH). Le pH de cette solution de départ est ajusté à 9,0 et elle est ensuite placée dans un réacteur en plastique de 50 mL équipé d'un bulleur d'argon. Après une désaération d'une dizaine de minutes (Ar), les réactifs sont ajoutés de manière concomitante : *i*) la solution de sel métallique ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  ou  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , Aldrich, 2,5 mmol = 0,50 g dans 10 mL d'eau) est injectée à vitesse constante, et *ii*) une solution de soude (0,5 M) est injectée à vitesse variable. La consigne de pH est fixée à 9,0 au cours de l'addition lente (1 heure, variation de pH  $\approx \pm 0,05$  unités pH). A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est agité pendant quelques minutes supplémentaires de manière à s'assurer de la stabilité du pH, puis aspiré sous argon grâce à une seringue de 50 ml connectée au 'tube plongeur'. La totalité de cette seringue est ainsi remplie avec le milieu réactionnel et de l'argon, puis vidée dans un réacteur hydrothermal ensuite chauffé à 150°C pendant 3 jours (cas du fer) ou placée dans un bécher à l'intérieur d'un dessiccateur pendant 24 heures (cas du manganèse).

### 1.5.2 Analyse thermogravimétrique

La Figure 1.43 présente la mesure expérimentale de la perte de masse en fonction de la température pour un composé à base de bpdc et un composé à base de tdc.

La mesure du composé  $Mn_2(OH)_2(bpdc)$  montre que le matériau reste stable jusqu'à environ 280°C, température à partir de laquelle le matériau se décompose, sous air, en oxyde de manganèse  $Mn_2O_3$  (identifié par diffraction des rayons X). Le calcul de la perte de masse théorique pour l'étape de dégradation  $Mn_2(OH)_2(C_{14}H_8O_4) \rightarrow Mn_2O_3$  donne -58,9 %, en bon accord avec la perte de masse expérimentale de -54,5 %.

L'analyse thermogravimétrique du composé  $Fe_2(OH)_2(tdc)$  est plus complexe. Une faible perte de masse intervient de façon lente et progressive entre 75 et 250°C. Il est assez difficile d'interpréter cette première perte de masse qui pourrait correspondre, au moins en partie, à la perte de molécules d'eau non structurale. Un diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur un échantillon calciné à 225°C indique qu'à cette température le composé s'est transformé en une phase mal structurée pour laquelle la réflexion la plus intense se trouve décalée vers

les petits angles ( $d_0 \approx 10,11 \text{ \AA}$ , voir Figure 1.44) par rapport au produit de départ ( $d_0 \approx 9,64 \text{ \AA}$ ). Une seconde étape de décomposition intervient de façon très brusque autour de  $350^\circ\text{C}$ , température au dessus de laquelle un palier est atteint et correspond à la stabilisation d'une phase amorphe (voir diagramme de diffraction Figure 1.44).  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  se décompose donc en une phase mal cristallisée, et probablement lamellaire, donnant elle-même lieu à un composé amorphe par l'intermédiaire d'une perte de masse soudaine autour de  $350^\circ\text{C}$ . Enfin, cet amorphe se transforme, entre  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ , en oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (voir Figure 1.44). La perte de masse totale ( $-46,7 \%$ ) est en bon accord avec celle qui est attendue pour la réaction de décomposition  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tdc}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $-49,4 \%$ ).

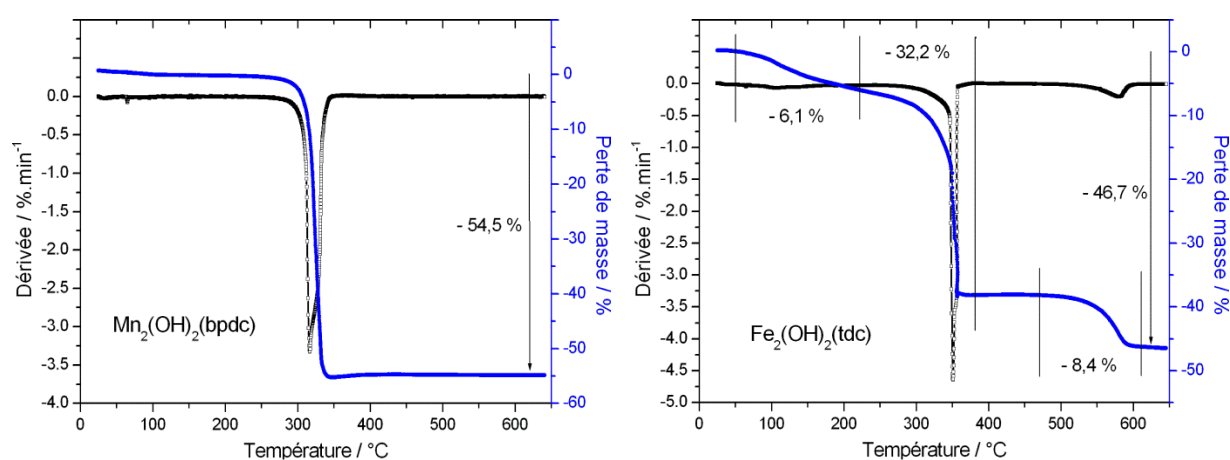


Figure 1.43. Analyse thermogravimétrique sous air des composés  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$  (gauche) et  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  (droite). Vitesse de chauffe =  $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

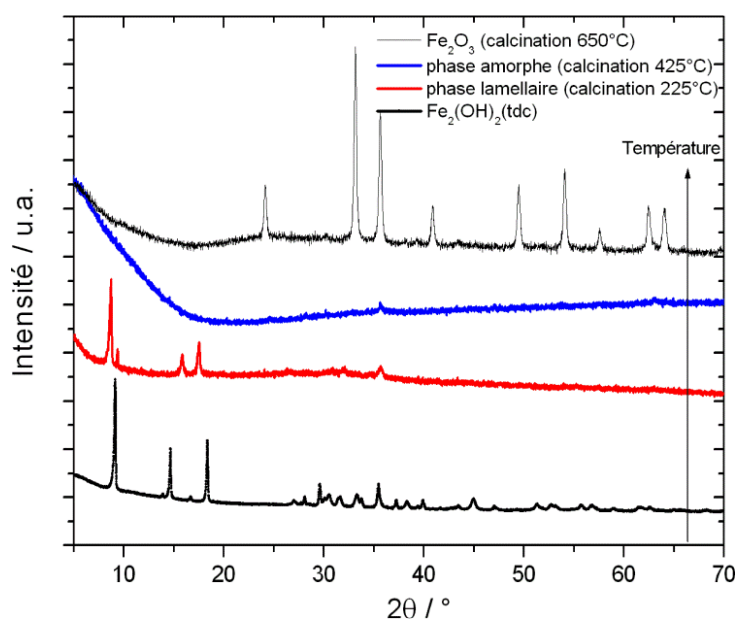


Figure 1.44. Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés après calcination du composé  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  à différentes températures.

### 1.5.3 Structure cristallographique du composé $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$

#### 1.5.3.1 Collecte des données

Les données ont été enregistrées sur la ligne CRISTAL au synchrotron SOLEIL pendant une heure ( $\lambda = 0,77752 \text{ \AA}$ ), jusqu'à  $2\theta = 44^\circ$  et avec un pas de deux millièmes de degré.

#### 1.5.3.2 Indexation et affinement des paramètres de maille et de profil

Un jeu de 20 réflexions de Bragg a été choisi 'à la main' grâce à l'interface graphique de Materials Studio (Accelrys), puis utilisé pour l'indexation via le programme X-Cell. La maille triclinique  $P-1$  de paramètres approximatifs  $\mathbf{a} \approx 14,2 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b} \approx 6,5 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c} \approx 3,4 \text{ \AA}$ ,  $\alpha \approx 90^\circ$ ,  $\beta \approx 97^\circ$  et  $\gamma \approx 92^\circ$  apparaît rapidement comme étant la solution à retenir. Les paramètres  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{b}$  de cette maille rappellent les mailles des composés  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  (c.f. Tableau 1.1). L'affinement de 12 paramètres (1 zéro, 6 paramètres de maille, 1 paramètre d'élargissement isotrope dû aux effets de 'tailles de particules' et 4 paramètres d'élargissement anisotrope liés à des microcontraintes) conduit à des facteurs de confiance satisfaisants ( $R_{\text{wp}} \approx 13,6 \%$ ,  $R_p \approx 10,6 \%$ ). L'utilisation d'un modèle d'élargissement anisotrope implique l'utilisation de la fonction de profil pseudo-Voigt 'Thompson-Cox-Hasting' et, par conséquent, la définition d'une fonction de résolution par la mesure d'un standard (NAC).

#### 1.5.3.3 Détermination du modèle

Le modèle de départ a été déterminé 'à la main' compte tenu du lien avec les composés  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  suggéré par les paramètres de mailles. Les atomes de manganèse ont été positionnés sur les positions spéciales  $1a$  (0, 0, 0) et  $1g$  (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) du groupe d'espace  $P-1$ . L'atome d'oxygène définissant le groupement hydroxide a été placé 'à la main' en connaissance de ses coordonnées dans les matériaux à base de téréphtalate. Enfin, la molécule bpdc a été insérée dans la structure sur une position générale quelconque. La molécule est un bloc rigide (Figure 1.45) dont la géométrie a été obtenue par optimisation géométrique en phase gaz. Son caractère centrosymétrique implique que, en position générale du groupe d'espace  $P-1$ , la moitié de ses atomes est suffisant pour la décrire.

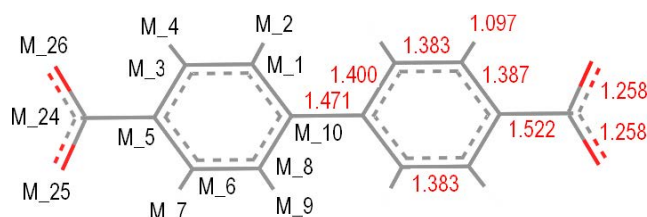


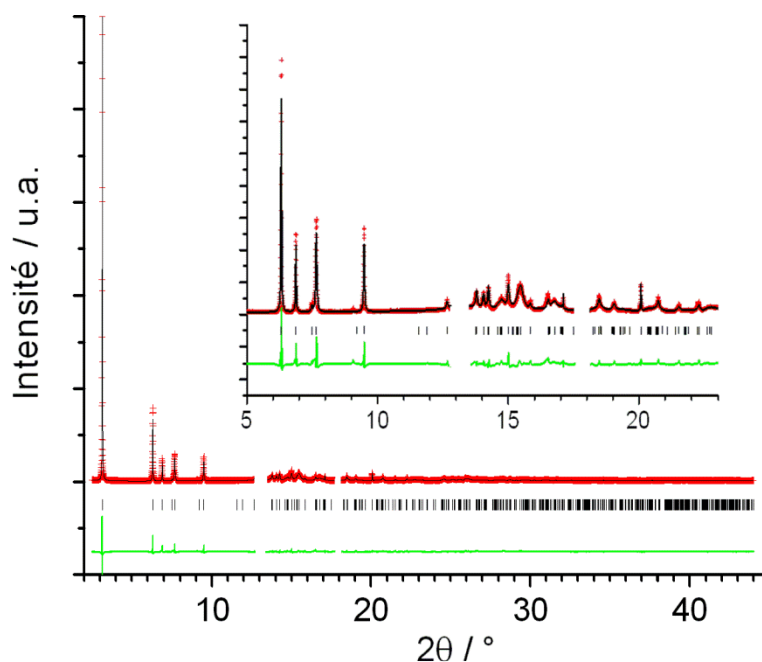
Figure 1.45. Labels atomiques et distances de la molécule bpdc optimisée en phase gaz.

### 1.5.3.4 Affinement de la structure

L'affinement Rietveld de la structure (Tableau 1.15 et Figure 1.46) a été réalisé avec Fullprof en fixant les atomes métalliques en leurs positions spéciales ainsi que, dans un premier temps, l'atome d'oxygène définissant le groupement OH<sup>-</sup>. Ainsi, seuls les angles d'Euler et les coordonnées de position du bloc rigide bpdc sont affinés. Au cours de ce premier affinement, la molécule bpdc prend la position et l'orientation attendues au regard des structures connues avec le ligand bdc. Dans un second temps l'affinement est réalisé en libérant la position de l'atome d'oxygène (OH<sup>-</sup>), puis 4 facteurs d'agitation thermique (c.f. Tableau 1.16), et enfin les 12 paramètres affinés lors de la décomposition de Le Bail.

Tableau 1.15. Paramètres cristallographiques et facteurs de l'affinement des données synchrotron

| Composé                                          | Mn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ) |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| M (g.mol <sup>-1</sup> )                         | 366,09                                                                             |
| Système cristallin                               | Triclinique                                                                        |
| Groupe d'espace (numéro)                         | <i>P</i> -1 (2)                                                                    |
| a (Å)                                            | 14,2039(4)                                                                         |
| b (Å)                                            | 6,4785(1)                                                                          |
| c (Å)                                            | 3,4530(3)                                                                          |
| α (°)                                            | 90,09(1)                                                                           |
| β (°)                                            | 96,84(2)                                                                           |
| γ (°)                                            | 91,710(2)                                                                          |
| V (Å <sup>3</sup> )                              | 315,34(3)                                                                          |
| Z                                                | 1                                                                                  |
| ρ <sub>calculé</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )       | 1,927                                                                              |
| Longueur d'onde λ (Å)                            | 0,77752                                                                            |
| Gamme 2θ (°)                                     | 2,5 – 44                                                                           |
| Zones exclues (°)                                | 12,80-13,24 et 17,53-18,11                                                         |
| Nombre de réflexions                             | 581                                                                                |
| Nombre de paramètres (dépendants de l'intensité) | 25 (13)                                                                            |
| R <sub>p</sub> (R <sub>wp</sub> )                | 0,106 (0,136)                                                                      |
| R <sub>Bragg</sub>                               | 0,068                                                                              |
| R <sub>F</sub>                                   | 0,107                                                                              |

Figure 1.46. Affinement Rietveld des données synchrotron pour  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$  ( $\lambda = 0,77752 \text{ \AA}$ ).Tableau 1.16. Positions atomiques pour  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$ .

| Atome               | x         | y        | z         | B ( $\text{\AA}^2$ ) |
|---------------------|-----------|----------|-----------|----------------------|
| M_1 (C)             | -0,37588  | 0,61264  | 0,95525   | 3,1(2)               |
| M_2 (H)             | -0,39222  | 0,77545  | 0,92231   | -                    |
| M_3 (C)             | -0,28294  | 0,55740  | 0,94635   | -                    |
| M_4 (H)             | -0,22451  | 0,66966  | 0,90763   | -                    |
| M_5 (C)             | -0,25827  | 0,35391  | 0,98656   | -                    |
| M_6 (C)             | -0,33015  | 0,20752  | 1,03605   | -                    |
| M_7 (H)             | -0,30841  | 0,04786  | 1,06705   | -                    |
| M_8 (C)             | -0,42316  | 0,26223  | 1,04509   | -                    |
| M_9 (H)             | -0,47779  | 0,14137  | 1,08487   | -                    |
| M_10 (C)            | -0,44926  | 0,46685  | 1,00497   | -                    |
| M_24 (C)            | -0,15594  | 0,29341  | 0,97667   | -                    |
| M_25 (O)            | -0,14196  | 0,10451  | 1,01603   | -                    |
| M_26 (O)            | -0,09682  | 0,43906  | 0,93026   | -                    |
| Mn1 (Mn)            | 0,00000   | 0,00000  | 0,00000   | 1,6(2)               |
| Mn2 (Mn)            | 0,00000   | 0,50000  | 0,50000   | 2,3(2)               |
| OH <sup>-</sup> (O) | 0,0495(6) | 0,171(2) | 0,549 (9) | 0,9(3)               |

\* Les atomes désignés par M\_XX correspondent à la molécule bpdC sous forme de ‘bloc rigide’ dont seule l’orientation globale et la position sont affinées (c.f. Figure 1.46).

### 1.5.3.5 Description de la structure

Le composé hybride  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$  possède une structure très proche de celles présentées au paragraphe 1.1.1 pour les composés  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ . Le groupe d'espace  $P-1$  indique l'absence de désordre pour l'orientation des molécules de bpdc, comme dans le cas de l'hydroxy-téréphtalate de cuivre. La Figure 1.47 présente deux vues générales de la structure.

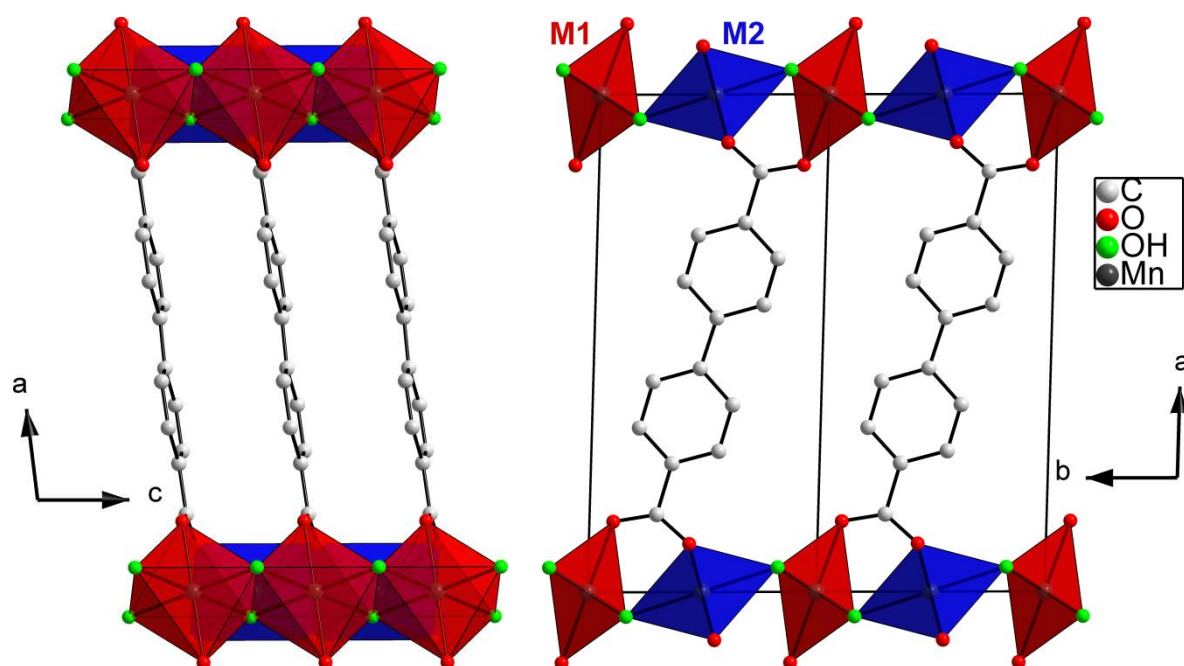


Figure 1.47. Structure de composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$  : projection selon **b** (gauche) et **c** (droite).

Une vue du dessus du sous-réseau inorganique 2D est donnée Figure 1.48. Les distances et les angles d'intérêt pour ce sous-réseau sont données Tableau 1.17 pour comparaison avec les valeurs déjà présentées pour les matériaux à base de téréphtalate (Tableaux 1.2 et 1.3).

Tableau 1.17. Distances interatomiques et angles dans le sous-réseau inorganique de  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$

| <b>Mn1O<sub>6</sub></b>     |                     |                                 | <b>Mn2O<sub>6</sub></b>     |                     |                                  |
|-----------------------------|---------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------|----------------------------------|
| Mn1                         | M_25 (O)            | $2 \times 2,153(1) \text{ \AA}$ | Mn2                         | M_26 (O)            | $2 \times 2,289(1) \text{ \AA}$  |
|                             | OH <sup>-</sup> (O) | $2 \times 2,09(3) \text{ \AA}$  |                             | M_26 (O)            | $2 \times 2,170 (1) \text{ \AA}$ |
|                             | OH <sup>-</sup> (O) | $2 \times 2,22(3) \text{ \AA}$  |                             | OH <sup>-</sup> (O) | $2 \times 2,265(9) \text{ \AA}$  |
| Mn1                         | Mn1                 | $3,453(1) \text{ \AA}$          | Mn1                         | Mn2                 | $3,673(1) \text{ \AA}$           |
| Mn2                         | Mn2                 | $3,453(1) \text{ \AA}$          | Mn1                         | Mn2                 | $3,668(1) \text{ \AA}$           |
| Mn1 – OH <sup>-</sup> – Mn1 |                     | $106,31^\circ$                  | Mn1 – OH <sup>-</sup> – Mn2 |                     | $109,58^\circ$                   |
| Mn1 – M_26 (O) – Mn1        |                     | $101,46^\circ$                  | Mn1 – OH <sup>-</sup> – Mn2 |                     | $115,02^\circ$                   |

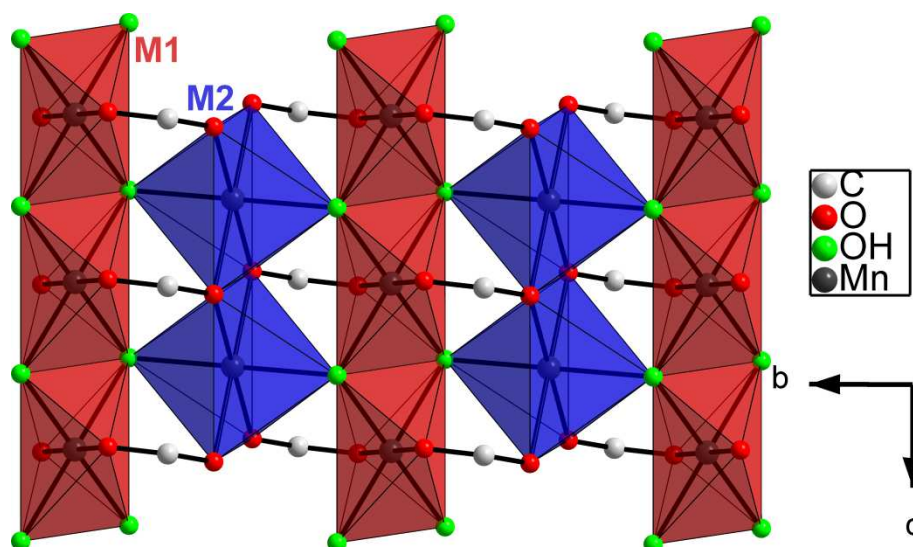


Figure 1.48. Sous-réseau inorganique du composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$  : projection selon **a**.

### 1.5.3.6 Spectroscopie vibrationnelle

Le spectre FT-IR du composé (Figure 1.49) présente les bandes caractéristiques suivantes :

- i)* une bande fine et intense à  $3616\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation de liaisons O – H non impliquées dans la formation de liaisons hydrogènes (groupement hydroxyde),
- ii)* une bande faible autour de  $3060\text{ cm}^{-1}$  attribuable aux vibrations d'élongation des liaisons C – H portées par des benzéniques,
- iii)* une bande à  $1543\text{ cm}^{-1}$  assignée à la vibration antisymétrique d'élongation des liaisons C – O de la fonction carboxylate ( $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ ) et la bande d'élongation symétrique correspondante à  $1373\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ ). Le faible écart entre les modes de vibration  $\nu_{\text{as}}\text{COO}$  et  $\nu_{\text{s}}\text{COO}$  ( $\Delta\nu_{\text{as-s}} = 171\text{ cm}^{-1}$ ) est caractéristique de fonctions carboxylates pontantes, en accord avec la structure cristallographique.

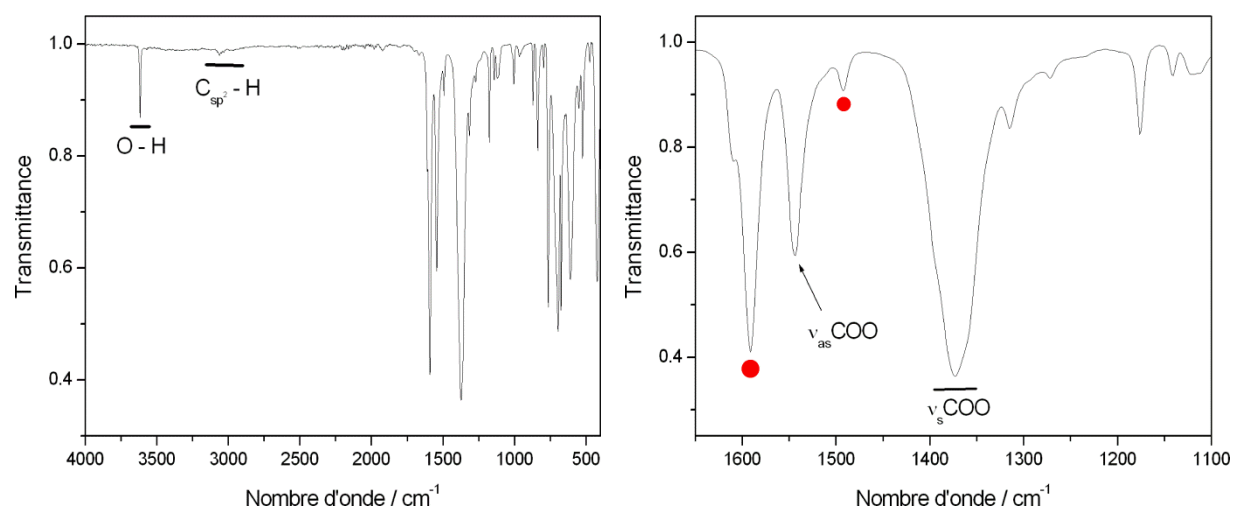


Figure 1.49. Spectre FTIR de  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$ . Les points rouges correspondent aux bandes assignées aux vibrations 'de respiration' des cycles aromatiques.

## 1.5.4 Structures cristallographiques des composés $M_2(OH)_2(tdc)$

### 1.5.4.1 Collecte des données

Des données de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrées pour les composés  $Fe_2(OH)_2(tdc)$  et  $Mn_2(OH)_2(tdc)$  sur la ligne CRISTAL au synchrotron SOLEIL. Les diagrammes ont été réalisés avec un temps d'acquisition d'une heure, jusqu'à  $2\theta = 44^\circ$  et avec un pas de deux millièmes de degré ( $\lambda = 0,77752 \text{ \AA}$ ).

### 1.5.4.2 Indexation et affinement des paramètres de maille et de profil

Un jeu de 20 réflexions de Bragg a été choisi 'à la main' grâce à l'interface graphique WinPlotr (Fullprof\_Suite), puis utilisé pour l'indexation par le programme TREOR. Une maille orthorhombique de paramètres approximatifs  $\mathbf{a} \approx 19,3 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b} \approx 6,3 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c} \approx 3,3 \text{ \AA}$  conduit à des paramètres de confiance nettement meilleurs par rapport à ceux des autres mailles envisageables. A nouveau, deux paramètres ( $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$ ) rappellent les mailles connues pour les composés  $M_2(OH)_2(bdc)$  (c.f. Tableau 1.1). Des décompositions de Le Bail successives ont permis de tester les différents groupes d'espace du système orthorhombique et le meilleur affinement a été obtenu avec le groupe d'espace  $P m n 2_1$ . Le paramètre  $\mathbf{a}$  rappelle celui déjà connu pour les composés  $M_2(OH)_2(bdc)$  avec  $M = Mn(II), Fe(II), Co(II)$  de groupe d'espace  $C 2/m$ . Compte tenu du fait que le groupe  $P m n 2_1$  implique également le désordre des molécules de thiophènedicarboxylate (vide infra), nous avons testé – sans succès – le groupe d'espace  $C 2/m$ . Des sous-groupes de  $P m n 2_1$  ont également été testés. La fonction de profil pseudo-Voigt 'Thompson-Cox-Hasting' a également été utilisée pour l'affinement de ces deux jeux de données et 11 paramètres ont été affinés (1 zéro, 3 paramètres de maille, 6 paramètres d'élargissement anisotrope dû à des effets de tailles de particules et 1 paramètre d'élargissement anisotrope lié à des microcontraintes). Ces affinements conduisent à des facteurs de confiance  $R_p$  et  $R_{wp}$  voisins de 10 % (voir Tableau 1.18).

### 1.5.4.3 Détermination du modèle

Compte tenu du volume de maille et de la densité connue pour les composés à base de bdc, nous pouvions nous attendre à trouver 2 molécules tdc, 4 cations et 4 groupements hydroxyde par maille. Nous avons dans un premier temps utilisé le logiciel FOX afin d'évaluer le contenu de la partie inorganique. Un modèle satisfaisant pour ce dernier a été trouvé en utilisant comme seuls diffuseurs deux octaèdres d'atomes d'oxygène centrés sur le



cation métallique  $Mn(II)$  ou  $Fe(II)$ . Les distances M – O sont relaxées lors de cette procédure et on impose la position spéciale  $2a$  au cation central (position  $0,y,z$  avec  $y$  et  $z$  libres). Les feuillets inorganiques obtenus sont formés de chaînes d’octaèdres partageant des arêtes et reliés dans la deuxième dimension par partage d’un sommet. Ce résultat confirme la parenté, déjà suggérée par la métrique, avec les composés de formule générale  $M_2(OH)_2(bdc)$ .

#### 1.5.4.4 Affinement des structures

Le modèle partiel déterminé avec FOX a été utilisé en conservant uniquement les atomes métalliques et les atomes d’oxygène des groupements OH. Ainsi, il est possible de considérer une molécule tdc sous forme de ‘bloc rigide’ qui est placée ‘à la main’ dans la maille, entre les feuillets et selon une orientation adéquate, avec un facteur d’occupation d’un demi pour chacun de ses atomes (modèle désordonné). Ce bloc rigide résulte, à nouveau, de l’optimisation géométrique en phase gaz de la molécule dicarboxylique (Figure 1.50). L’affinement est dans un premier temps réalisé en libérant uniquement la position et les angles d’Euler définissant le positionnement et l’orientation de cette molécule dans la maille. Cette étape produit un modèle cohérent avec celui déterminé par FOX pour les feuillets inorganiques. L’affinement se poursuit en libérant successivement l’atome d’oxygène (OH), la coordonnée  $y$  du cation M1 et les coordonnées  $y$  et  $z$  du cation M2, un facteur d’agitation thermique global et enfin les 11 paramètres de maille et de profil de raies affinés lors de la décomposition de Le Bail.

Les Tableaux 1.18 et 1.19 présentent respectivement les paramètres des affinements Rietveld (Figures 1.51) et les coordonnées atomiques, pour les deux composés  $M_2(OH)_2(tdc)$ .

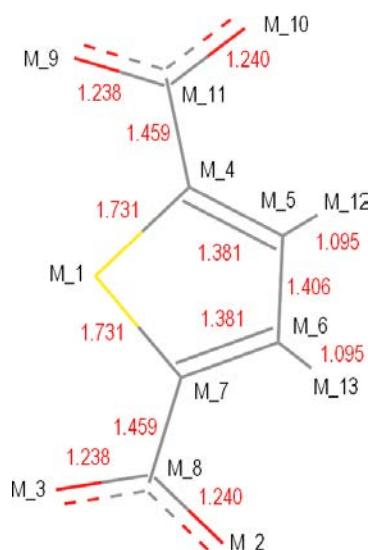


Figure 1.50. Labels atomiques et distances de la molécule tdc optimisée en phase gaz.

Tableau 1.18. Paramètres cristallographiques et facteurs de l'affinement des données synchrotron

| Composé                                             | $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$ | $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$ |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| M ( $\text{g.mol}^{-1}$ )                           | 315,70                                                             | 313,88                                                             |
| Système cristallin                                  | Orthorhombique                                                     | Orthorhombique                                                     |
| Groupe d'espace (numéro)                            | $P m n 2_1$ (31)                                                   | $P m n 2_1$ (31)                                                   |
| a ( $\text{\AA}$ )                                  | 3,3395(2)                                                          | 3,3911(2)                                                          |
| b ( $\text{\AA}$ )                                  | 6,3329(1)                                                          | 6,5551(1)                                                          |
| c ( $\text{\AA}$ )                                  | 19,2770(2)                                                         | 19,4006(3)                                                         |
| V ( $\text{\AA}^3$ )                                | 407,68(2)                                                          | 431,51(2)                                                          |
| Z                                                   | 2                                                                  | 2                                                                  |
| $\rho_{\text{calculé}}$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )      | 2,572                                                              | 2,572                                                              |
| Longueur d'onde $\lambda$ ( $\text{\AA}$ )          | 0,77752                                                            | 0,77752                                                            |
| Gamme $2\theta$ ( $^\circ$ )                        | 2,0 – 45                                                           | 2,0 – 45                                                           |
| Zones exclues ( $^\circ$ )                          | –                                                                  | 13,17 – 13,78                                                      |
| Nombre de réflexions                                | 433                                                                | 417                                                                |
| Nombre de paramètres<br>(dépendants de l'intensité) | 24<br>(13)                                                         | 30<br>(21)                                                         |
| $R_p$ ( $R_{wp}$ )                                  | 0,084 (0,115)                                                      | 0,211 (0,207)                                                      |
| $R_{\text{Bragg}}$                                  | 0,112                                                              | 0,114                                                              |
| $R_F$                                               | 0,077                                                              | 0,104                                                              |

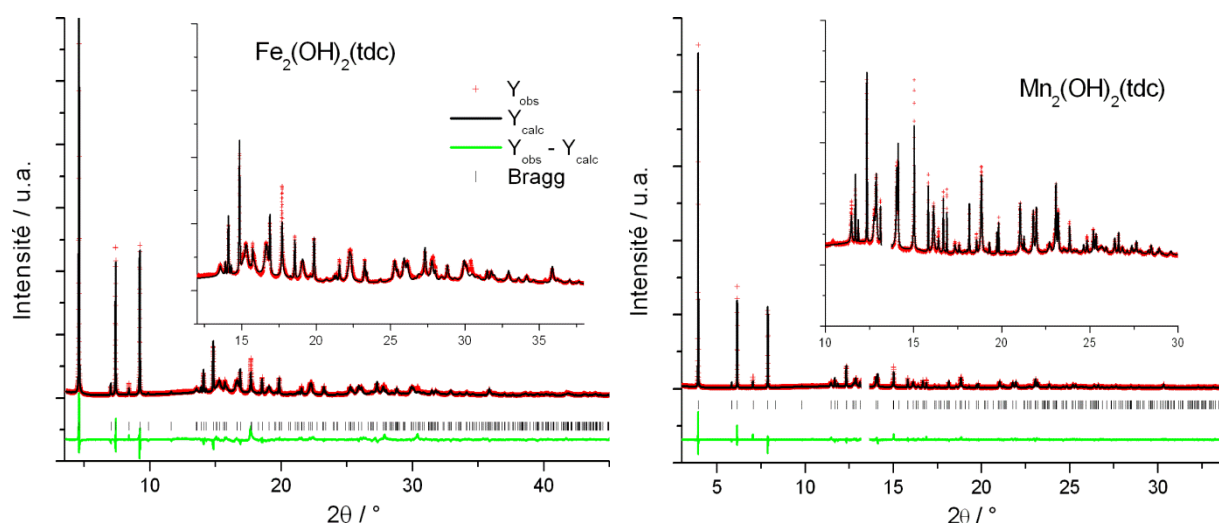

 Figure 1.51.  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$  : affinement Rietveld des données synchrotron ( $\lambda = 0,77752 \text{ \AA}$ ).

Tableau 1.19. Positions atomiques des composés  $M_2(OH)_2(C_6H_2O_4S)$ .

| <b>M</b>      | <b><i>Fe(II)</i></b> |           |           | <b><i>Mn(II)</i></b> |          |           |
|---------------|----------------------|-----------|-----------|----------------------|----------|-----------|
| <b>Atome</b>  | <b>x</b>             | <b>y</b>  | <b>z</b>  | <b>x</b>             | <b>y</b> | <b>z</b>  |
| M_1 (S)       | 0,79527              | 0,66757   | 0,54237   | 0,82118              | 0,66626  | 0,53998   |
| M_2 (O)       | 0,57947              | 0,96073   | 0,36852   | 0,55815              | 0,97269  | 0,37402   |
| M_3 (O)       | 0,58160              | 0,61961   | 0,39368   | 0,60346              | 0,63996  | 0,39199   |
| M_4 (C)       | 0,90317              | 0,85059   | 0,60643   | 0,91104              | 0,83433  | 0,60701   |
| M_5 (C)       | 0,88486              | 1,05230   | 0,57942   | 0,86639              | 1,03271  | 0,58438   |
| M_6 (C)       | 0,78579              | 1,05788   | 0,50855   | 0,76194              | 1,04764  | 0,51443   |
| M_7 (C)       | 0,72625              | 0,86056   | 0,47988   | 0,72452              | 0,86099  | 0,48210   |
| M_8 (C)       | 0,62074              | 0,80875   | 0,40842   | 0,62058              | 0,82059  | 0,41040   |
| M_9 (O)       | 0,99663              | 0,59621   | 0,69055   | 1,04106              | 0,57742  | 0,68504   |
| M_10 (O)      | 1,06883              | 0,93314   | 0,71855   | 1,07410              | 0,89894  | 0,71953   |
| M_11 (C)      | 0,99680              | 0,78755   | 0,67740   | 1,01706              | 0,76392  | 0,67591   |
| M_12 (H)      | 0,94301              | 1,19255   | 0,61105   | 0,90957              | 1,16386  | 0,61850   |
| M_13 (H)      | 0,75715              | 1,20303   | 0,47811   | 0,71361              | 1,19187  | 0,48727   |
| M1 (Fe ou Mn) | 0,00000              | 0,5055(9) | 0,79002   | 0,00000              | 0,502(1) | 0,79401   |
| M2 (Fe ou Mn) | 0,00000              | 0,0258(7) | 0,3000(3) | 0,00000              | 0,005(2) | 0,296(6)  |
| OH1 (O)       | 0,50000              | 0,680(3)  | 0,824(1)  | 0,50000              | 0,702(2) | 0,8242(8) |
| OH2 (O)       | 0,50000              | 0,299(3)  | 0,761(1)  | 0,50000              | 0,313(3) | 0,752(1)  |

\* Les atomes désignés par M\_XX ont un facteur d'occupation d'un demi et correspondent à la molécule tdc sous forme de 'bloc rigide' dont seule l'orientation globale et la position sont affinées (c.f. Figure 1.50). Les autres atomes ont des facteurs d'occupation égaux à 1.

#### 1.5.4.5 Description de la structure

Les composés hybrides  $Fe_2(OH)_2(tdc)$  et  $Mn_2(OH)_2(tdc)$  possèdent une structure lamellaire dans laquelle les feuillets inorganiques ont la même topologie que dans les phases contenant les ligands linéaires bdc et bpdc. On retrouve le désordre des molécules dicarboxylates, comme dans les composés base bdc avec les cations  $Mn(II)$ ,  $Fe(II)$  et  $Co(II)$ . La Figure 1.52 présente deux vues générales de la structure et la Figure 1.53 donne une vue détaillée du sous-réseau inorganique. Pour cette structure à base de ligand tdc, les oxygènes des fonctions carboxylates s'écartent particulièrement du miroir qui reflète le désordre des molécules. Par conséquent, les positions des atomes d'oxygène sont nettement dédoublées pour chacun des

sommets d'octaèdre formé par un de ces atomes. Ce dédoublement correspond aux deux orientations possibles pour la molécule et est nettement plus marqué que dans le cas des hydroxy-téréphtalates pour lesquels ces oxygènes sont quasiment dans le miroir. Les figures ci-dessous permettent également de voir, en comparaison avec les composés à base de bdc (Figures 1.1 et 1.2) ou de bpdc (Figure 1.47 et 1.48, que les polyèdres de coordination autour des ions métalliques sont plus déformés dans le cas présent (voir également valeurs des Tableaux 1.20 et 1.21). Ces différences dans les géométries de coordination des sous-réseaux inorganiques sont dues au caractère non linéaire du ligand dicarboxylate contenant un cycle thiophène pentaédrique, contrairement aux molécules bdc et bpdc parfaitement linéaires.

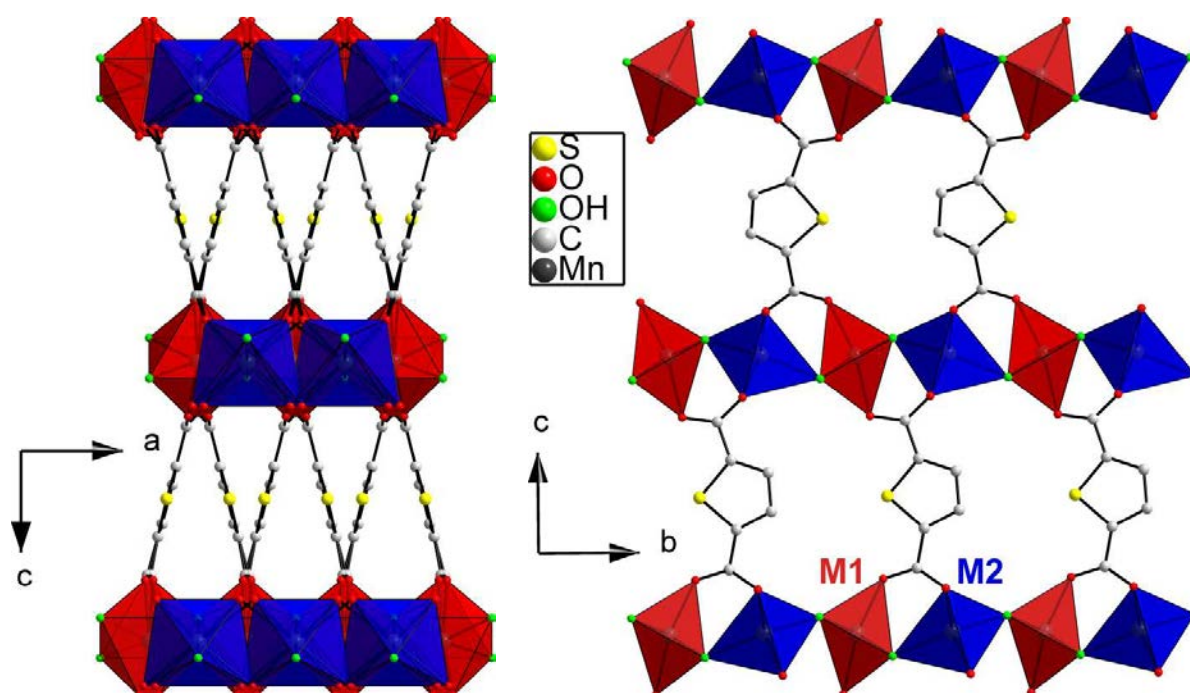


Figure 1.52. Structure des composés  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{tdc})$  : projection selon **b** (gauche) et **a** (droite).

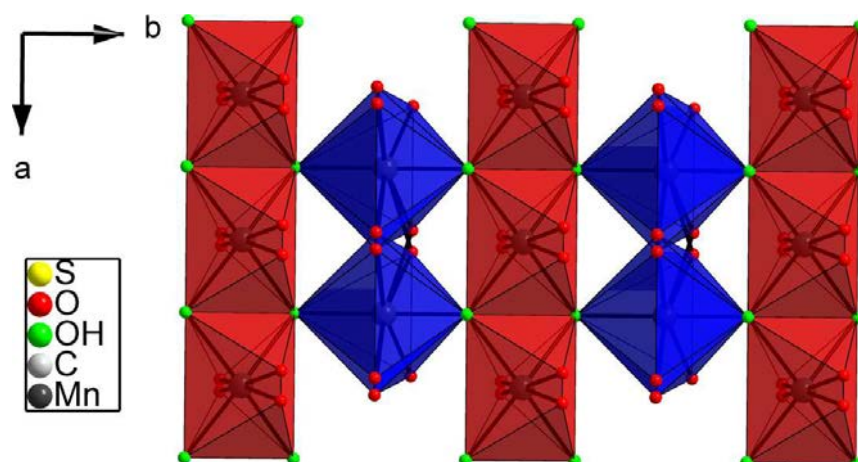


Figure 1.53. Sous-réseau inorganique du composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$  : projection selon **c**. Les atomes d'oxygène représentés en rouge (carboxylates) ont un facteur d'occupation d'un demi.

Tableau 1.20. Distances interatomiques et angles dans le sous-réseau inorganique de  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$ 

| <b>Fe1O<sub>6</sub></b> |         |               | <b>Fe2O<sub>6</sub></b> |          |            |
|-------------------------|---------|---------------|-------------------------|----------|------------|
| Fe1                     | M_3 (O) | 2,167(2) Å    | Fe2                     | M_2 (O)  | 2,379(3) Å |
|                         | OH1 (O) | 2 × 2,10(1) Å |                         | M_10 (O) | 2,478(4) Å |
|                         | OH2 (O) | 2 × 2,19(1) Å |                         | M_2 (O)  | 1,971(4) Å |
|                         | M_9 (O) | 2,002(2) Å    |                         | M_10 (O) | 2,146(4) Å |
|                         |         |               |                         | OH1 (O)  | 1,92(2) Å  |
|                         |         |               |                         | OH2 (O)  | 2,19(2) Å  |
| Fe1                     | Fe1     | 3,339(1) Å    | Fe1                     | Fe2      | 3,411(1) Å |
| Fe2                     | Fe2     | 3,339(1) Å    | Fe1                     | Fe2      | 3,761(1) Å |
| Fe1 – OH1 – Fe1         |         | 105,01°       | Fe1 – OH2 – Fe2         |          | 118,35°    |
| Fe1 – OH2 – Fe1         |         | 99,41°        | Fe2 – M_2 (O) – Fe2     |          | 99,89°     |

Tableau 1.21. Distances interatomiques et angles dans le sous-réseau inorganique de  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$ 

| <b>Mn1O<sub>6</sub></b> |         |               | <b>Mn2O<sub>6</sub></b> |          |            |
|-------------------------|---------|---------------|-------------------------|----------|------------|
| Mn1                     | M_3 (O) | 2,146(3) Å    | Mn2                     | M_2 (O)  | 2,142(8) Å |
|                         | OH1 (O) | 2 × 2,22(1) Å |                         | M_10 (O) | 2,164(8) Å |
|                         | OH2 (O) | 2 × 2,25(1) Å |                         | M_2 (O)  | 2,435(7) Å |
|                         | M_9 (O) | 2,175(2) Å    |                         | M_10 (O) | 2,164(8) Å |
|                         |         |               |                         | OH1 (O)  | 2,00(2) Å  |
|                         |         |               |                         | OH2 (O)  | 2,25(2) Å  |
| Mn1                     | Mn1     | 3,393(1) Å    | Mn1                     | Mn2      | 3,373(1) Å |
| Mn2                     | Mn2     | 3,393(1) Å    | Mn1                     | Mn2      | 3,65(1) Å  |
| Mn1 – OH1 – Mn1         |         | 99,57°        | Mn1 – OH2 – Mn2         |          | 112,03°    |
| Mn1 – OH2 – Mn1         |         | 97,88°        | Mn2 – M_2 (O) – Mn2     |          | 92,3°      |

#### 1.5.4.6 Spectroscopie vibrationnelle

Les spectres FT-IR des deux composés sont identiques. La Figure 1.54 présente celui du composé au fer, on peut relever certaines bandes caractéristiques : *i*) une bande fine et intense à 3598  $\text{cm}^{-1}$  (3612  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas du manganèse) attribuée aux vibrations d'élongation de liaisons O – H non impliquées dans la formation de liaisons hydrogènes (groupement hydroxyde), *ii*) une bande à 1519  $\text{cm}^{-1}$  assignée à la vibration antisymétrique d'élongation des liaisons C – O de la fonction carboxylate ( $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ ) et la bande d'élongation

symétrique correspondante ( $\nu_s\text{COO}$ ) à  $1374\text{ cm}^{-1}$  ( $1366\text{ cm}^{-1}$  pour le composé au manganèse). Le faible écart entre les modes de vibration  $\nu_{as}\text{COO}$  et  $\nu_s\text{COO}$  ( $\Delta\nu_{as-s} = 145\text{ cm}^{-1}$  pour le fer et  $153\text{ cm}^{-1}$  pour le manganèse) est à nouveau en accord avec le caractère pontant des fonctions carboxylates dans cette structure cristallographique. Notons enfin que le signal très élargi enregistré autour de  $3300\text{ cm}^{-1}$  occulte les signaux de vibration des liaisons C – H du cycle aromatique. Cette bande large invite de nouveau à penser que des molécules d'eau peuvent être présentes dans ce matériau. Le caractère très dispersé de ces fréquences de vibration enregistrées autour de  $3300\text{ cm}^{-1}$  n'exclue pas la présence de molécules d'eau non structurale dans ces composés.

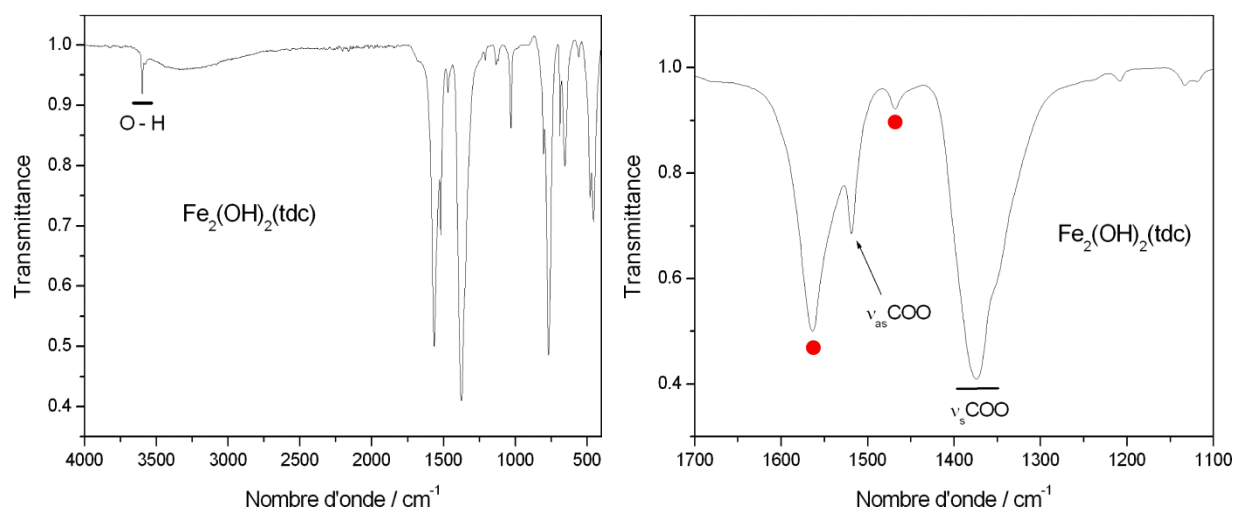


Figure 1.54. Spectre FTIR de  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{S})$ . Les points rouges correspondent aux bandes assignées aux vibrations ‘de respiration’ des cycles aromatiques.

## 1.5.5 Propriétés magnétiques

### 1.5.5.1 Composés $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$

Des mesures magnétiques macroscopiques ont été réalisées sur un échantillon du composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$  ainsi que pour un échantillon du composé isotype  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$ . Ce dernier contient à la fois de l'acide 4,4'-biphényldicarboxylique en quantité non négligeable et des impuretés magnétiques, ce qui exclut une analyse quantitative des données le concernant.

La Figure 1.55 présente les courbes de susceptibilité magnétique enregistrées entre 300 K et 2 K sous un champ statique de 0,1 T. Ces courbes montrent une faible augmentation de la susceptibilité à mesure que la température diminue puis une augmentation beaucoup plus

forte à basse température avec des points d'inflexion à 36,8 K (composé au manganèse) et 46,5 K (composé au fer). Après le passage de ce point d'inflexion, la susceptibilité magnétique tend vers un léger plateau puis présente l'amorce d'une seconde transition à très basse température. Notons que le signal enregistré autour de 250 K pour ce second composé est lié à la présence d'une impureté magnétique.

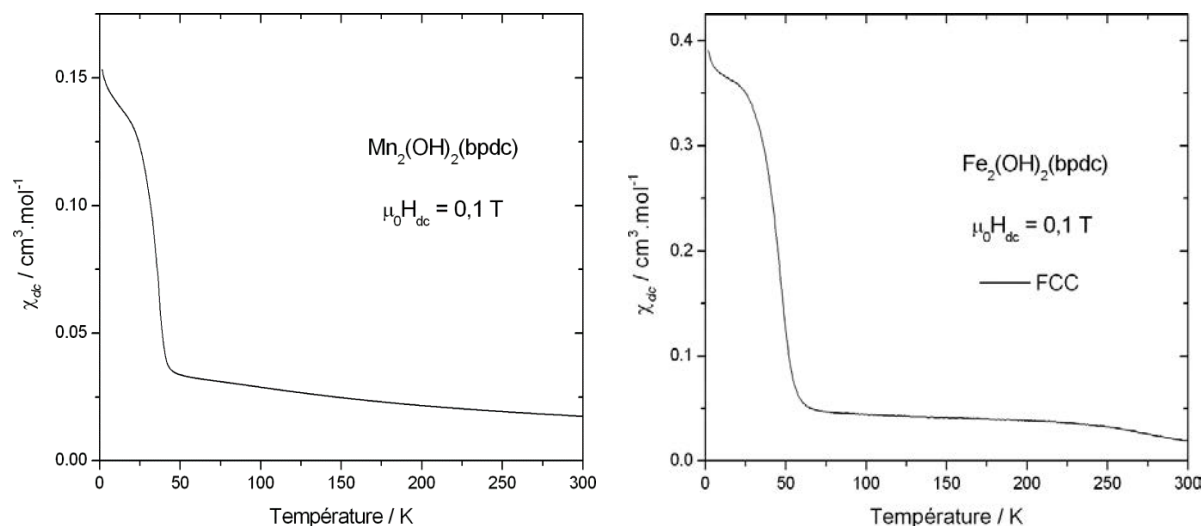
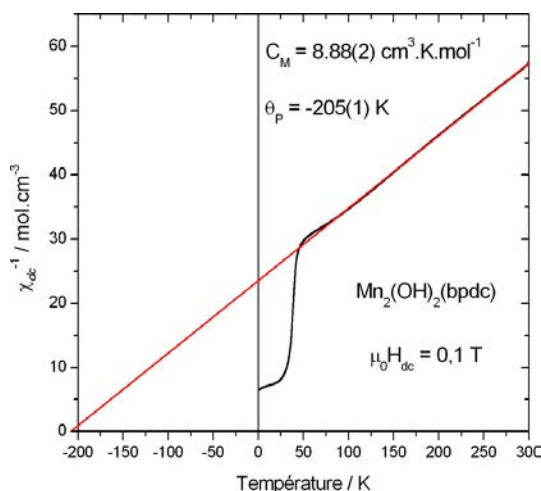
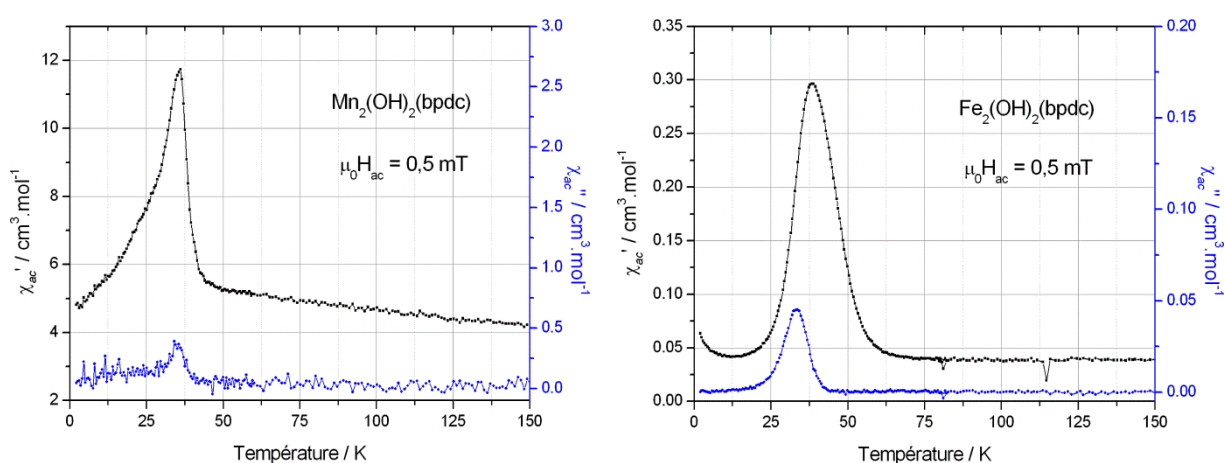


Figure 1.55. Courbes  $\chi_{dc}(T)$  des composés  $M_2(OH)_2(bpdC)$  avec  $M = Mn(II)$  et  $Fe(II)$ .

Le domaine paramagnétique du composé  $Mn_2(OH)_2(bpdC)$  est présenté sous la forme de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température sur la Figure 1.56. L'ajustement de cette courbe entre 80 et 300 K à la loi de Curie-Weiss (équation 1.1) donne une constante de Curie de  $4,44 \text{ cm}^3.K.Mn(II)\text{mol}^{-1}$  ( $8,88 \text{ cm}^3.K.\text{mol}^{-1}$ ), en bon accord avec la valeur attendue pour un ion libre  $S = 5/2$  ( $4,38 \text{ cm}^3.K.\text{mol}^{-1}$ ). La valeur forte et négative de la température de Weiss indique le caractère antiferromagnétique dominant des interactions d'échange du sous-réseau inorganique.

Les données de susceptibilité magnétique alternative pour les deux composés sont représentées Figure 1.57. On remarque dans les deux cas la présence d'un pic dans la composante en phase de l'aimantation, accompagné d'un signal dans la partie en opposition de phase à une température légèrement inférieure. Dans le cas du manganèse le pic est à 36,1 K en  $\chi_{ac}'$  et à 34,8 K en  $\chi_{ac}''$ . Pour le composé au fer les signaux sont plus larges et centrés autour de 38,5 K en  $\chi_{ac}'$  et 33,4 K en  $\chi_{ac}''$ .

La présence de signaux dans la partie imaginaire de la susceptibilité alternative indique l'existence d'une composante ferromagnétique. Dans le cas du composé au fer le pic en  $\chi_{ac}''$  intervient à une température nettement plus basse comparée à la composante en  $\chi_{ac}'$ , comme dans l'hydroxy-téréphtalate de cobalt.

Figure 1.56. Courbe  $\chi_{dc}^{-1}$  vs. T du composé  $Mn_2(OH)_2(bpdC)$ .Figure 1.57. Courbes  $\chi_{ac}(T)$  pour les composés  $M_2(OH)_2(bpdC)$  avec  $M = Mn(II)$  et  $Fe(II)$ .

La stabilisation d'un état magnétique non compensé est confirmée par la mesure des cycles d'aimantation isothermes dans le domaine ordonné de ces deux composés (Figure 1.58). Ces dernières mesures montrent l'ouverture de cycles hystérétiques. Les aimantations rémanentes de l'ordre de  $0,05 \mu_B \cdot mol^{-1}$  excluent une mise en ordre ferromagnétique, corroborant ainsi le caractère antiferromagnétique des interactions d'échange dans le domaine paramagnétique.

Les résultats présentés pour ces deux composés ne sont que très partiels et méritent d'être complétés. Compte tenu des nettes différences mises en évidence entre le magnétisme de ces composés et celui des composés à base de bdc impliquant les mêmes ions magnétogènes, il serait en effet très intéressant de mesurer le magnétisme de façon plus détaillée, avec de nouveaux échantillons synthétisés en chambre anaérobie. A partir des résultats obtenus ici, une comparaison détaillée des variations structurales existant entre les composés à base de bdc et de bpdC pourrait permettre une meilleure compréhension des différences de comportement magnétique.



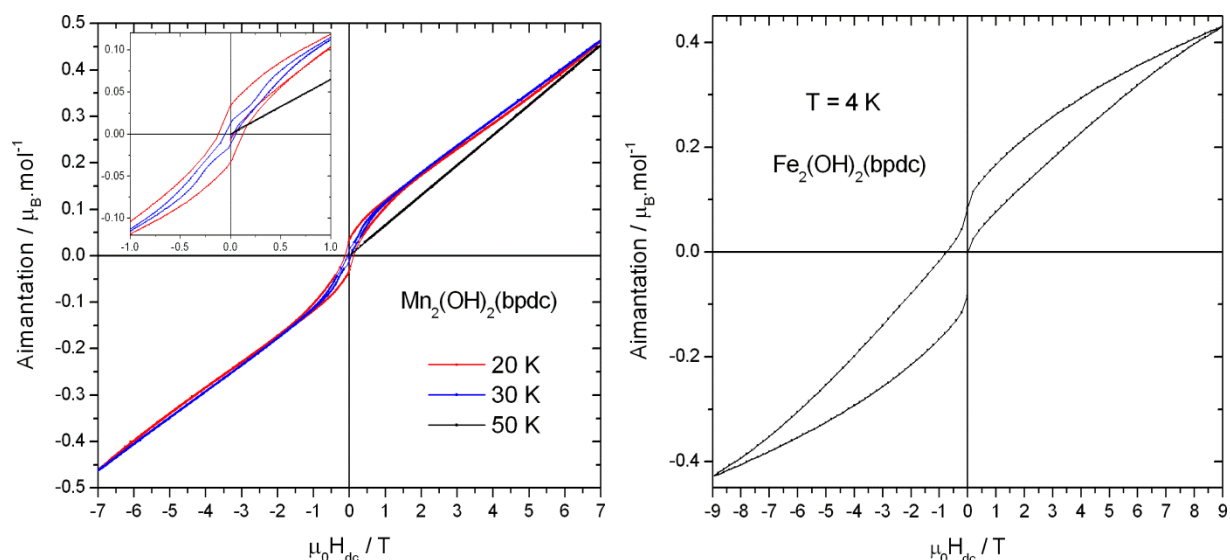


Figure 1.58. Cycles d'aimantation isothermes pour les composés  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpd})$  et  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bpd})$ .

Pour finir, notons que des résultats ont déjà été publiés pour le composé  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{bpd})$  [22]. Dans cette étude un diagramme de diffraction des rayons X est présenté et les auteurs considèrent, compte tenu des résultats de l'analyse thermogravimétrique, que la structure du composé est similaire à celle des hydroxy-téréphtalate, chose que nous avons pu vérifier avec plus de précision dans cette partie 1.5. Cet article présente également des mesures magnétiques montrant que le comportement macroscopique du matériau  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{bpd})$  est assez similaire à celui de  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ .

### 1.5.5.2 Composés $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$

Les échantillons utilisés pour l'étude de ces deux phases inédites contiennent des impuretés (oxydes) en très faible quantité, mais dont le magnétisme rend compliquée l'exploitation des mesures d'aimantation. Les propriétés magnétiques macroscopiques des hybrides  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  et  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  mériteront donc d'être étudiées à partir d'autres échantillons qu'il faudra synthétiser en conditions anaérobiques. Nous nous limiterons ici à présenter les résultats de la diffraction des neutrons pour l'étude de leur magnétisme.

Nous avons mesuré deux diagrammes de diffraction des neutrons pour chacun de ces composés, à 100 K et 2 K, puis nous avons évalué la contribution magnétique par différence entre ces deux jeux de données. La Figure 1.59 présente les enregistrements dans le domaine paramagnétique ainsi que leur affinement Rietveld. Le Tableau 1.22 donne les résultats de ces affinements. Tous les atomes d'hydrogène ont été géométriquement placés et permettent ainsi un bon affinement de ces données.

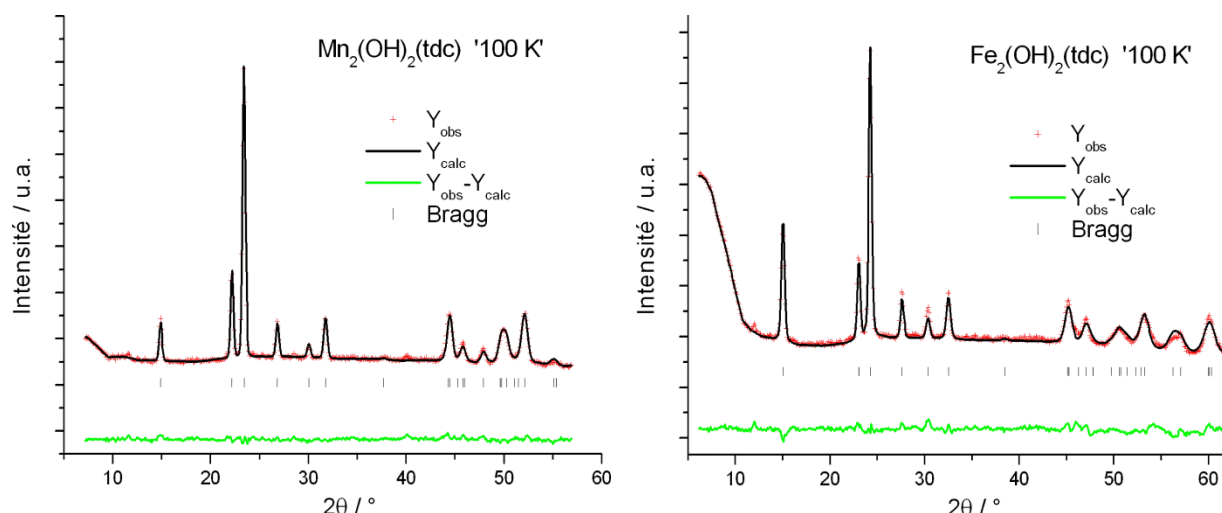


Figure 1.59. Affinement Rietveld de la diffraction des neutrons sur poudre dans le domaine paramagnétique des composés hybrides  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  et  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$ . Temps de comptage  $\approx 2$  h.

Tableau 1.22. Affinements Rietveld des données dans le domaine paramagnétique (D1B,  $\lambda = 2,52$  Å).

| Composé                | $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$ | $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$ |
|------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| Gamme $2\theta$ (°)    | 3 – 63                                 | 3 – 63                                 |
| a (Å)                  | 3,378(2)                               | 3,321(1)                               |
| b (Å)                  | 6,55(1)                                | 6,306(2)                               |
| c (Å)                  | 19,43(2)                               | 19,24(2)                               |
| $R_p/R_{wp}$           | 0,162/0,100                            | 0,199/0,136                            |
| $R_{\text{Bragg}}/R_F$ | 0,098/0,073                            | 0,101/0,075                            |

L'affinement des données magnétiques obtenues par différence est présenté sur la Figure 1.60 pour les deux composés. Cet affinement a été réalisé en appliquant le même modèle de deux sous-réseaux antiferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement, comme pour les hybrides de formule générale  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  traités au début de ce chapitre. Dans les deux cas, la diffusion magnétique des neutrons s'affine de façon très satisfaisante en considérant cet arrangement magnétique déjà largement commenté, et, en dirigeant les moments magnétiques le long de l'axe **a**. Les axes du repère 'magnétique' permettant de définir les moments par leurs coordonnées sphériques coïncident avec le repère cristallographique dans le cas du système orthorhombique. Les résultats des affinements sont présentés dans le Tableau 1.23 et sur la Figure 1.61 pour le composé ferreux.

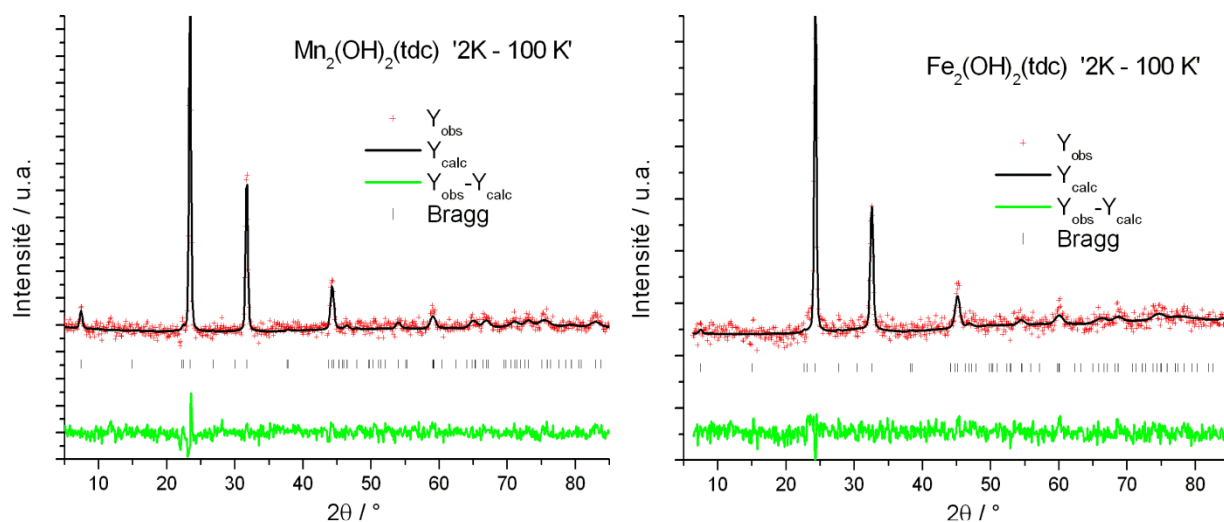


Figure 1.60. Affinement Rietveld de la diffusion magnétique des neutrons pour les composés hybrides  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  et  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$ . Différences entre des diagrammes comptés environ 2 heures chacun.

Tableau 1.23.  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  : affinement des paramètres magnétiques (D1B,  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ).

| Composé                                                                | Mn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (tdc) |             | Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (tdc) |             |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|-----------------------------------------|-------------|
| AFFINEMENT MAGNETIQUE (données 'différences')                          |                                         |             |                                         |             |
|                                                                        | M1                                      | M2          | M1                                      | M2          |
| R  (μ <sub>B</sub> )                                                   | 4,2(1)                                  | 3,5(1)      | 3,4(2)                                  | 3,1(2)      |
| φ (°)                                                                  | 0                                       |             | 0                                       |             |
| θ (°)                                                                  | 0                                       |             | 0                                       |             |
| m <sub>moyen</sub> (μ <sub>B</sub> .M(II) <sup>-1</sup> )              | 3,85                                    |             | 3,25                                    |             |
| RESULTATS (COMPOSANTES DE L'AIMANTATION)                               |                                         |             |                                         |             |
| m <sub>x</sub>  / m <sub>y</sub>  / m <sub>z</sub>   (μ <sub>B</sub> ) | 4,2 / 0 / 0                             | 3,5 / 0 / 0 | 3,4 / 0 / 0                             | 3,1 / 0 / 0 |
| R <sub>magn</sub>                                                      | 0,197                                   |             | 0,202                                   |             |

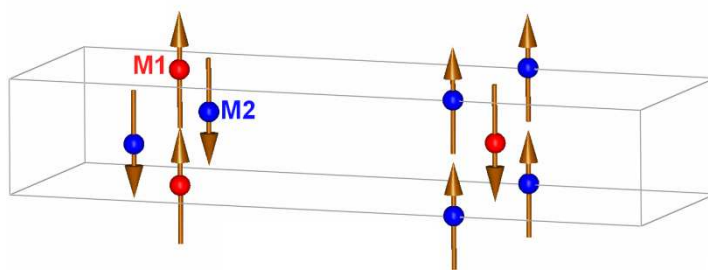


Figure 1.61. Arrangement magnétique dans les composés  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  : cas du composé au  $\text{Fe(II)}$ .

Il est intéressant de noter que cette structure magnétique est en accord avec l'analyse représentationnelle pour des atomes magnétiques en position 2a dans ces composés :

i) les opérateurs de symétrie  $g_i$  du groupe  $G_k$  (i.e. ceux de  $G = P\ m\ n\ 2_1$  lorsque  $\mathbf{k} = \vec{0}$ ) sont :

| $g_1$ : identité              | $\mathbf{x}$ | $\mathbf{y}$ | $\mathbf{z}$ |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| $g_2$ : axe $2_1$ (1/4, 0, z) | -x+1/2       | -y           | z+1/2        |
| $g_3$ : miroir $n$ (x, 0, z)  | x+1/2        | -y           | z+1/2        |
| $g_4$ : miroir $m$ (0, y, z)  | -x           | y            | z            |

ii) l'effet de ces 4 opérateurs sur les positions de Wickoff 2a des atomes magnétiques (ci-dessous à gauche l'exemple pour les 2 atomes générés à partir de M1) ainsi que leur effet sur les composantes de l'aimantation de ces atomes se lisent :

| $g_1$ | M1_1 | M1_2 | $g_1$ | $m_x$   | $m_y$   | $m_z$   |
|-------|------|------|-------|---------|---------|---------|
| $g_2$ | M1_2 | M1_1 | $g_2$ | - $m_x$ | - $m_y$ | $m_z$   |
| $g_3$ | M1_2 | M1_1 | $g_3$ | - $m_x$ | $m_y$   | - $m_z$ |
| $g_4$ | M1_1 | M1_2 | $g_4$ | $m_x$   | - $m_y$ | - $m_z$ |

iii) les 4 représentations  $\Gamma^i$  (associées aux 4 opérateurs  $g_i$ ) parmi lesquelles seule  $\Gamma^1$  a une trace non nulle ( $\chi_1 = 12$ ), sa réduction en une somme de 4 représentations irréductibles  $\tau_i$  d'ordre 1 ( $\Gamma = \tau_1 \oplus 2\ \tau_2 \oplus 2\ \tau_3 \oplus 1\ \tau_4$ ), et l'interprétation de ces résultats en terme de vecteurs de base  $\psi_i$  associés aux 4 représentations irréductibles  $\tau_i$  (BasIreps) :

|      | $\tau_1$ |       |       | $\tau_2$ |       |       | $\tau_3$ |       |       | $\tau_4$ |       |       |
|------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
|      | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ |
| M1_1 | +        | 0     | 0     | 0        | +     | +     | 0        | +     | +     | +        | 0     | 0     |
| M1_2 | -        | 0     | 0     | 0        | -     | +     | 0        | +     | -     | +        | 0     | 0     |

De même pour les 2 positions associées au site M2.

La structure magnétique décrite pour les hybrides  $Mn_2(OH)_2(tdc)$  et  $Fe_2(OH)_2(tdc)$  correspond donc à la représentation irréductible  $\tau_1$ .

## 1.6 Conclusion et description topologique unificatrice

Ce premier chapitre a dans un premier volet permis d'étoffer l'étude des solutions solides d'hydroxy-téréphtalates. Nous avons à la fois étudié la distribution des cations métalliques à travers les sites M1 et M2 de la structure cristallographique, et approfondit la connaissance des propriétés magnétiques de ces trois séries de composés bimétalliques (Fe/Co, Co/Mn et Fe/Mn). L'étude de la distribution des cations métalliques nous a permis d'appliquer la diffraction résonante de contraste à des matériaux hybrides polymétalliques. L'étude des propriétés magnétiques s'est en particulier attachée à évaluer et à comprendre la modulation des propriétés magnétiques remarquables de l'hydroxy-téréphtalate de cobalt par sa substitution au fer ou au manganèse. D'autre part, nous avons pu apporter quelques compléments originaux et intéressants à l'étude par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  du composé  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ . L'étude de plusieurs préparations a permis d'avancer l'idée selon laquelle le désordre des molécules dicarboxylates dans ces composés de structure moyenne  $C2/m$  puisse induire un dédoublement des signaux Mössbauer, ceci de façon plus ou moins marquée selon que l'atome magnétique du site considéré porte ou non un moment magnétique orbital.

Dans une seconde partie nous nous sommes attachés à présenter les propriétés structurales et magnétiques de nouveaux composés basés sur d'autres ligands dicarboxylates, et dont la stoechiométrie et la structure correspondent à celles déjà largement décrites pour les composés  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ . Une structure a pu être résolue par diffraction des rayons X synchrotron sur poudre pour les composés  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$ ,  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  et  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$ . La première structure pouvait être anticipée en raison des caractéristiques très proches des ligands bdc et bpdc. La seconde est en revanche plus inattendue puisque basée sur un ligand dicarboxylate non linéaire impliquant des géométries de coordination plus déformées aux feuillets inorganiques. Le chapitre 2 donnera une illustration de la faible stabilité de cette structure. Les propriétés magnétiques de ces 4 nouveaux composés ( $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$  et  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  avec  $\text{M} = \text{Mn}$  ou  $\text{Fe}$ ) n'ont pu être que brièvement abordées. D'autres mesures sur des échantillons exempts d'impuretés seront nécessaires à une compréhension plus détaillée de ces systèmes.

Enfin, nous pouvons noter, pour conclure, que l'ensemble des matériaux dont la structure a pu être rappelée ou présentée dans ce chapitre peut être décrit de façon simplifiée par le même réseau topologique. Nous avons choisi 4 nœuds pour décrire le réseau topologique de nos composés  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{dicarboxylate})$  : *i*) un nœud 6-connecté pour l'atome métallique M1,

ii) un nœud 6-connecté pour l'atome métallique M2, iii) un nœud 3-connecté pour l'oxygène du groupement  $\mu_3\text{-OH}^-$ , et iv) un nœud 4-connecté pour l'atome de carbone de la fonction carboxylate du ligand. Le réseau topologique (Figure 1.62) est donc un réseau 3,4,6,6-connecté de stœchiométrie  $(3\text{-c})_2(4\text{-c})_2(6\text{-c})(6\text{-c})$ . Les deux nœuds désignant les atomes métalliques sont décrits par le symbole ponctuel  $4^6.6^6.8^3$ , le nœud  $\mu_3\text{-OH}^-$  par le symbole  $4^3$  et le nœud 'carboxylate' par le symbole  $4^3.6^2.8$ . Le symbole de Schläfli du réseau complet est donc  $(4^3.6^2.8)(4^3)(4^6.6^6.8^3)$ .

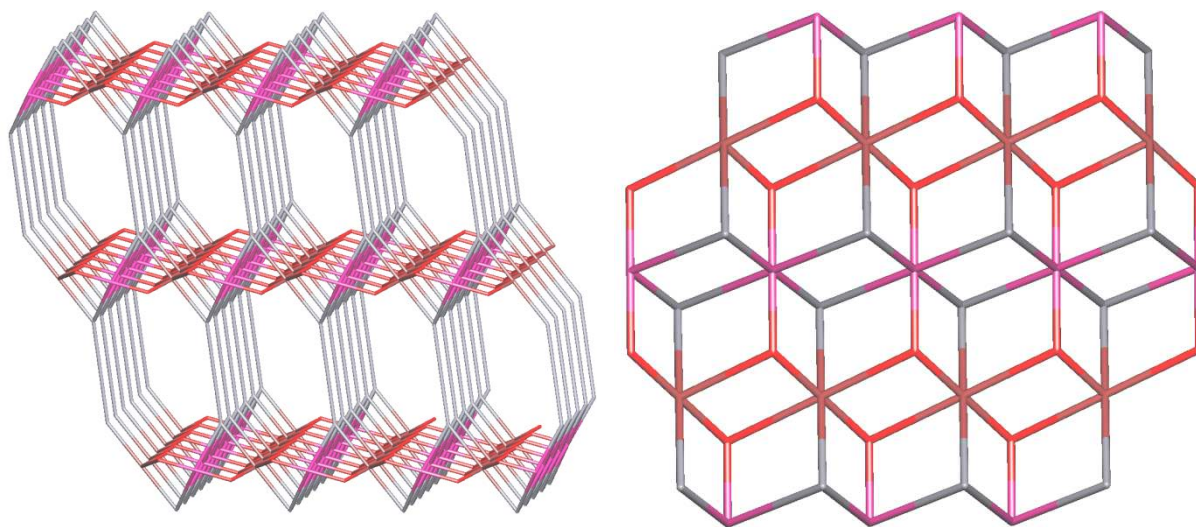


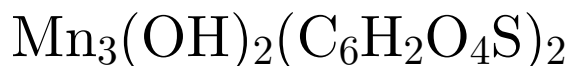
Figure 1.62. Description topologique des composés de formule générale  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{dicarboxylate})$  : vue générale du réseau (gauche) et vue détaillée d'un plan inorganique vu du dessus (droite). Les nœuds ont les attributions suivantes : gris = fonction carboxylate ; rouge = groupement hydroxyde ; brun = site métallique M1 ; violet = site métallique M2.

Notons que le désordre des molécules dicarboxylates présent pour les composés  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{dicarboxylate})$  de groupe d'espace  $C 2/m$  et  $P m n 2_1$  n'influe en rien cette description topologique.

## Références

- [1] Anne Carton, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, **2006**.
- [2] Adel Mesbah, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, **2008**.
- [3] Huang, Z. L.; Drillon, M.; Masciocchi, N.; Sironi, A.; Zhao, J. T.; Rabu, P.; Panissod, P. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2805–2812.
- [4] Abdelouhab, S.; François, M.; Elkaïm, E.; Rabu, P. *Sol. State Sci.* **2005**, *7*, 227–232.
- [5] Carton, A.; Mesbah, A.; François, M.; Rabu, P. *Z. Kristallogr.* (Suppl. 26) **2007**, 581–586.
- [6] Carton, A.; Mesbah, A.; Mazet, T.; Porcher, F.; François, M. *Sol. State Sci.* **2007**, *9*, 465–471.
- [7] Carton, A.; Mesbah, A.; Aranda, L.; Rabu, P.; François, M. *Sol. State Sci.* **2009**, *11*, 818–823.
- [8] Mesbah, A.; Sibille, R.; Mazet, T.; Malaman, B.; Lebègue, S.; François, M. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9386–9381.
- [9] Sibille, R.; Mesbah, A.; Mazet, T.; Malaman, B.; Capelli S.; François, M. *J. Solid State. Chem.* **2012**, *186*, 134–141.
- [10] Suzuki, F.; Shibata, N.; Ishii, C. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1994**, *63*, 1539.
- [11] Souletie, J.; Rabu, P.; Drillon, M. dans *Magnetism: Molecules to Materials, V*; Editeurs : Miller, J. S.; Drillon, M.; Wiley-VCH: Weinheim, **2005**; p 347–377.
- [12] Bauer, E. M.; Bellitto, C.; Righini, G.; Colapietro, M.; Portalone, G.; Drillon, M.; Rabu, P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10945–10952.
- [13] Feyerherm, R.; Loose, A.; Rabu, P.; Drillon, M. *Sol. State Sci.* **2003**, *5*, 321–326.
- [14] Mesbah, A.; Malaman, B.; Mazet, T.; Sibille, R.; François, M. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1326–1331.
- [15] [http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS\\_form.html](http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS_form.html)
- [16] <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgrp/> LMGP-Suite : Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, by Jean laugier and Bernard Bochu, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46. 38042 Saint Martin d'Hères, France.
- [17] Brennan, S.; Cowan, P. L. *Rev. Sci. Instrum.*, **1992**, *63*, 850.
- [18] Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A: cryst. Phys., Theor. Gen. Crystallogr.*, **1976**, *32*, 751–767.
- [19] Mydosh, J. A. *Spin Glasses: An experimental Introduction*; Taylor & Francis: London, **1993**.
- [20] Pecharsky, V. K.; Gschneidner, K. A. Jr. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 565–575.
- [21] Rauch, A.; Waschkowski, W. dans *Neutron data booklet, Second edition*; Editeurs : Dianoux, A. J.; Lander, G.; OCP Science, **2003**; p 1.1-1–1.1-16.
- [22] Kurmoo, M.; Kumagai, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *376*, 555–565.

## Chapitre 2 : Le composé pseudo-lamellaire



Nous avons vu au chapitre précédent que la phase  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$  est obtenue par une addition lente des réactifs à pH 9 suivie d’une étape de mûrissement à température ambiante. Dans ce chapitre 2, nous présentons l’étude du solide hybride de formule  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$  obtenu par chauffage hydrothermal de la suspension de la phase ‘basse température’ susnommée. La structure inédite de  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$  est formée de rubans infinis (sous-réseau inorganique 1D). Nous verrons cependant que, de part la connexion de ces rubans entre eux via les fonctions carboxylates de la molécule de thiophènedicarboxylate, le caractère unidimensionnel du sous-réseau inorganique est en réalité peu marqué. Les ‘pseudo-plans’ ainsi définis sont le siège du magnétisme qui sera décrit et comparé à celui d’autres composés lamellaires à base d’ions  $\text{Mn(II)}$ .

### 2.1 Notes d’introduction sur les composés thiophéniques

Nous avons déjà évoqué, lors de l’introduction générale, la place majeure occupée par les ligands dicarboxylates dans la chimie des solides hybrides. Parmi ces molécules, celles à base d’un ou plusieurs cycles thiophéniques ont une place particulière et ont suscité un engouement particulier pour deux raisons principales.

La première raison est géométrique et structurale. Considérons par exemple le ligand dicarboxylate le plus commun basé sur le cycle thiophène, l’acide 2,5-thiophènedicarboxylique (tdc) déjà rencontré au chapitre précédent. Ce dernier est un ligand dicarboxylate dit ‘non-linéaire’, contrairement à l’acide 1,4-benzènedicarboxylate (bdc) par exemple. Cette dénomination fait référence au fait que les deux fonctions carboxyliques sont orientées selon



deux directions faisant un angle d'environ  $143^\circ$  (et non  $180^\circ$ ), d'où l'appellation 'ligand en forme de V' (*'V-shaped ligand'*).

La géométrie de cette molécule ainsi que sa rigidité font d'elle un ligand de choix pouvant conduire à des arrangements structuraux d'une grande variété [1,2] et différents de ceux obtenus avec un ligand linéaire comme la molécule bdc. Dans ce chapitre, nous tenterons de discuter le lien entre ces considérations géométriques et la structure particulière du composé  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$ .

Bien qu'éloignée de l'étude développée ici, il est bon de mentionner une seconde raison à la large diffusion des composés thiophéniques. L'aromaticité des mono-, oligo- et poly-thiophènes leur confère des propriétés électroniques particulières dont nous pouvons citer deux conséquences importantes. Premièrement, ces molécules ont des propriétés optiques remarquables liées à leur capacité à absorber des photons à différentes énergies selon le nombre de cycles thiophène conjugués et selon leur fonctionnalisation chimique. Cette première propriété a notamment été utilisée dans différents types de matériaux hybrides au sens large (polymères [3], complexes [4-7], solides hybrides [1,2,8,9]) afin d'améliorer le rendement quantique de fluorescence de cations de métaux de transition 4f grâce à la capacité des composés thiophéniques à transférer efficacement l'énergie de leurs états excités  $\pi, \pi^*$  à ces cations. Deuxièmement, les oligomères et polymères à base de cycles thiophéniques ont la capacité de conduire des courants électroniques lorsqu'ils sont oxydés et stabilisent un radical cation polaronique. Ils sont ainsi devenus des constituants majeurs dans les domaines de l'électronique organique et de l'électronique moléculaire. Une démarche récente visant à utiliser des oligothiophènes dicarboxylates comme connecteur entre des molécules aimants (*Single Molecule Magnets*) à été menée de manière à combiner des propriétés magnétiques et conductrices [10].

Pour finir, nous pouvons citer les travaux menés par le groupe de Rabu concernant le greffage covalent de molécules thiophéniques monocarboxylates [11] et dicarboxylates [12] entre des feuillets d'hydroxyde de métaux de transition préformés (échange anionique). Ces mêmes auteurs sont également à l'origine de deux solides hybrides basés sur le ligand tdc :  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$  [13] et  $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  [14] dont la structure a été résolue *ab-initio* par diffraction des rayons X synchrotron sur poudre.

## 2.2 Synthèse

### 2.2.1 Descriptif expérimental

Le composé  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$  est obtenu par une coprécipitation lente à température ambiante (synthèse du composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$ ) suivie d'une étape de chauffage en conditions hydrothermales à  $150^\circ\text{C}$ . L'acide 2,5-thiophènedicarboxylique ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{S}$ , Aldrich, 3 mmol = 0,52 g) est dissous dans 10 mL d'eau grâce à une réaction avec une base forte (NaOH). Le pH de cette solution de départ est ajusté à 9,0. Ce milieu réactionnel est ensuite placé dans un réacteur en plastique de 50 mL équipé d'un 'tube plongeur' permettant la désaération du milieu par un bullage d'argon pendant toute la synthèse. Ce réacteur hermétique est également équipé de deux injecteurs et d'une électrode de pH (c.f. paragraphe I.1.1). Après une désaération d'une dizaine de minutes, l'addition combinée des réactifs débute : *i*) une solution de chlorure de manganèse(II) ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 2,5 mmol = 0,50 g, dans 10 mL d'eau) est injectée à vitesse constante, et *ii*) une solution de soude (0,5 M) est injectée à vitesse variable. La consigne de pH est fixée à 9,0 et l'addition lente, à l'aide des pompes péristaltiques, se fait en 1 heure. La variation de pH dans de telles conditions est très faible ( $\pm 0,05$  unités pH). Au cours de cette première étape, un solide de couleur jaune se forme ( $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$ ). A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est agité pendant quelques minutes supplémentaires de manière à s'assurer de la stabilité du pH, puis est aspiré sous argon grâce à une seringue de 50 ml connectée au 'tube plongeur'. La totalité de cette seringue est ainsi remplie avec le milieu réactionnel et de l'argon, puis vidée dans un réacteur hydrothermal immédiatement fermé et placé dans une étuve à  $150^\circ\text{C}$  pendant 3 jours. Le réacteur est ensuite naturellement refroidit à l'air libre, puis ouvert de manière à récupérer le solide jaune. Ce dernier est lavé puis centrifugé plusieurs fois avec un mélange eau – éthanol (1:1) et enfin séché à l'air libre.

### 2.2.2 Commentaires

Le composé  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$  (c.f. Chapitre 1) a été le premier découvert suite à de nombreux essais de synthèse réalisés grâce au montage utilisant les pompes péristaltiques. Ce composé a ensuite suscité un intérêt pour la synthèse d'autres solides hybrides obtenus en milieu basique à partir de ce même dicarboxylate et d'autres cations de métaux de transition 3d. Le composé au  $\text{Mn(II)}$  de stoechiométrie différente décrit dans ce chapitre a ainsi été

découvert, puisque obtenu par une synthèse similaire à celle de  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$ . Etant donné les structures différentes mais fortement liées des composés  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$  et  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$  (voir plus loin) nous avons cherché à vérifier l'existence éventuelle du composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$ . Nos premiers essais dans ce sens se sont orientés vers des synthèses à  $T > 150^\circ\text{C}$  en raison de la plus forte condensation du sous-réseau inorganique de  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$  comparé à celui de  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$ . Il s'est avéré que la phase  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$  est en fait stabilisée à température ambiante. Nous reviendrons plus en détail sur la transformation de  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$  en  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$  à la fin de ce chapitre.

### 2.2.3 Caractérisations préliminaires

La Figure 2.1 présente une photographie en microscopie optique de la poudre obtenue après l'étape de traitement hydrothermal. Cette couleur jaune est habituelle pour les composés des ions  $\text{Mn(II)}$  en coordination octaédrique, e.g. les composés  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bdc}/\text{tdc})$ . L'étude structurale présentée au paragraphe 2.3 a été faite grâce à cette poudre. Lors du chauffage sous air du composé considéré, une perte de masse en une seule étape est observée entre 350 et  $425^\circ\text{C}$ , indiquant l'absence de molécules d'eau dans la formule du composé (Figure 2.2). En considérant la formule chimique finale du composé, la perte de masse totale expérimentale est en bon accord avec la valeur attendue pour la dégradation des molécules de 2,5-thiophenedicarboxylate (-57,0 % observé ; -56,1 % calculé pour  $1 \text{ Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2 \rightarrow 1.5 \text{ Mn}_2\text{O}_3$ ).



Figure 2.1. Poudre en microscopie optique

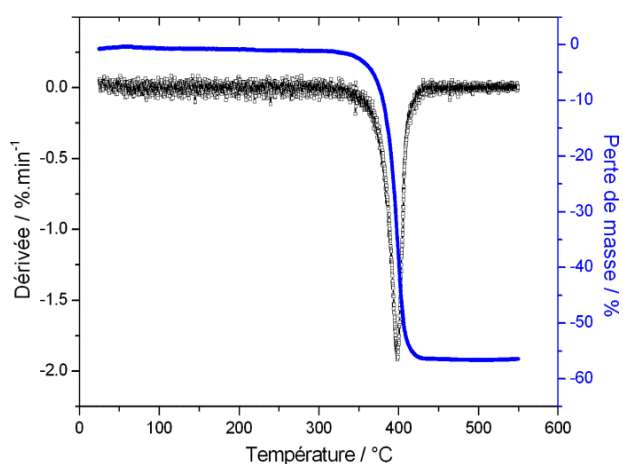


Figure 2.2. Analyse thermogravimétrique sous air

## 2.3 Structure cristallographique et description topologique

### 2.3.1 Résolution structurale

#### 2.3.1.1 Collecte des données

Deux jeux de données de diffraction des rayons X sur poudre ont été collectés à température ambiante et en transmission sur le même capillaire d'un échantillon ( $\phi = 0,8$  mm). Nous verrons par la suite l'utilité de ces deux jeux de données. La première collecte a été réalisée entre  $5$  et  $70^\circ 2\theta$  avec un pas de  $0,0097^\circ 2\theta$  sur un diffractomètre de laboratoire de type Bruker D8 ADVANCE équipé d'une anode au molybdène et d'un monochromateur ( $\lambda = 0,7093$  Å). La seconde collecte a été réalisée sur la ligne CRISTAL au synchrotron SOLEIL pendant 2 heures ( $\lambda = 0,77752$  Å). Les données ont été enregistrées entre  $4,4$  et  $50^\circ 2\theta$  avec un pas de  $0,002^\circ 2\theta$ . Pour cette dernière, la mesure de la transmission du capillaire rempli a permis de déterminer la valeur du coefficient d'absorption ( $\mu \times r = 0,345$ ).

#### 2.3.1.2 Indexation

L'indexation du diagramme de laboratoire a été réalisée à partir d'un jeu de 20 réflexions sélectionnées manuellement à l'aide de l'interface graphique Winplotr de Fullprof. Ce jeu de réflexions a été utilisé par la routine de recherche de maille par essai / erreur de TREOR90. Etant donnée l'extrême importance de cette première étape, il est important de comparer les résultats obtenus par différents algorithmes de recherche de maille. Ainsi, le même jeu de réflexions a été utilisé pour réaliser une recherche par dichotomie via le logiciel DICVOL04. Une solution commune a été trouvée dans le système monoclinique avec les paramètres de maille approximatifs suivants :  $\mathbf{a} = 3,4475$  Å,  $\mathbf{b} = 19,1368$  Å,  $\mathbf{c} = 11,0146$  Å et  $\beta = 97,455^\circ$ . Les groupes d'espace possibles ont été explorés en réalisant des décompositions de Le Bail successives (*'profil matching'* de Fullprof). Une analyse attentive des différents affinements ainsi obtenus (extinctions systématiques) permet de retenir le groupe d'espace  $P 2_1/c$ .

#### 2.3.1.3 Détermination du modèle

La recherche d'un modèle de départ a été réalisée par optimisation globale dans l'espace direct à l'aide du programme FOX (*parallel tempering algorithm*). Après divers essais concernant le contenu de la maille, une solution a été trouvée en considérant les diffuseurs suivants :

- deux octaèdres d'atomes d'oxygène centrés par des atomes de manganèse avec des distances Mn – O de 2,20 Å, tous deux d'orientation libre mais un est fixé en position spéciale  $2a$  (coordonnées atomiques 0, 0, 0 pour Mn)
- une molécule de tdc définie par sa matrice  $Z$  (c.f. paragraphe I.3.1.3) et dont l'orientation et la position sont libres

Notons que, malgré la mesure en capillaire, il s'est avéré indispensable d'inclure un paramètre d'orientation préférentielle libre au cours du processus d'optimisation globale (*modèle de March-Dollase*). Ceci ajoute deux paramètres libres supplémentaires, la 'fraction' d'orientation préférentielle ainsi que le coefficient de March définissant la forme des cristallites ( $> 1$  pour des aiguilles,  $< 1$  pour des plaquettes). La direction d'orientation préférentielle choisie est ici l'axe **b**.

Un modèle cohérent est ainsi rapidement obtenu grâce à ces méthodes dans l'espace direct. Etant donné le résultat de la mesure de thermogravimétrie présentée plus haut nous avons pu interpréter ce modèle en termes de contenu chimique comme suit : l'unité asymétrique correspond à deux atomes de Mn, une molécule de tdc et un ion hydroxide ( $Z = 2$ ); tous les atomes sont en position générale  $4e$  sauf un atome de Mn qui est en position spéciale  $2a$ . La validité du modèle semble confirmée par la qualité acceptable de l'affinement Rietveld de ces données de laboratoire (Figure 2.3). Des contraintes douces sur les distances (liaisons Mn – O, C – C, C – O, C – S) et sur certains angles (OMnO, CCC, CCS, SCC, CSC) ont été appliquées. Cet affinement inclus 52 paramètres dont 10 dépendent de l'intensité ( $R_{\text{Bragg}} = 0,116$  ;  $R_F = 0,198$ ).

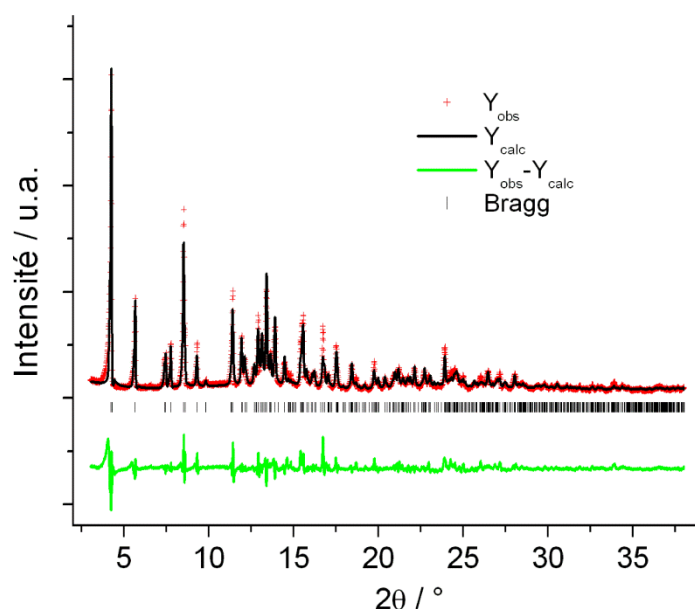


Figure 2.3. Affinement Rietveld des données de laboratoire ( $\lambda = 0,7093$  Å).

La qualité moyenne de l’affinement de ces données de laboratoire est notamment liée à la difficulté à modéliser les profils de raies en l’absence de la mesure d’un standard permettant de déterminer une fonction de résolution instrumentale. Cependant, il faut noter que l’intérêt de cette première mesure réside dans la largeur de raie instrumentale relativement importante (en comparaison avec la mesure synchrotron). En effet, celle-ci cache en partie les élargissements anisotropes – particulièrement marqués sur cet échantillon comme nous le verrons par la suite – et permet ainsi de travailler facilement avec le logiciel FOX. En d’autres termes, nous verrons plus loin que la très faible largeur instrumentale du diffractomètre de la ligne CRISTAL fait naturellement ressortir ces élargissements anisotropes, et que les profils de raies compliqués en résultant sont plus facilement modélisables en réalisant un affinement avec Fullprof.

#### 2.3.1.4 Affinement de la structure

Le modèle structural ainsi déterminé a ensuite été précisé grâce aux données synchrotron.

Un échantillon standard de NAC ( $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ ) a été enregistré préalablement à la mesure du produit afin de déterminer la fonction de résolution instrumentale (fichier IRF dans Fullprof). La définition de cette contribution instrumentale à l’élargissement des raies de Bragg permet d’utiliser la fonction pseudo-Voigt ‘Thomson-Cox-Hasting’ pour traiter l’élargissement dû à l’échantillon. L’ajustement de la maille cristallographique et la détermination des paramètres de profil de l’échantillon ont été réalisés avec Fullprof (décomposition de Le Bail) en libérant les 17 paramètres suivants : 4 paramètres de maille, le décalage de zéro, 2 paramètres d’asymétrie de profil pour les réflexions aux plus bas angles, un paramètre Lorentzien d’élargissement isotrope lié aux microcontraintes et 9 paramètres d’élargissement anisotrope liés aux tailles de particules (‘size model 15’ dans Fullprof pour la classe de Laue  $2/m$ ). Rappelons ici que, soit  $\beta_{\mathbf{h}}$  la contribution de taille à la largeur intégrale de la réflexion  $\mathbf{h}$ , la formule de Scherrer (2.1) peut inclure, de façon phénoménologique (2.2), une combinaison linéaire d’harmoniques sphériques  $y_{lmp}(\theta_{lmp} \phi_{lmp})$  dont les coefficients  $a_{lmp}$  sont les 9 derniers paramètres affinés.

$$\beta_{\mathbf{h}} = \frac{\lambda}{D_{\mathbf{h}} \cos \theta} \quad (2.1)$$

$$\beta_{\mathbf{h}} = \frac{\lambda}{\cos \theta} \sum_{lmp} a_{lmp} y_{lmp}(\theta_{lmp} \phi_{lmp}) \quad (2.2)$$

Dans un second temps, les 17 paramètres de maille et de profil de raies ont été fixés afin de procéder à l’affinement Rietveld de 58 paramètres dépendants de l’intensité : le facteur d’échelle, un facteur d’orientation préférentielle (facteur de March selon la direction  $\mathbf{b}$ ), les coordonnées atomiques des 13 atomes en position générale  $4e$  (hydrogènes exclus), les

paramètres d'agitation thermique anisotrope pour chacun des atomes de Mn et S, les paramètres d'agitation thermique isotrope pour les atomes de C et O de la molécule de tdc et pour l'atome d'oxygène du groupement hydroxyde. Enfin, les 17 paramètres indépendants de l'intensité ont été relâchés pour ainsi procéder à l'affinement final de ces données haute résolution (75 paramètres libres). Aucune contrainte n'a été appliquée, les trois atomes d'hydrogène ont été placés géométriquement puis fixés, et le bruit de fond a été défini par interpolation linéaire entre 13 points sélectionnés 'à la main'.

L'affinement converge de façon très satisfaisante vers les valeurs de facteurs de confiance indiquées dans le Tableau 2.1. Le diagramme Rietveld final est donné Figure 2.4 et les coordonnées atomiques affinées apparaissent dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.1. Paramètres cristallographiques et facteurs de l'affinement issus des données synchrotron

| Composé                                                   | $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$ |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| M ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )                      | 539,12                                                               |
| Système cristallin                                        | Monoclinique                                                         |
| Groupe d'espace (numéro)                                  | $P 2_1/c$ (14)                                                       |
| a ( $\text{\AA}$ )                                        | 3,4473(1)                                                            |
| b ( $\text{\AA}$ )                                        | 19,1287(1)                                                           |
| c ( $\text{\AA}$ )                                        | 11,0069(1)                                                           |
| $\beta$ ( $^\circ$ )                                      | 97,48(1)                                                             |
| V ( $\text{\AA}^3$ )                                      | 719,65(1)                                                            |
| Z                                                         | 2                                                                    |
| $\rho_{\text{calculé}}$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) | 2,49                                                                 |
| Longueur d'onde $\lambda$ ( $\text{\AA}$ )                | 0,77752                                                              |
| Gamme $2\theta$ ( $^\circ$ )                              | 4,4 – 50                                                             |
| Coefficient d'absorption ( $\mu\times r$ )                | 0,345                                                                |
| Nombre de réflexions                                      | 1137                                                                 |
| Nombre de paramètres de profil                            | 17                                                                   |
| Nombre de paramètres dépendants de l'intensité            | 58                                                                   |
| $R_p$ ( $R_{\text{wp}}$ )                                 | 0,0828 (0,1140)                                                      |
| $R_{\text{Bragg}}$                                        | 0,0430                                                               |
| $R_F$                                                     | 0,0405                                                               |

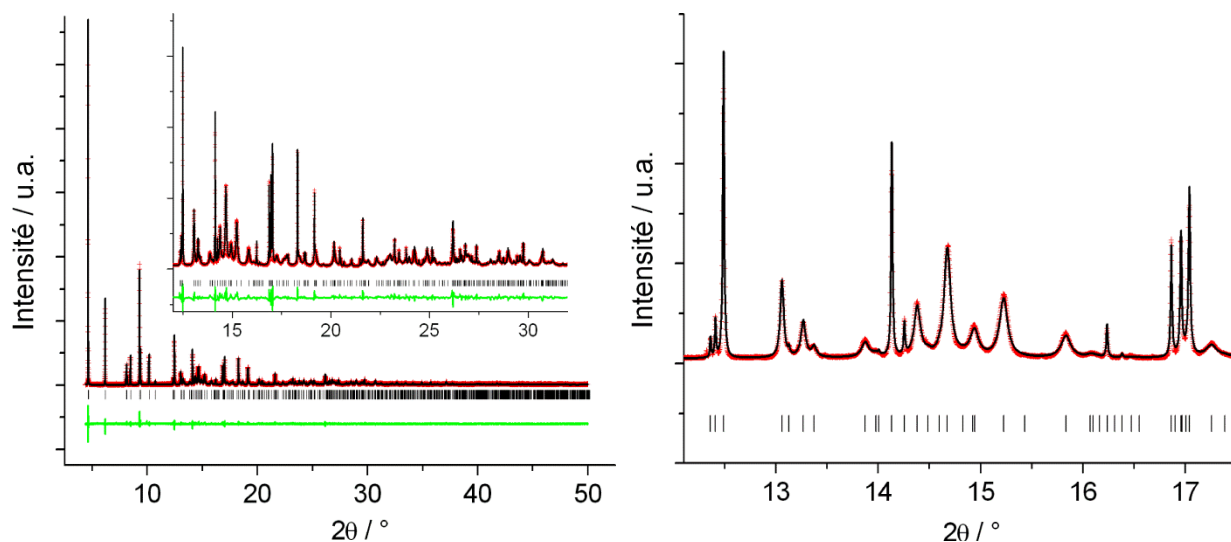


Figure 2.4. Affinement Rietveld des données synchrotron ( $\lambda = 0,77752 \text{ \AA}$ ). La figure de droite met en évidence les élargissements de raie anisotropes attribués à des effets de tailles de particules.

Tableau 2.2. Positions atomiques pour  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{S})_2$

| Atome                 | x             | y            | z            | $B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$ |
|-----------------------|---------------|--------------|--------------|---------------------------------|
| Mn1                   | 0,34190(59)   | 0,97427(5)   | 0,69923(10)  | 1,8849*                         |
| Mn2                   | 0             | 0            | 0            | 2,1735*                         |
| O2 (OH <sup>-</sup> ) | -0,11437(144) | 0,01292(21)  | -0,19602(34) | 0,914(65)                       |
| H3 (OH <sup>-</sup> ) | 0,88347       | 0,43638      | 0,29574      | -                               |
| O1                    | -0,48746(223) | -0,07681(20) | -0,01200(48) | 1,188(64)                       |
| O3                    | 0,36136(177)  | 0,87719(22)  | 0,79787(39)  | 1,188(64)                       |
| O4                    | -0,22430(194) | 0,93557(24)  | 0,58198(38)  | 1,188(64)                       |
| O5                    | 0,32052(181)  | 1,07784(21)  | 0,62618(36)  | 1,188(64)                       |
| S1                    | 0,50914(88)   | 0,72910(9)   | 0,87896(19)  | 1,5598*                         |
| C1                    | 0,48893(298)  | 0,87004(35)  | 0,91031(59)  | 0,914(65)                       |
| C2                    | 0,56119(278)  | 0,80083(32)  | 0,96607(59)  | 0,914(65)                       |
| C3                    | 0,74124(260)  | 0,79012(31)  | 1,08528(55)  | 0,914(65)                       |
| C4                    | 0,80923(272)  | 0,71592(33)  | 1,10133(60)  | 0,914(65)                       |
| C5                    | 0,70511(252)  | 0,67660(30)  | 1,00009(65)  | 0,914(65)                       |
| C6                    | 0,72006(307)  | 0,60003(37)  | 0,98178(62)  | 0,914(65)                       |
| H1 (C3)               | 0,81100       | 0,81100      | 0,65700      | -                               |
| H2 (C4)               | 0,95900       | 0,81300      | 0,68700      | -                               |

\*  $B_{\text{équivalent}}$  calculé à partir des coefficients d'agitation thermique anisotrope



### 2.3.1.5 Forme des cristallites

Les coefficients des harmoniques sphériques  $a_{lmp}$  (c.f. équation (2.2)) permettant de modéliser les élargissements anisotropes liés aux dimensions des particules peuvent être utilisés par le programme Fullprof afin de calculer les tailles apparentes (domaines cohérents) le long de chaque direction cristallographique. Ce calcul permet de reconstruire la forme moyenne d'une particule, et ces résultats peuvent être visualisés grâce à l'interface graphique GFourier incluse dans Fullprof.

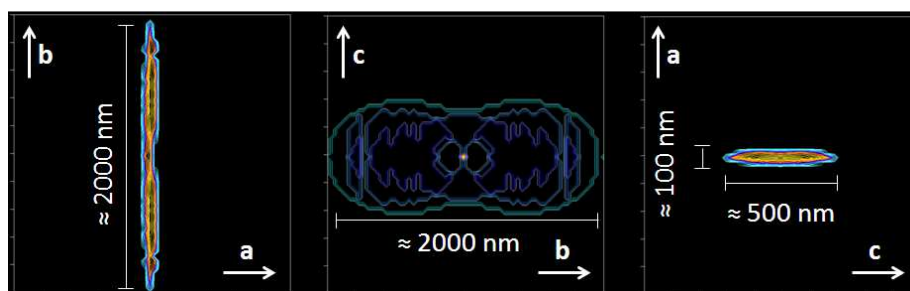


Figure 2.5. Forme moyenne des cristallites reconstruite à partir des tailles apparentes calculées grâce à l'affinement des coefficients des harmoniques sphériques incluses dans la formule de Scherrer. Les tailles indiquées correspondent aux tailles apparentes le long des 3 axes cristallographiques.

Il est important de noter que la forme ainsi reconstruite possède évidemment un sens moyen et que les tailles (domaines cohérents) calculées pour chaque direction cristallographique sont des ordres de grandeur et n'ont qu'une valeur relative car la mesure du standard NAC peut aussi apporter une contribution à l'élargissement des raies de Bragg.

## 2.3.2 Structure cristallographique

Rappelons que le solide hybride  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$  cristallise dans le groupe d'espace  $P 2_1/c$  et que l'unité asymétrique se compose de deux ions  $\text{Mn}(II)$  (Mn1 position générale  $4e$ ; Mn2 position spéciale  $2a$ ), d'un groupement hydroxide et d'une molécule tdc (Figure 2.6).

### 2.3.2.1 Sous-réseau inorganique

Le sous-réseau inorganique de ce matériau est formé de rubans unidimensionnels se développant le long de l'axe **a** de la structure cristallographique (Figure 2.6, droite et Figure 2.7). Les rubans sont formés de trois chaînes infinies d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  partageant des arêtes le long de **a** et des sommets de long de **c**. Les octaèdres de la chaîne centrale sont centrés sur le site Mn2, ceux des deux chaînes adjacentes sur le site Mn1. Pour le site Mn2, le plan

équatorial de l'octaèdre  $\text{Mn1O}_6$  est formé par quatre atomes d'oxygène provenant de quatre molécules tdc distinctes, et est 'tilté' d'un angle d'environ  $5^\circ$  par rapport au plan (a,b). Les deux atomes d'oxygène apicaux de cet octaèdre viennent tous les deux du groupement hydroxyde et sont à peu près orientés le long de l'axe **c** en partant de l'atome central. Chacun de ces groupements hydroxydes est partagé par deux octaèdres  $\text{Mn1O}_6$  d'une même chaîne adjacente. Il peut être désigné comme pontant entre trois atomes métalliques (notation  $\mu_3\text{-OH}$ ) et permettant ainsi de relier ensemble les chaînes d'un même ruban. Le plan équatorial de l'octaèdre  $\text{Mn1O}_6$ , formé par deux ions hydroxydes et deux atomes d'oxygène de deux molécules tdc distinctes, est quant à lui tilté d'un angle d'environ  $31^\circ$  par rapport au plan (a,c). Les deux atomes d'oxygène apicaux de ce second octaèdre proviennent des fonctions carboxylates des molécules de tdc. Notons que les angles de 'tilt' définis pour les deux octaèdres entre leur plan basal et un plan cristallographique sont conservés dans l'ensemble d'une couche (a,c), alors qu'ils sont inversés lorsqu'on passe d'une couche (a,c) à la suivante dans la direction [010]. Ce renversement de l'orientation des rubans d'une couche (a,c) à la suivante est, d'un point de vue cristallographique, le résultat de l'axe hélicoïdal  $2_1$ . Les distances interatomiques d'intérêt pour ce sous-réseau inorganique sont données dans le Tableau 2.3.

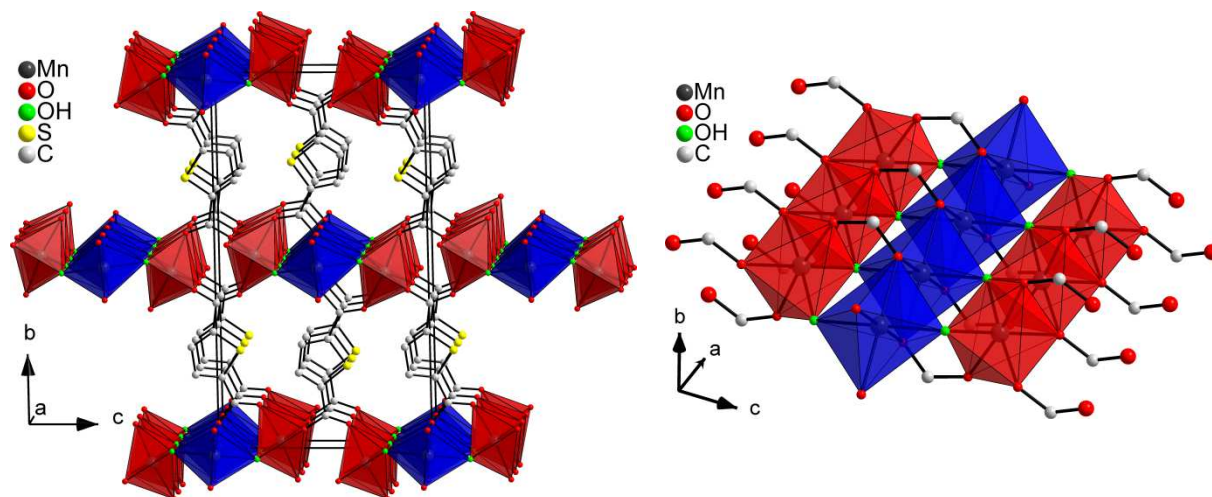


Figure 2.6. Vues en perspectives : vue générale de la structure du composé  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$  (gauche) et de son sous-réseau inorganique (droite). (ROUGE : Site Mn1 ; BLEU : Site Mn2).

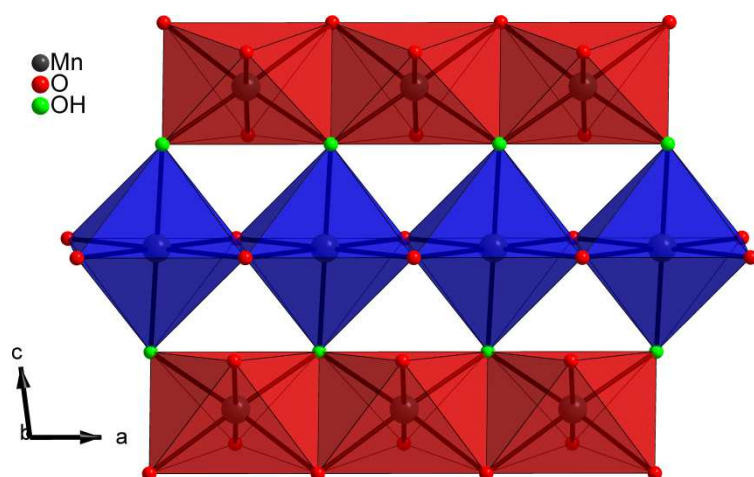


Figure 2.7. Projection le long de l'axe **b** : vue du dessus du sous-réseau inorganique.

(ROUGE : Site Mn1 ;  
BLEU : Site Mn2).

Tableau 2.3. Sélection de distances interatomiques dans le sous-réseau inorganique de  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$

| <b>Mn2O<sub>6</sub></b> |                       |            | <b>Mn1O<sub>6</sub></b> |                       |                       |
|-------------------------|-----------------------|------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Mn2                     | O4                    | 2,225(1) Å | Mn1                     | O1                    | $2 \times 2,222(1)$ Å |
|                         | O4                    | 2,317(1) Å |                         | O1                    | $2 \times 2,316(1)$ Å |
|                         | O3                    | 2,148(1) Å |                         | O2 (OH <sup>-</sup> ) | $2 \times 2,156(1)$ Å |
|                         | O5                    | 2,135(1) Å |                         |                       |                       |
|                         | O2 (OH <sup>-</sup> ) | 2,197(1) Å |                         |                       |                       |
|                         | O2 (OH <sup>-</sup> ) | 2,196(1) Å |                         |                       |                       |
| Mn2                     | Mn2                   | 3,433 Å    | Mn1                     | Mn2                   | 3,633(6) Å            |
| Mn1                     | Mn1                   | 3,433(8) Å | Mn1                     | Mn2                   | 3,785(5) Å            |

### 2.3.2.2 Ligand thiophènedicarboxylate et réseau métallo-organique

Les rubans inorganiques décrits jusqu'ici sont connectés entre eux grâce à la molécule 2,5-thiophènedicarboxylate (tdc). Les rubans adjacents selon la direction  $[001]$  sont liés entre eux de façon très proche via les fonctions carboxylates de la molécule tdc, donnant ainsi naissance à des pseudo-plans inorganiques (a,c) infinis. Cette même molécule tdc pontre également ces pseudo-plans inorganiques entre eux selon la troisième direction ( $[010]$ ), et ce afin de former le réseau métallo-organique déjà présenté sur la Figure 2.6. Notons que la molécule tdc n'est pas connectée de la même façon de chaque côté : elle relie une chaîne  $[\text{Mn1O}_6]_\infty$  à une chaîne  $[\text{Mn2O}_6]_\infty$  du même ruban (première fonction carboxylate) ou deux rubans d'un même pseudo-plan inorganique (deuxième fonction carboxylate).

En revanche, les fonctions carboxylates de la molécule tdc sont, du point de vue de leur mode de coordination, toutes deux connectées de la même façon : à deux ions métalliques pour un des atomes d'oxygène et à un seul ion métallique pour le second atome d'oxygène (mode de coordination  $(\kappa^1-\kappa^1-\mu_2)$ ). Ce mode de coordination pour la molécule tdc est ainsi dit symétrique, hexadentate (tdc lié à 6 ions) et hexa-pontant (la molécule est un pont entre 6 métaux, notation  $\mu_6$ ). Enfin, étant donné le caractère tri-pontant décrit précédemment pour le groupement hydroxyde, la formule complète de ce solide hybride est  $\text{Mn}_3[\mu_3\text{-OH}]_2[(\kappa^1-\kappa^1-\mu_2)-(\kappa^1-\kappa^1-\mu_2)-\mu_6\text{-C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S}]_2$ . Etant donné l'absence totale de contraintes dans l'affinement, il est intéressant de relever les paramètres géométriques obtenus pour la molécule de thiophène dicarboxylate hexadentate que nous venons de décrire (Figure 2.8). Ces valeurs sont cohérentes avec les longueurs de liaison attendues. Notons l'écart entre les longueurs de liaison C – O au sein d'une même fonction carboxylate, en accord avec la connexion des atomes d'oxygène à un seul où à deux cations (appauvrissement électronique plus fort de la liaison C – O dans ce dernier cas).

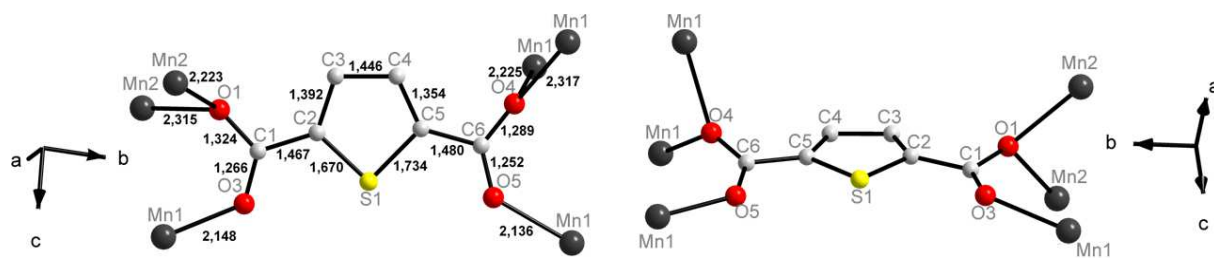


Figure 2.8. Géométrie de la molécule  $(\kappa^1-\kappa^1-\mu_2)-(\kappa^1-\kappa^1-\mu_2)-\mu_6$ -tdc et de ses connexions avec les ions  $\text{Mn(II)}$  (données résultant de l'affinement des données synchrotron sans aucune contrainte).

La coordination ainsi décrite pour cet hydroxy-dicarboxylate de  $\text{Mn(II)}$  a déjà été observée au Chapitre 1 dans toute la série de matériaux de formule générale  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{dicarboxylate aromatique})$ . Par conséquent, la molécule  $(\kappa^1-\kappa^1-\mu_2)-(\kappa^1-\kappa^1-\mu_2)-\mu_6\text{-C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S}$  a été rencontrée pour les deux composés  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$ . Comme nous avons initialement découvert la coordination  $(\kappa^1-\kappa^1-\mu_2)-(\kappa^1-\kappa^1-\mu_2)-\mu_6$  inédite de tdc dans le composé  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$  [15], nous détaillons ici, de façon plus précise, les différentes coordinations déjà décrites dans la littérature pour cette molécule. La Figure 2.9 résume tous les modes de coordination connus pour ce ligand ainsi que les références bibliographiques associées. La grande variété de modes de coordination connus peut à la fois être attribuée aux caractéristiques géométriques du ligand tdc (c.f. paragraphe 2.1) ainsi qu'à sa bonne solubilité dans divers solvants ayant permis de nombreux essais de synthèse. Parmi les travaux cités, certains se réfèrent à des solides hybrides [1,2,8,9,14-22] et d'autres à des complexes supramoléculaires [23-29].

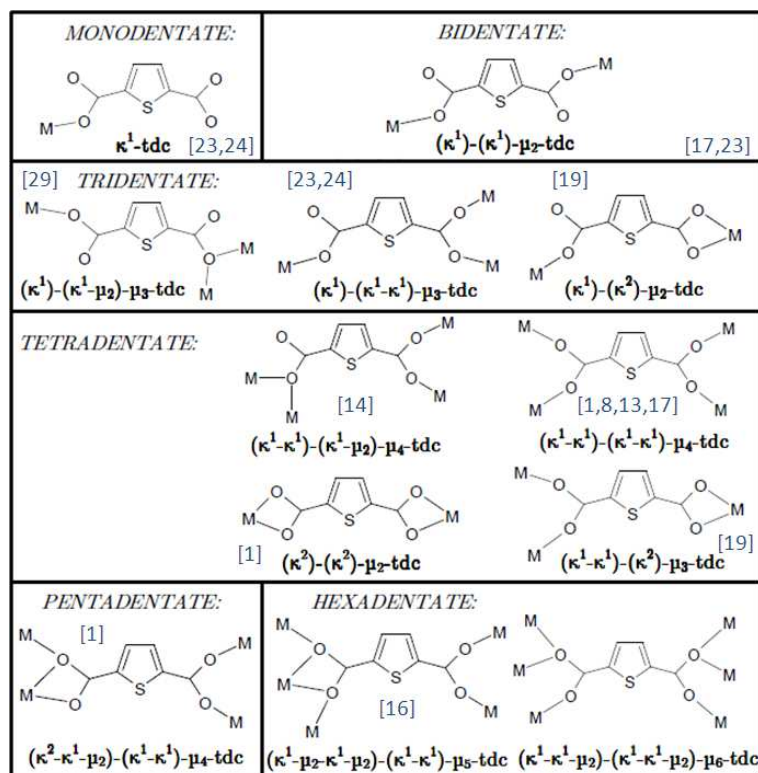


Figure 2.9. Modes de coordination connus pour la molécule 2,5-thiophènedicarboxylate.

### 2.3.2.3 Spectroscopie vibrationnelle

Le spectre FT-IR (Figure 2.10) présente les bandes caractéristiques attendues pour le composé considéré. On distingue nettement *i)* la bande d'élongation des liaisons C – H aromatiques du cycle thiophène à 3110 cm<sup>-1</sup>, *ii)* une bande fine et intense à 3588 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation d'une liaison O – H non impliquée dans la formation de liaisons hydrogènes (groupement hydroxide), *iii)* une bande à 1522 cm<sup>-1</sup> assignée à la vibration antisymétrique d'élongation des liaisons C – O de la fonction carboxylate ( $\nu_{as}COO$ ). Notons que dans le dicarboxylate de sodium 'Na<sub>2</sub>tdc' cette dernière bande est observée à 1560 cm<sup>-1</sup>. Ce composé peut servir de référence ici et présente la bande d'élongation symétrique correspondante à 1385 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_sCOO$ ). Cette vibration unique dans Na<sub>2</sub>tdc semble séparée en quatre bandes distinctes dans notre composé : 1331, 1342, 1358 et 1373 cm<sup>-1</sup>. Nous pouvons supposer que cette particularité est à relier au mode de coordination de la molécule de tdc. Rappelons que, bien que le mode de coordination soit symétrique pour ce dicarboxylate, il reste néanmoins que la molécule est connectée à deux chaînes d'un même ruban d'un côté et à deux rubans d'un même pseudo-plan de l'autre côté. Enfin, notons que le faible écart entre les modes de vibration  $\nu_{as}COO$  et  $\nu_sCOO$  ( $\Delta\nu_{as-s} = 156$  cm<sup>-1</sup>) est caractéristique de fonctions carboxylates pontantes, en accord avec la description structurale présentée plus haut.

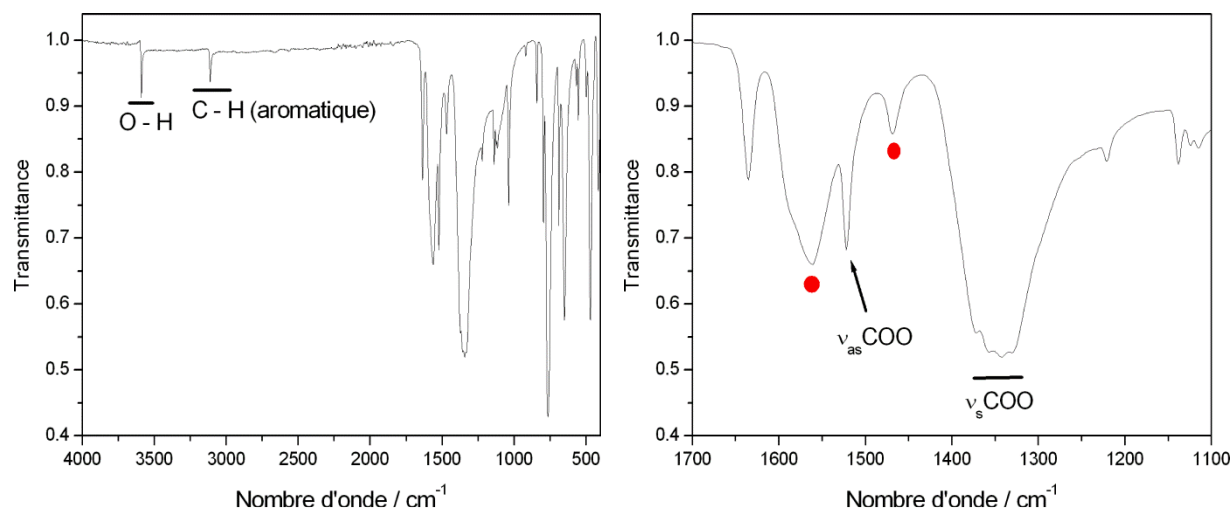


Figure 2.10. Spectre FTIR de  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$ . Les points rouges correspondent aux bandes assignées aux vibrations ‘de respiration’ du cycle plan thiophène.

### 2.3.3 Description topologique

La structure cristallographique du composé  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$  peut être simplifiée par une approche topologique en considérant 4 nœuds (Figure 2.11). Dans la description présentée ici les deux cations métalliques Mn1 et Mn2 constituent deux nœuds topologiques, tout comme les deux fonctions carboxylates – cristallographiquement indépendantes – de la molécule tdc.

La Figure 2.11 (milieu) présente une vue du dessus du sous-réseau 2D pseudo-inorganique formé par la connexion des rubans adjacents. Cette vue permet de repérer aisément les deux types de fonctions carboxylates : l’une permet la connexion des rubans entre eux, l’autre intervient uniquement ‘à l’intérieur’ des rubans.

La Figure 2.11 (droite) présente le réseau 1D formé par les nœuds inorganiques seuls, et permet de visualiser le réseau magnétique formé par les ions et les chemins de super-échange  $\text{M} - \text{O} - \text{M}$ .

Le réseau résultant de cette approche topologique à 4 nœuds est (3,4,7,10)-connecté avec la stœchiométrie  $(3\text{-c})_2(4\text{-c})_2(7\text{-c})_2(10\text{-c})$ .

Le symbole ponctuel de ce réseau est  $(3^{14}.4^{16}.5^{13}.6^2)(3^7.7^3)_2(3^5.4^5.5.6^4.7^5.8)_2(4.7^2)_2$ .



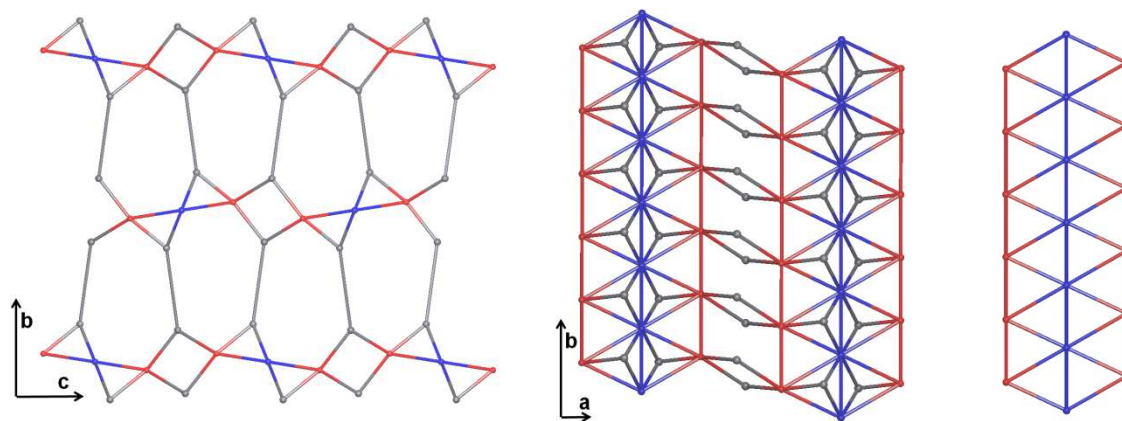


Figure 2.11. Représentation simplifiée du solide hybride  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$ . Gauche : réseau tridimensionnel topologique projeté suivant l'axe **a**. Milieu : vue suivant l'axe **b** des pseudo-plans inorganiques incluant les deux types de nœud organique (intra- et inter-ruban). Droite : vue suivant l'axe **b** d'un ruban inorganique (ROUGE : Site Mn1 ; BLEU : Site Mn2 ; GRIS : 'Nœuds organiques' correspondant aux deux fonctions carboxylates du ligand tdc).

## 2.4 Propriétés magnétiques

### 2.4.1 Courbes magnétothermiques

La dépendance thermique de la susceptibilité statique  $\chi_{\text{dc}}$  a été enregistrée sous un champ  $\mu_0 H_{\text{dc}}$  de 0,1 T dans la gamme de température [2 – 300 K] (Figure 2.12). L'évolution est caractéristique d'un comportement antiferromagnétique : à mesure que la température diminue  $\chi_{\text{dc}}$  augmente de façon continue, atteint un maximum à  $T_N = 17,7$  K, puis diminue jusqu'aux plus basses températures enregistrées. Le caractère antiferromagnétique de cette transition est confirmé par la mesure de l'évolution en température de la susceptibilité

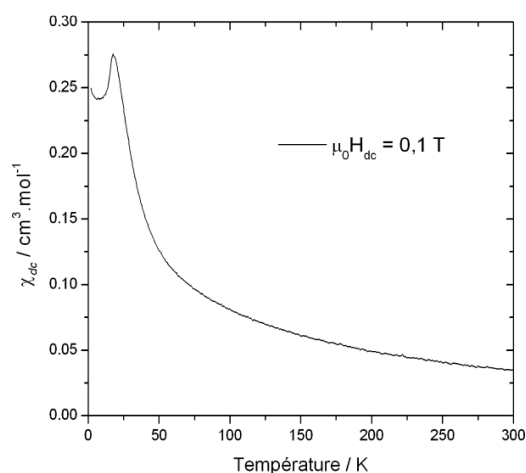


Figure 2.12. Evolution thermique de la susceptibilité magnétique statique  $\chi_{\text{dc}}$ .

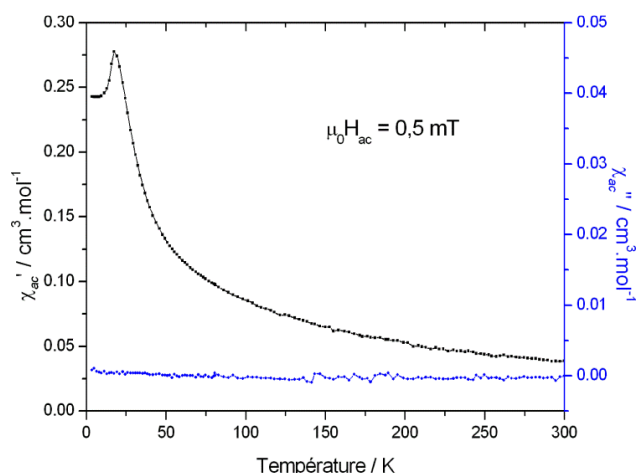


Figure 2.13. Evolution thermique de la susceptibilité magnétique dynamique  $\chi_{\text{ac}}$ .

alternative  $\chi_{ac}$ . Celle-ci présente un pic dans la partie réelle sans signal correspondant dans la partie imaginaire (Figure 2.13). Aucune dépendance en fréquence n'est observée.

Les données DC dans la gamme de température [60 – 300 K] obéissent à la loi de Curie-Weiss

$$\chi = C/(T - \theta_p) \quad (2.3)$$

et la régression linéaire présentée Figure 2.14 conduit à une constante de Curie  $C = 13,89 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (ou de façon équivalente  $C = 4,63 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Mn(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et à une température paramagnétique  $\theta_p = -68,2 \text{ K}$ . Cette température témoigne d'interactions antiferromagnétiques dominantes dans le domaine paramagnétique. La constante de Curie est quant à elle en bon accord avec la valeur théorique attendue pour un ion libre avec  $S = 5/2$  ( $C = 4,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Mn(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Le moment magnétique effectif correspondant est de  $6,08 \mu_B$  (valeur théorique :  $5,92 \mu_B$ ).

La Figure 2.15 représente l'évolution thermique du produit  $\chi_{dc}T$  entre 2 et 300 K. La valeur à température ambiante ( $12,95 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est proche de celle attendue pour trois ions  $\text{Mn(II)}$  libres ( $13,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Ces données expérimentales peuvent, sous cette forme, être ajustées de façon relativement correcte à une fonction exponentielle

$$\chi_{dc}T = C \times \exp(E/kT) \quad (2.3)$$

avec  $C = 14,96 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , la constante de Curie et  $E/k = -44,65 \text{ K}$ , la constante d'échange dans les plans magnétiques. Cette dernière a évidemment une valeur moyenne sur les nombreux chemins d'échange au sein du sous-réseau inorganique pseudo-2D. Une variation parfaitement exponentielle dans le domaine paramagnétique serait caractéristique d'un

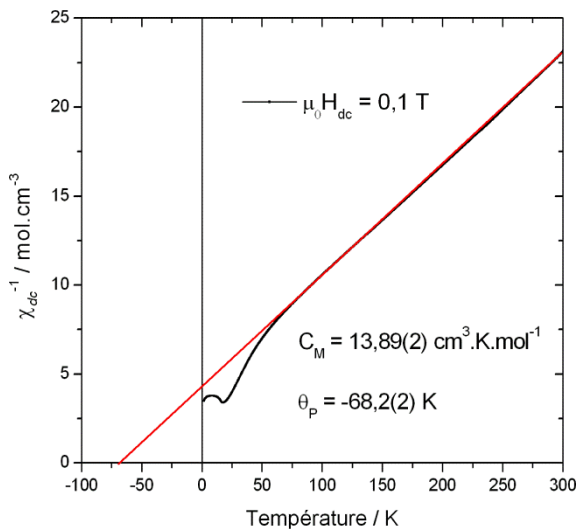


Figure 2.14. Evolution thermique de  $\chi_{dc}^{-1}$  et son ajustement à la loi de Curie-Weiss.

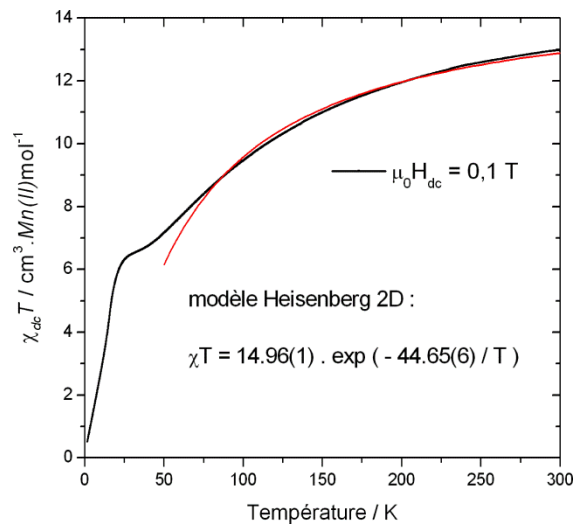


Figure 2.15. Ajustement de la courbe  $\chi_{dc}T(T)$  à la fonction exponentielle ci-dessus.



système de type Heisenberg 2D [30-32]. Ici, le caractère nettement imparfait d'un tel ajustement s'exprime, par exemple, à travers la différence entre la constante de Curie obtenue ( $C = 4,99 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Mn(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et sa valeur théorique, et peut être liée au fait qu'à haute température les corrélations magnétiques pourraient se développer dans les rubans tandis que les interactions inter-rubans seraient alors négligeables.

## 2.4.2 Mesures isothermes

La Figure 2.16 représente des cycles complets d'aimantation enregistrés à 5 K et 25 K dans la gamme de champ  $[-7 ; +7 \text{ T}]$ , à la fois en augmentant et en diminuant le champ. La dérivée du cycle à 5 K met clairement en évidence le fait que le comportement s'écarte de l'augmentation linéaire attendue pour un antiferromagnétique classique. Cette transition de type métamagnétique se traduit par le changement de pente observé à  $\mu_0 H_c = 2,93 \text{ T}$  (à 5 K), et est probablement liée à un processus de type 'spin-flop'. Au-dessus de ce champ seuil, l'aimantation n'atteint pas la saturation et reste bien en dessous des  $15 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$  attendus pour l'alignement ferromagnétique de trois spins  $S = 5/2$ . Notons qu'aucune hystérèse magnétique significative n'est observée.

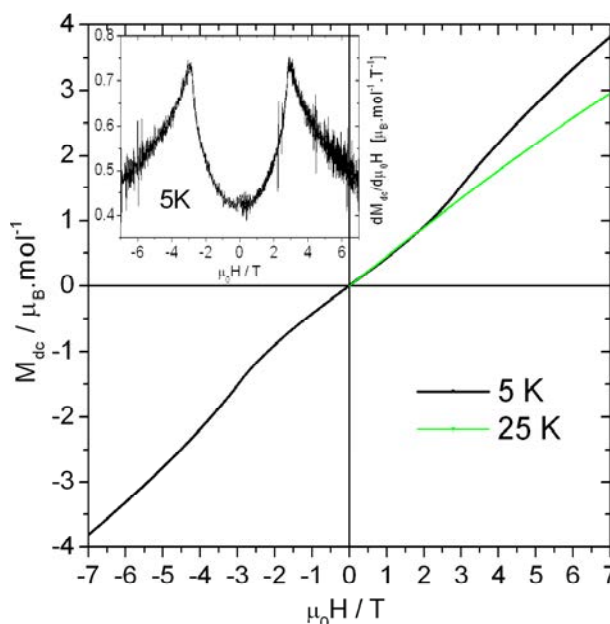


Figure 2.16. Cycles d'aimantation enregistrés au dessus et en dessous de la température de transition. L'insert représente la dérivée du cycle mesuré à 5 K.

## 2.5 Propriétés magnétothermiques

### 2.5.1 Mesure de la chaleur spécifique

Des mesures de chaleur spécifique ont été réalisées entre 2,3 et 80 K sur un échantillon pastillé de 2,6 mg et dans le but de préciser les caractéristiques de la transition magnétique (Figure 2.17). En champ magnétique nul, la courbe de variation thermique de la chaleur spécifique  $C_P(T)$  présente un pic  $\lambda$  à 16,3 K mettant clairement en évidence le fait qu'un ordre tridimensionnel à longue distance s'établit via une transition du second ordre. La hauteur réduite de ce pic est imputable à la relative faiblesse des interactions entre les plans magnétiques (a,c) (*interactions dipolaires et superéchange à travers le système  $\pi$  délocalisé du ligand tdc*) [33]. Le point d'inflexion des données  $C_P(T)$  en champ nul a été suggéré comme représentant le plus adéquatement la température de mise en ordre magnétique [34,35]. Il est ici détecté à  $T = 16,7$  K, en accord raisonnable avec la température de Néel déterminée par mesure magnétique (17,7 K). A mesure que le champ magnétique appliqué augmente, le pic  $\lambda$  s'étale et se décale vers les plus basses températures, comme attendu pour une transition de phase magnétique vers un état antiferromagnétique.

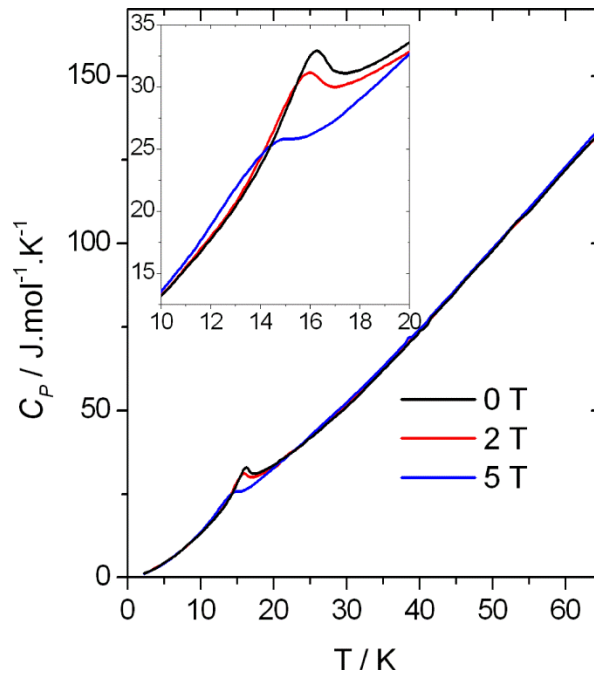


Figure 2.16. Evolution thermique de la chaleur spécifique  $C_P(T)$  mesurée en champ magnétique nul et pour différents champs continus  $\mu_0 H_{dc}$ .

## 2.5.2 Evaluation de l'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique (EMC) a été calculé pour différentes variations de champ magnétique à partir des données de chaleur spécifique, comme cela est décrit dans la référence [36] (c.f. paragraphe I.4.4.2). Les courbes représentant l'évolution thermique de la variation d'entropie magnétique et de la variation de température adiabatique, calculées par différences isothermes et isentropiques de courbes d'entropie totale isochamp respectivement, sont représentées Figure 2.17 pour les variations de champ magnétique  $\mu_0\Delta H_{dc} = 2$  et 5 T. Lors de l'intégration des données de chaleur spécifique permettant de calculer l'évolution en température des courbes d'entropie totale, il a été considéré une variation linéaire jusqu'à 0 K de l'entropie manquante, i.e. pour  $T < 2,3$  K, la température limite de l'expérience.

Comme attendu pour une transition du second ordre, l'EMC est assez faible dans le solide hybride  $Mn_3(OH)_2(C_6H_2O_4S)_2$  en raison de la transition vers un état antiferromagnétique. L'EMC de faible amplitude  $[-\Delta S_M(T)$  et  $\Delta T_{ad}(T)$ ] du composé  $Mn_3(OH)_2(C_6H_2O_4S)_2$  est typique d'un antiferromagnétique. Dans le domaine paramagnétique l'EMC est de signe positif (EMC normal) et augmente à mesure que la température diminue. L'EMC décroît ensuite de façon abrupte au passage de la transition antiferromagnétique pour atteindre des valeurs négatives dans un certain domaine de température (EMC inverse). L'amplitude des deux extrema augmente avec la variation de champ magnétique  $\mu_0\Delta H_{dc}$ .

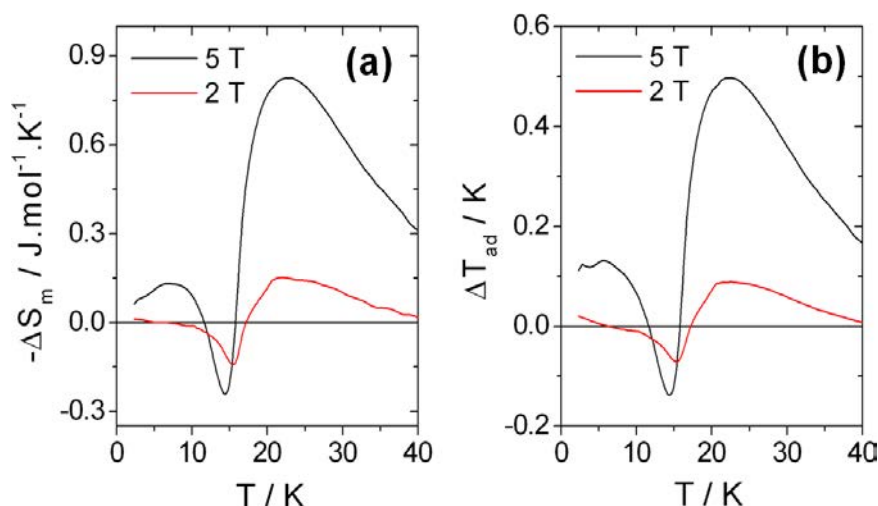


Figure 2.16. Courbes de variation d'entropie magnétique  $-\Delta S_M(T)$  (a) et de variation de température adiabatique  $\Delta T_{ad}(T)$  (b) calculées pour deux variations de champ  $\mu_0\Delta H_{dc}$ .

## 2.6 Comparaison à d'autres solides hybrides à base de $Mn(II)$

Ce paragraphe présente d'une part une comparaison structurale entre les pseudo-feuillets inorganiques du solide hybride  $Mn_3(OH)_2(C_6H_2O_4S)_2$  et les feuillets d'autres hybrides lamellaires déjà décrits. Afin de pouvoir ensuite discuter des propriétés magnétiques, nous avons choisi de faire le lien entre  $Mn_3(OH)_2(C_6H_2O_4S)_2$  et deux autres composés à base d'ions  $Mn(II)$  : l'hydroxy-terephthalate  $Mn_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$  [37] et l'aqua-terephthalate  $Mn(H_2O)_2(C_8H_4O_4)$  [38]. L'étude des propriétés magnétiques de ces deux composés a été entreprise lors du travail de thèse d'Adel Mesbah [39], résultats auxquels quelques précisions ont été présentées au chapitre 1 pour  $Mn_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$  (c.f. paragraphe 1.1.2.1 et référence [40]), et ci-dessous pour le composé hydraté  $Mn(H_2O)_2(C_8H_4O_4)$ .

### 2.6.1 Relations structurales

Les trois composés à base de  $Mn(II)$  considérés ici possèdent certains points communs : ce sont tous des composés lamellaires dans lesquels des couches de spins  $S = 5/2$  plus ou moins denses sont séparées entre elles d'une dizaine d'Angströms par un ligand dicarboxylate aromatique (distances inter-planaires : 9,56, 9,93 et 9,32 Å pour les composés  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$ ,  $Mn_2(OH)_2(bdc)$  et  $Mn(H_2O)_2(bdc)$ , respectivement). La Figure 2.17 illustre au contraire les différences entre ces matériaux à travers la représentation de leur sous-réseau bidimensionnel inorganique ou pseudo-inorganique. Cette représentation fait clairement apparaître la relation évidente existant entre les couches magnétogènes des composés de formule générale  $M_2(OH)_2(\text{dicarboxylate aromatique})$  et celles du matériau auquel ce chapitre est consacré. Les rubans formés de trois chaînes adjacentes peuvent en effet être identifiés très clairement sur la Figure 2.17. Notons que le site M1 décrit au chapitre précédent pour les composés  $M_2(OH)_2(\text{dicarboxylate aromatique})$  s'est quelque peu transformé dans  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  : les quatre ions hydroxydes formant le plan basal sont devenus deux ions hydroxydes (liaison avec la chaîne centrale dans  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$ ) et deux atomes d'oxygène de deux molécules dicarboxylates distinctes (ponts carboxylates avec le ruban adjacent). En revanche, le site M2 des composés  $M_2(OH)_2(\text{dicarboxylate aromatique})$  est très semblable dans le nouveau composé base tdc.

La Figure 2.17 présente également les feuillets du composé hydraté  $Mn(H_2O)_2(bdc)$  dans lequel les ions  $Mn(II)$  sont liés ensemble par un chemin unique via les fonctions carboxylates du ligand bdc (au sens strict, sous-réseau inorganique 0D). Contrairement au cas de cet

hydrate, le sous-réseau inorganique 2D de la structure  $M_2(OH)_2(\text{dicarboxylate aromatique})$  n'implique pas de ponts carboxylates. Nous pouvons ainsi considérer que les pseudo-feuillets inorganiques de  $Mn_3(OH)_2(\text{tdc})_2$  constituent une topologie intermédiaire entre celle de  $Mn_2(OH)_2(\text{bdc})$  et celle de  $Mn(H_2O)_2(\text{bdc})$ . Dans cette nouvelle topologie, les ponts carboxylates sont l'unique lien chimique selon une direction entre des rubans infinis (au sens strict, sous-réseau inorganique 1D).

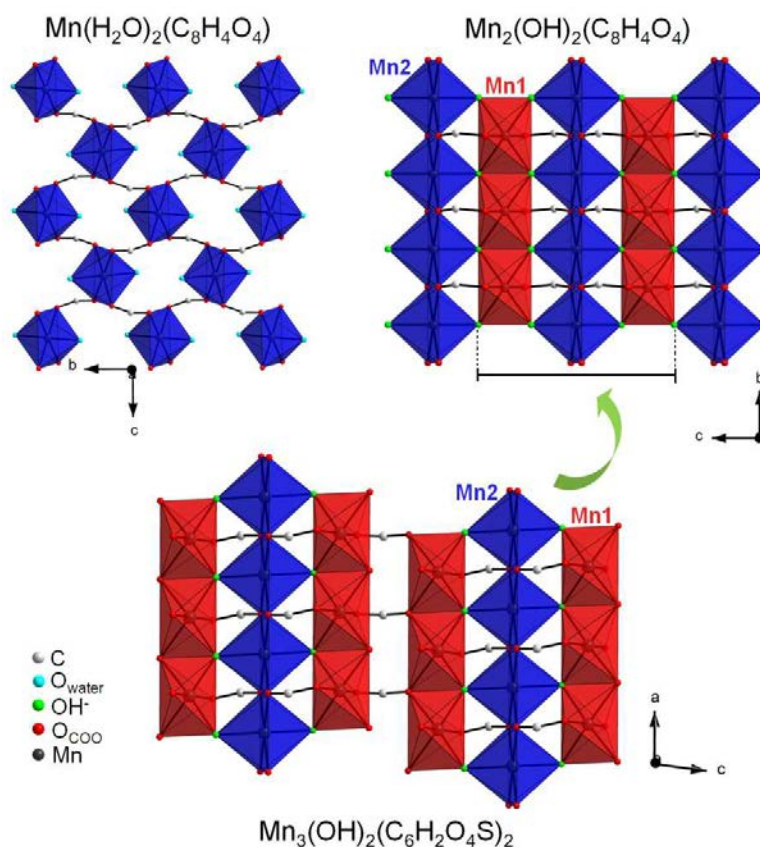


Figure 2.17. Mise en évidence de la parenté structurale entre les feuillets inorganiques des composés  $Mn_3(OH)_2(\text{tdc})_2$  et  $Mn_2(OH)_2(\text{dicarboxylate aromatique})$ .

## 2.6.2 Propriétés magnétiques de l'hybride $Mn(H_2O)_2(C_8H_4O_4)$

Après avoir mis en évidence les parentés structurales entre ces trois matériaux, nous pouvons maintenant nous attacher à comparer leurs principales caractéristiques magnétiques. Commençons ici par présenter brièvement une analyse des mesures magnétiques du composé  $Mn(H_2O)_2(\text{bdc})$ , de façon similaire à ce qui a déjà été réalisé pour les composés  $Mn_2(OH)_2(\text{bdc})$  (paragraphe 1.1.2.1) et  $Mn_3(OH)_2(\text{tdc})_2$  (paragraphe 2.4.1). Les Figures 2.18 et 2.19 donnent le tracé des courbes  $\chi_{dc}^{-1}(T)$  et  $\chi_{dc}T(T)$  et leur ajustement à la loi de Curie-Weiss (2.2) et à la fonction exponentielle (2.3), respectivement. Les constantes de Curie

obtenues par ces deux ajustements ( $4,10$  et  $4,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Mn(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectivement) sont en bon accord avec la valeur attendue pour l'ion libre  $\text{Mn(II)}$   $S = 5/2$  ( $C = 4,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Mn(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Les deux paramètres caractérisant l'échange intra-planaire dans le domaine paramagnétique ( $\theta_p = -5,2 \text{ K}$  et  $E/k = -7,39 \text{ K}$ ) indiquent le faible couplage antiferromagnétique à travers les fonctions carboxylates. Rappelons que cette variation exponentielle est typique d'un comportement de type Heisenberg 2D et qu'un tel ajustement est parfaitement justifié dans le cas du composé  $\text{Mn(H}_2\text{O)}_2(\text{bdc})$  puisqu'un seul chemin d'échange existe entre les ions  $S = 5/2$  contenus dans les plans représentés sur la Figure 2.17.

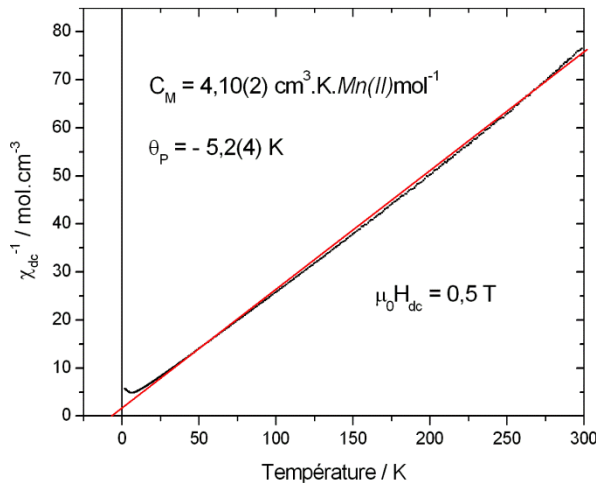


Figure 2.18.  $\text{Mn(H}_2\text{O)}_2(\text{bdc})$  : évolution thermique de  $\chi_{dc}^{-1}$  et son ajustement à la loi de Curie-Weiss.

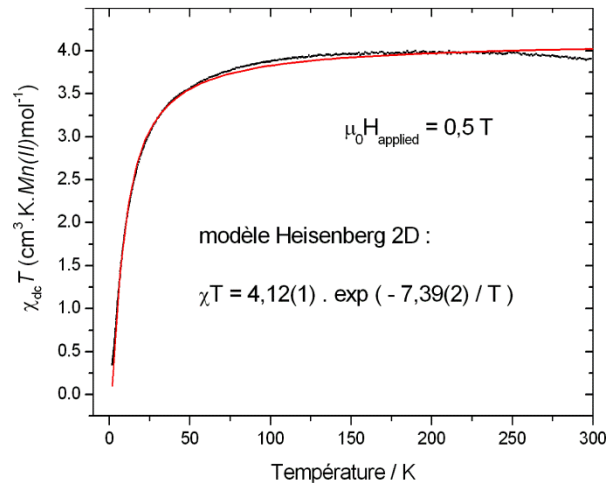


Figure 2.19.  $\text{Mn(H}_2\text{O)}_2(\text{bdc})$  : ajustement de la courbe  $\chi_{dc} T(T)$  à la fonction exponentielle.

On peut donc considérer la valeur de l'échange ainsi établie comme étant une référence pour les interactions du type ' $\text{Mn(II)} - \text{O} - \text{C} - \text{O} - \text{Mn(II)}$ '. Rappelons que ce composé présente une transition de phase vers un état antiferromagnétique à  $T_N = 6,5 \text{ K}$  ; transition d'abord révélée par la mesure de la susceptibilité AC, puis précisée par la résolution de la structure magnétique par diffraction des neutrons sur poudre [39,40]. La structure magnétique confirme l'interaction antiferromagnétique à travers les ponts carboxylates ainsi que le caractère globalement antiferromagnétique de l'ordre à longue distance.

Enfin, la Figure 2.20 montre la courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué dans le domaine ordonné de ce matériau ( $2 \text{ K}$ ). De la même façon que pour les deux composés base  $\text{Mn(II)}$  déjà étudiés, le comportement s'écarte de la variation linéaire attendue pour un antiferromagnétique classique, comme mis en évidence par le changement de pente observé à  $\mu_0 H_c = 1,22 \text{ T}$ . Ce comportement métamagnétique suggère à nouveau un processus de type 'spin-flop' pour ce système antiferromagnétique à faible anisotropie magnétique (ions  $d^5$ ).

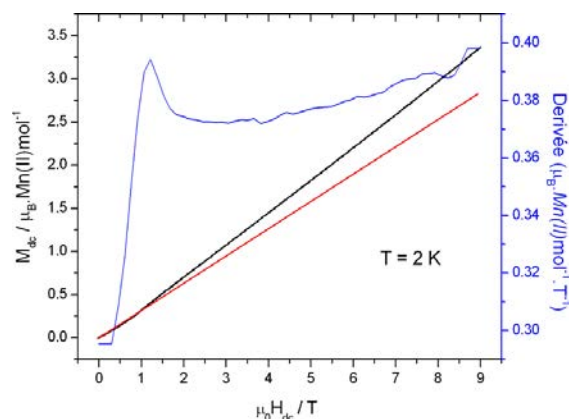


Figure 2.20. Courbe d'aimantation isotherme enregistrée en champ croissant et décroissant dans le domaine ordonné (2 K) et sa dérivée. La ligne rouge est un guide pour les yeux.

### 2.6.3 Comparaison des propriétés magnétiques

Le Tableau 2.4 résume les principales caractéristiques magnétiques des hybrides  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})$ ,  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{tdc})_2$  et  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ . Les paramètres caractérisant l'échange intraplanaire ( $\theta_p$  et  $E/k$ ) évoluent naturellement dans cette série de matériaux : à mesure que l'on introduit des chemins magnétiques faibles (ponts carboxylates), la valeur moyenne de l'échange intraplanaire diminue en valeur absolue. Drillon et Panissod ont montré que dans ce type de composés lamellaires au sein desquels les interactions magnétiques interplannaires proviennent essentiellement de l'interaction classique dipolaire, la température de mise en ordre dépend peu de la distance interplanare mais principalement de la température à laquelle la longueur de corrélation magnétique diverge dans les plans magnétiques [41,42]. Ainsi, la température de mise en ordre magnétique du composé  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{tdc})_2$ , intermédiaire entre celle de  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})$  et celle  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$ , est probablement une conséquence de la valeur intermédiaire de l'échange intraplanare dans ce composé. Notons enfin que les valeurs de champ seuil relevées sur les courbes d'aimantation à basse température sont également hiérarchisées.

Tableau 2.4. Comparaison des propriétés magnétiques de trois hybrides lamellaires à base de  $\text{Mn(II)}$ .

|                                                                 | $T_N$  | $E/k$   | $\theta_p$ | $\mu_0 H_c$   | référence     |
|-----------------------------------------------------------------|--------|---------|------------|---------------|---------------|
| <b><math>\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})</math></b> | 6,5 K  | -7,4 K  | -5,2 K     | 1,2 T (à 2 K) | §2.6.2 ; [40] |
| <b><math>\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{tdc})_2</math></b>      | 17,7 K | -44,7 K | -68,2 K    | 2,9 T (à 5 K) | §2.4.1 ; [15] |
| <b><math>\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})</math></b>        | 38,5 K | -61,5 K | -99,5 K    | 5,7 T (à 2 K) | §1.1.2 ; [40] |



## 2.7 Processus de formation

Il a déjà été évoqué au début de ce chapitre que la phase  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$  est obtenue par chauffage hydrothermal de la suspension donnant naissance, à température ambiante, au composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})$ . Quelques expériences préliminaires ont été réalisées afin de montrer que les conditions hydrothermales conduisent en effet à une transformation progressive et relativement lente entre ces deux phases lamellaires. La Figure 2.21 présente les diffractogrammes obtenus pour des synthèses identiques mais menées avec des temps de cuisson hydrothermale variables. On constate qu'il reste très peu de la phase 'basse température' à  $t = 15$  heures. Les synthèses réalisées en 24 heures montrent que la transformation est complète après cette durée. Notons qu'un essai similaire a été entrepris avec une cuisson à  $T = 100^\circ\text{C}$  et que la transformation semble se réaliser tout aussi rapidement.

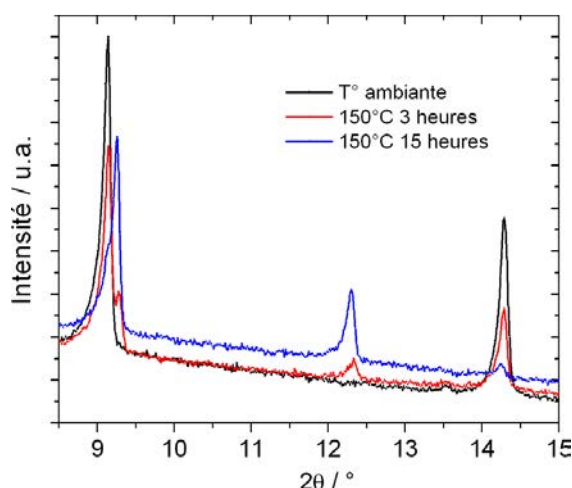


Figure 2.21. Mise en évidence de la transformation progressive de  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  à  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{tdc})_2$  lors de la cuisson hydrothermale.

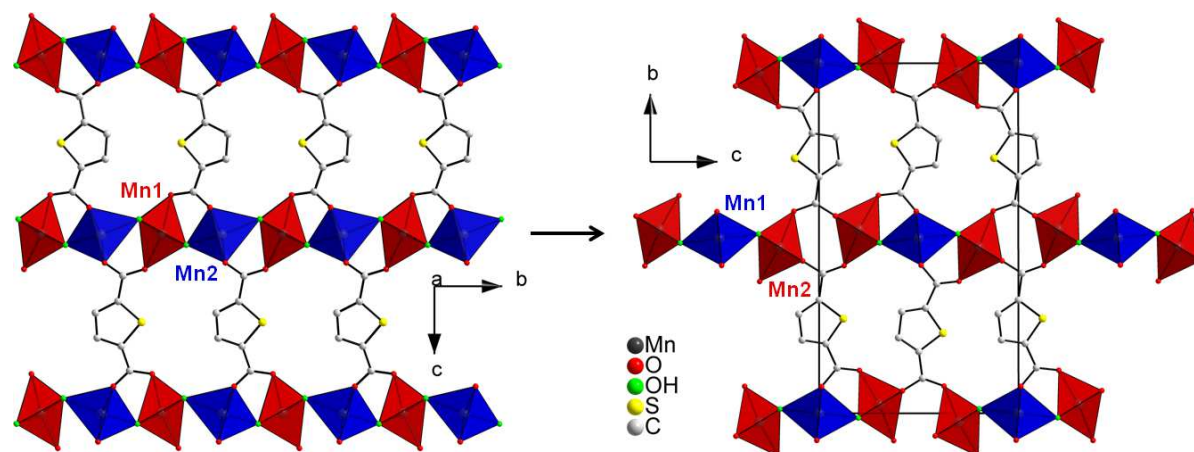


Figure 2.22. Vues générales des composés  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  et  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{tdc})_2$ .



## 2.8 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre 2, nous avons décrit la synthèse, la structure et les propriétés magnétiques d'un solide hybride de formule  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$  et de structure inédite mais ayant une forte parenté avec celle des matériaux présentés au chapitre 1. Cette parenté est certainement à mettre en relation avec la méthode de synthèse puisque nous avons pu suggérer, voire montrer, que ce solide est obtenu par transformation progressive du composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$ .

Concernant cette transformation, nous avons récemment envisagé d'étayer les résultats très préliminaires présentés ci-dessus par des mesures de diffraction des rayons X *in-situ* en réalisant l'étape de chauffage hydrothermal dans un capillaire en quartz scellé de façon à ce que la pression autogène puisse s'y établir. Une première expérience à ainsi été réalisée sur un diffractomètre de laboratoire mais est restée infructueuse en raison de la difficulté à chauffer le capillaire de façon homogène avec une soufflette à air chaud. En revanche, la mesure a clairement démontré que la diffraction du solide en suspension dans la solution est assez facilement mesurable. Nous avons également vérifié que le capillaire en quartz scellé est suffisamment solide pour supporter la montée pression lors de son chauffage homogène dans une étuve. Compte tenu de ces premiers éléments une expérience de diffraction au synchrotron, dans un four, apparait techniquement accessible. Il nous semble nécessaire de coupler une telle expérience de diffraction à des mesures d'absorption X, puisqu'il est possible que la transformation entre les deux phases ne s'effectue pas par un processus de type 'solide 1  $\rightarrow$  solide 2' mais par une première étape de 'dissolution' du solide 1.

Le magnétisme du composé méritera certainement une attention plus détaillée après cette thèse. Des mesures de diffraction des neutrons ont récemment suggéré le caractère incommensurable de l'ordre magnétique. Il faudra résoudre la structure magnétique afin de la comparer à celle du composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$ , et ainsi mieux saisir le lien entre la topologie des pseudo-feuillets magnétiques et l'ordre incommensurable.

## Références

- [1] Huang, W.; Wu, D.; Zhou, P.; Yan, W.; Guo, D.; Duan, C.; Meng, Q. *Cryst. Growth. Des.* **2009**, *9*, 1361–1369.
- [2] Xu, J.; Cheng, J.; Su, W.; Hong, M. *Cryst. Growth. Des.* **2011**, *11*, 2294–2301.
- [3] Yuan, L.; Li, Z.; Sun, J.; Zhang, K. *Spectrochim. Acta. Part A* **2003**, *59*, 2949–2953.
- [4] Cai, L. Z.; Chen, W. T.; Wang, M. S.; Guo, G. C.; Huang, J. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 611–613.
- [5] Yin, M. C.; Yuan, L. J.; Ai, C. C.; Wang, C. W.; Yuan, E. T.; Sun, J. T.; *Polyhedron* **2004**, *23*, 529–536.
- [6] Teotonio, E. E. S.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Trindade, A. C.; Najjar, R.; Strek, W. *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *357*, 451–460.
- [7] Yuan, L.; Yin, M.; Yuan, E.; Sun, J. *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *357*, 89–94.
- [8] Wang, J. G.; Huang, C. C.; Huang, X. H.; Liu, D. S. *Cryst. Growth. Des.* **2008**, *8*, 795–798. 3
- [9] Wang, M. X.; Long, L. S.; Huang, R. B.; Zheng, L. S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9834–9836.
- [10] Haryono, M.; Kalisz, M.; Sibille, R.; Lescouëzec, R.; Fave, C.; Trippe-Allard, G.; Li, Y.; Seuleiman, M.; Rousselière, H.; Balkhy, A. M.; Lacroix, J. C.; Journaux, Y. *Dalton Trans.* **2010**, *46*, 3423–3425.
- [11] Demessence, A.; Rogez, G.; Rabu, P. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3005–3015.
- [12] Demessence, A.; Yassar, A.; Rogez, G.; Miozzo, L.; De Brion, S.; Rabu, P.; *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9401–9414.
- [13] Demessence, A.; Rogez, G.; Welter, R.; Rabu, P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3423–3425.
- [14] Demessence, A.; Mesbah, A. ; François, M. ; Rogez, G.; Rabu, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *25*, 3713–3720.
- [15] Sibille, R.; Mazet, T.; Elkaïm, E.; Malaman, B.; François, M. *soumis*
- [16] Yuan, H. B.; Yang, S. Y.; Xie, Z. X.; Huang, R. B.; Batten, S. R. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 755–757.
- [17] Chen, B. L.; Mok, K. F.; Ng, S. C.; Drew, G. B. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 877–883.
- [18] Zou, H. H.; He, Y. P.; Gui, L. C.; Liang, F. P. *CrystEngComm.* **2011**, *13*, 3325–3329.
- [19] Jia, H. P.; Li, W.; Ju, Z. F.; Zhang, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4264–4270.
- [20] Sun, X. Z.; Sun, Y. F.; Ye, B. H.; Chen, X. M. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1412–1414.
- [21] Han, K. F.; Wang, D.; Wang, Z. M. *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m1333–m1334.
- [22] Yesilel, O. Z.; Ilker, I.; Sahin, E. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2011**, *21*, 103–109.
- [23] Chen, B. L.; Mok, K. F.; Ng, S. C.; Feng, Y. L.; Liu, S. X. *Polyhedron* **1998**, *17*, 4237–4247.
- [24] Chen, B. L.; Mok, K. F.; Ng, S. C.; Drew, M. G. B. *Polyhedron* **1999**, *18*, 1211–1220.
- [25] Byrnes, M. J.; Chisholm, M. H. *Chem. Commun.* **2002**, 2040–2041.

- [26] Byrnes, M. J.; Chisholm, M. H.; Clark, R. J. H.; Gallucci, J. C.; Hadad, C. M.; Patmore, N. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6334–6344.
- [27] Zhao, L.; Liang, J.; Yue, G.; Deng, X.; He, Y. *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, m722.
- [28] Yesilel, O. Z.; Ilker, I.; Büyükgüngör, O. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3010–3016.
- [29] Sun, X. Z.; Huag, Z. L.; Wang, H. Z.; Ye, B. H.; Chen, X. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *631*, 919–923.
- [30] Suzuki, F.; Shibata, N.; Ishii, C. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1994**, *63*, 1539.
- [31] Souletie, J.; Rabu, P.; Drillon, M. In *Magnetism: Molecules to Materials*, V; Miller, J. S.; Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005; pp 347–377.
- [32] Bauer, E. M.; Bellitto, C.; Righini, G.; Colapietro, M.; Portalone, G.; Drillon, M.; Rabu, P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10945–10952.
- [33] Sengupta, P.; Sandvik, A. W.; Singh, R. R. P. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 094423.
- [34] Blanco, J. A.; Gignoux, D.; Schmitt, D. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 13145.
- [35] Bouvier, M.; Lethillier, P.; Schmitt, D. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 13137.
- [36] Pecharsky, V. K.; Gschneidner, K. A. Jr. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 565–575.
- [37] Carton, A.; Mesbah, A.; François, M.; Rabu, P. *Z. Kristallogr. Suppl.* **2007**, *26*, 581–586.
- [38] Kaduk, J. A. *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 815.
- [39] Adel Mesbah, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, **2008**.
- [40] Sibille, R.; Mesbah, A.; Mazet, T.; Malaman, B.; Capelli S.; François, M. *J. Solid State Chem.* **2012**, *186*, 134–141.
- [41] Drillon, M.; Panissod, P. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *188*, 93–99.
- [42] Panissod, P.; Drillon, M. In *Magnetism: Molecules to Materials*, IV; Miller, J. S.; Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002; pp 233–269.

## Chapitre 3 : Le composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$ à sous-réseau inorganique double

Nous avons rappelé l'existence et étudié les propriétés magnétiques des composés lamellaires  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  et  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})$  aux chapitres 1 et 2. Le premier chapitre a également permis de présenter l'hydroxy-biphényldicarboxylate (bpdc) de manganèse  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bpdc})$ . Dans ce troisième chapitre nous nous attacherons à montrer que, comme pour les composés base bdc, un composé hydraté peut être obtenu avec le ligand bpdc. Ce composé de formule  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{bpdc})$  est constitué de deux types de couche d'ions métalliques dont l'un est identique à celui du composé hydraté base bdc alors que l'autre est inédit et présente un déficit en molécules d'eau comparativement au premier. Nous verrons comment cette originalité structurale influence les propriétés magnétiques.

### 3.1 Synthèse

#### 3.1.1 Protocole expérimental

Le composé  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$  a été obtenu à de nombreuses reprises et dans des conditions de synthèses assez variables. Au contraire, l'isolement du composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$  présenté au chapitre 1 est plus délicat.

Le solide hybride  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$  est obtenu par ajout à température ambiante d'une solution de chlorure de manganèse ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0,45 mmol = 0,09 g dans 10 mL d'eau) à une solution aqueuse dans laquelle le ligand commercial sous forme protonée (acide 4,4'-biphényldicarboxylique, 0,5 mmol = 0,12 g dans 15 mL d'eau) est dissous par réaction avec une base forte (NaOH). L'addition lente de la solution de cations dans le milieu réactionnel contenant l'anion organique se fait par l'intermédiaire des pompes péristaltiques à un pH

constant de 9, et ce pendant environ 1 heure. A la fin de l'addition la solution est maintenue sous agitation et au même pH pendant 15 minutes supplémentaires. Le précipité ainsi obtenu est relativement bien structuré et, après lavage avec une solution eau/éthanol 1:1, le diagramme de diffraction X enregistré présente déjà toutes les réflexions principales de la structure cristallographique qui sera décrite plus loin. Le précipité formé lors de cette étape de coprécipitation peut également être placé dans un réacteur hydrothermal de manière à améliorer significativement la structuration de ce matériau (Figure 3.1). De nombreux essais ont montré que cette étape de chauffage peut être réalisée à des températures allant jusqu'à 180°C, et pour des durées variant de quelques heures à quelques jours. La cristallinité du matériau obtenu après cette étape est suffisante pour exploiter les données de diffraction des rayons X sur poudre jusqu'à la détermination de la structure.

Il est intéressant de rappeler les conditions de synthèse dans lesquelles sont stabilisées les phases  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{bdc})$  [1,2] et  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})$  [3,4] : d'une façon assez logique le premier de ces deux composés est obtenu en s'assurant que l'étape de mélange des réactifs (acide téréphtalique et sel de manganèse) se fasse à un pH constamment maintenu à une valeur de 8,5 ou légèrement supérieure, alors que le composé hydraté est stabilisé par un ajout très limité de soude permettant de maintenir le pH à 7,5 (toujours inférieur à 8 de façon nécessaire). Les synthèses à des pH compris entre 8 et 8,5 conduisent au mélange des deux phases. Les choses semblent assez différentes dans le cas du ligand bpdc et une étude systématique explorant les divers paramètres de synthèse s'avèrera nécessaire après cette thèse afin de mieux comprendre le système bpdc – hydroxyde/ $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Mn}(\text{II})$ .

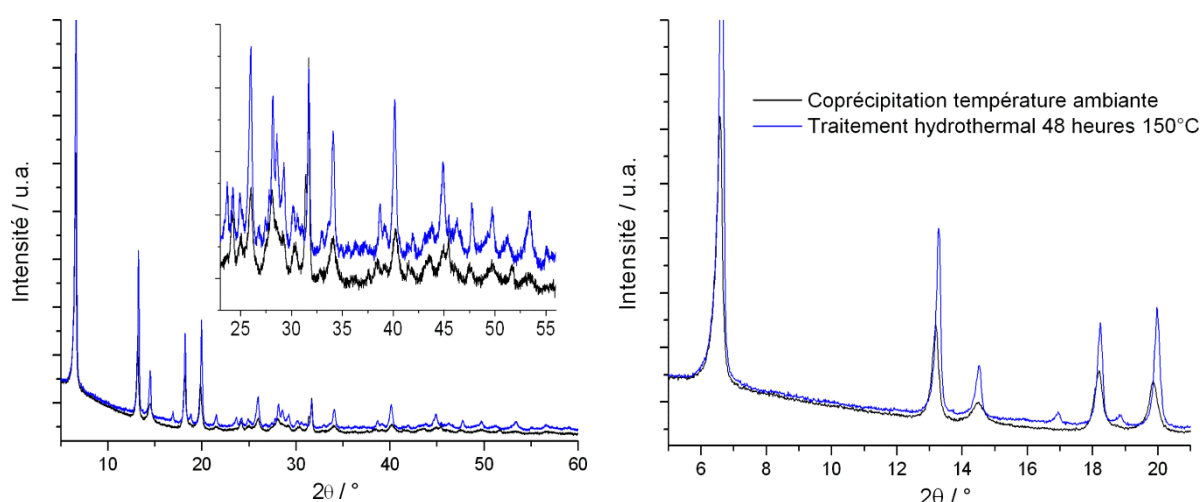


Figure 3.1. Diagramme de diffraction des rayons X de deux composés  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$  obtenus par coprécipitation à température ambiante suivie ou non d'une étape de chauffage hydrothermal.

### 3.1.2 Analyse thermogravimétrique

La Figure 3.2 présente la perte de masse expérimentale d'un échantillon d'une vingtaine de mg synthétisé par traitement hydrothermal (48 heures, 150°C). Le résidu de cette expérience a été identifié par diffraction des rayons X ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ). On distingue très nettement deux étapes indépendantes dans la perte de masse mesurée sous air, une première entre 100 et 170°C suggérant la présence de molécules d'eau de coordination dans le composé, et une seconde entre 325 et 400°C attribuable à la dégradation de la molécule organique.

Le calcul de la perte de masse théorique pour l'étape de déshydratation  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4) \rightarrow \text{'Mn}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)\text{'}$  donne -8,39 % (expérimental : -8,32 %) et la perte de masse totale théorique pour  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4) \rightarrow 1/2 \text{Mn}_2\text{O}_3$  vaut -75,48 % (expérimental : -72,66 %).

Ces données sont donc en parfait accord avec la formule du composé.

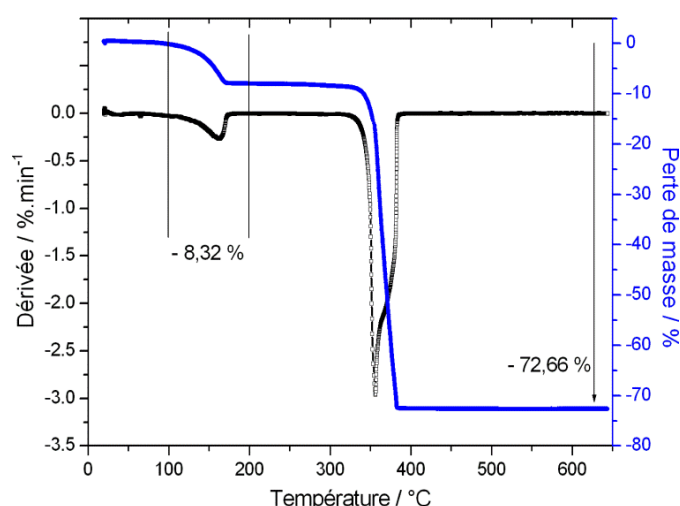


Figure 3.2. Analyse thermogravimétrique sous air (vitesse de chauffe :  $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ) d'un composé obtenu par voie hydrothermale.

## 3.2 Structure cristallographique et description topologique

### 3.2.1 Résolution structurale

La structure a été déterminée à partir du composé synthétisé par traitement hydrothermal (c.f. Figure 3.1 et 3.2). La structuration reste assez limitée et exclue l'utilisation des méthodes directes pour la résolution structurale. Les méthodes de résolution dans l'espace direct s'avèrent donc à nouveau être d'une utilité primordiale dans le cas présent.

### 3.2.1.1 Collecte des données

Les données ont été enregistrées sur la ligne CRISTAL au synchrotron SOLEIL pendant 1 heure ( $\lambda = 0,77752 \text{ \AA}$ ), jusqu'à  $2\theta = 44^\circ$  et avec un pas d'un millièmme de degré.

### 3.2.1.2 Indexation

Un jeu de 22 réflexions de Bragg a été choisi 'à la main' grâce à l'interface graphique de Materials Studio (Accelrys), puis utilisé pour l'indexation effectuée avec le programme X-Cell. Plusieurs décompositions de Le Bail ont permis de sélectionner une maille monoclinique  $C2/c$  parmi les solutions proposées. Cette maille cristallographique ( $\mathbf{a} \approx 53,3 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b} \approx 6,5 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c} \approx 7,4 \text{ \AA}$  et  $\beta \approx 90^\circ$ ) rappelle celle du composé  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})$  ( $\mathbf{a} \approx 18,6 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b} \approx 6,6 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c} \approx 7,4 \text{ \AA}$  et  $\beta \approx 99^\circ$ ) avec, cependant, un paramètre  $\mathbf{a}$  beaucoup plus grand dans le cas présent. L'affinement de 20 paramètres (1 zéro, 4 paramètres de maille, 9 paramètres d'élargissement anisotrope 'tailles de particules' et 6 paramètres d'élargissement anisotrope 'microcontraintes') conduit à des facteurs de confiance satisfaisants ( $R_{\text{wp}} \approx 9 \%$ ,  $R_p \approx 5 \%$ ). L'utilisation des modèles d'élargissement anisotrope implique à nouveau l'utilisation de la fonction de profil 'Thompson-Cox-Hasting' (c.f. chapitres précédents) et, par conséquent, la définition d'une fonction de résolution par la mesure d'un standard (NAC).

### 3.2.1.3 Détermination du modèle

Après plusieurs essais portant sur le contenu de la maille et les contraintes cristallographiques appliquées aux différents diffuseurs considérés, un modèle permettant un affinement relativement correct des données a été déterminé (FOX). Ce modèle contient :

- une molécule bpdc définie par sa matrice  $Z$  ('rigid body' c.f. paragraphe I.3.1.3) et dont seules l'orientation et la position sont optimisées,
- deux octaèdres d'atomes d'oxygène centrés par un atome de manganèse (distances  $\text{Mn} - \text{O} = 2,20 \text{ \AA}$  relaxées), l'un est fixé en position spéciale  $4e$  ( $\text{Mn1} : 0, y, \frac{1}{4}$  avec  $y$  libre) alors que l'autre est fixé en position spéciale  $4c$  ( $\text{Mn2} : \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$ ).

La géométrie de la molécule bpdc (Figure 3.5) a été préalablement optimisée en phase gaz.

Les diffuseurs listés ci-dessus correspondent à la formule chimique  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$  avec, cristallographiquement, une molécule bpdc (atomes en position  $8f$ ), deux atomes de manganèse (positions  $4e$  et  $4c$ ) et deux atomes d'oxygène définissant deux molécules d'eau (positions  $8f$ ). Ce premier modèle ne conduit cependant pas à un affinement satisfaisant des données et n'explique pas le paramètre  $\mathbf{a}$  de plus de  $53 \text{ \AA}$ .

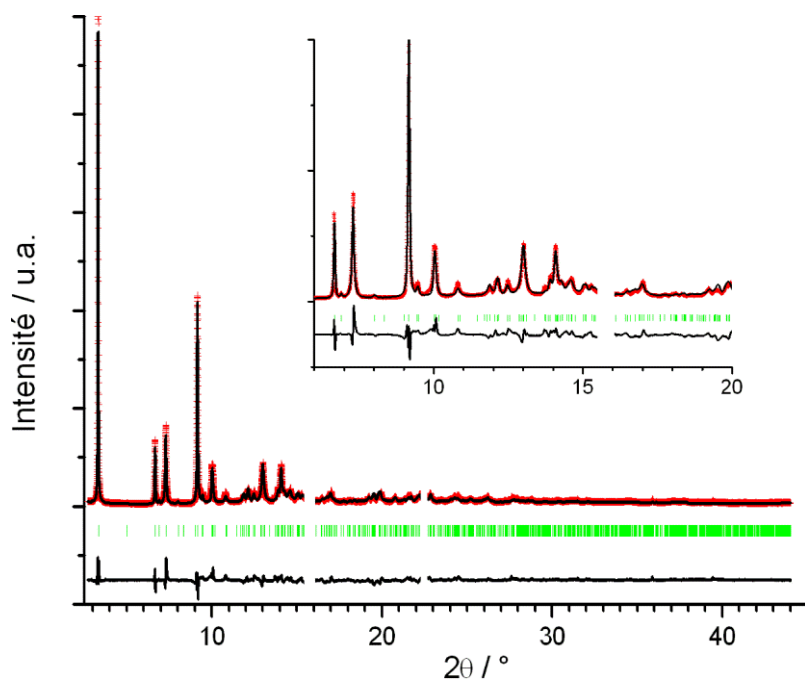
### 3.2.1.4 Affinement de la structure

La difficulté à affiner la structure avec le modèle donné ci-dessus (deux octaèdres  $\text{MnO}_6$ ), le résultat de l'analyse thermogravimétrique suggérant un rapport  $\text{Mn}/\text{H}_2\text{O}$  de 1 : 1,5, et enfin la valeur très élevée d'un des paramètres de maille, nous ont conduit à modifier le modèle. Plus précisément, le rapport  $\text{Mn}/\text{H}_2\text{O}$  expérimental conduit à revoir le positionnement des atomes d'oxygène : un affinement satisfaisant est obtenu en conservant une seule molécule d'eau en position générale  $8f$  et en fixant la seconde en position spéciale  $4e$  (0,  $y$ ,  $\frac{1}{4}$  avec  $y$  libre). L'affinement final (Fullprof) est réalisé en libérant le facteur d'échelle, le facteur d'agitation thermique global, l'orientation et la position de la molécule, la cote  $y$  des atomes en position spéciale  $4e$  (1 O et 1 Mn), la molécule d'eau en position générale (1 O) et l'ensemble des paramètres affinés lors de la décomposition de Le Bail. Cet affinement est présenté sur la Figure 3.3 et les paramètres relatifs à celui-ci sont regroupés dans le Tableau 3.1. Le Tableau 3.2 donne les coordonnées atomiques.

Tableau 3.1. Paramètres cristallographiques et facteurs issus de l'affinement des données synchrotron.

| Composé                                                   | $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$ |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| M ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )                      | 321,94                                                                   |
| Système cristallin                                        | Monoclinique                                                             |
| Groupe d'espace (numéro)                                  | $C 2/c$ (15)                                                             |
| a ( $\text{\AA}$ )                                        | 53,329(2)                                                                |
| b ( $\text{\AA}$ )                                        | 6,4911(2)                                                                |
| c ( $\text{\AA}$ )                                        | 7,4036(2)                                                                |
| $\beta$ ( $^\circ$ )                                      | 90,587                                                                   |
| V ( $\text{\AA}^3$ )                                      | 2562,8(2)                                                                |
| Z                                                         | 8                                                                        |
| $\rho_{\text{calculé}}$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) | 1,67                                                                     |
| Longueur d'onde $\lambda$ ( $\text{\AA}$ )                | 0,77752                                                                  |
| Gamme $2\theta$ ( $^\circ$ )                              | 2,5 – 44                                                                 |
| Zones exclues ( $^\circ$ )                                | 15,52-16,10 et 22,34-22,62 ( $\text{MnCO}_3$ )                           |
| Nombre de réflexions                                      | 784                                                                      |
| Nombre de paramètres (dépendants de l'intensité)          | 29 (10)                                                                  |
| $R_p$ ( $R_{\text{wp}}$ )                                 | 0,101 (0,135)                                                            |
| $R_{\text{Bragg}}$                                        | 0,125                                                                    |
| $R_F$                                                     | 0,114                                                                    |



Figure 3.3. Affinement Rietveld des données synchrotron ( $\lambda = 0,77752 \text{ \AA}$ ).Tableau 3.2. Positions atomiques pour  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$ .

| Atome    | x       | y        | z       | Atome               | x       | y           | z        |
|----------|---------|----------|---------|---------------------|---------|-------------|----------|
| M_1 (C)  | 0,85585 | 0,52559  | 0,31098 | M_16 (C)            | 0,93288 | 0,37015     | 0,44673  |
| M_2 (H)  | 0,87056 | 0,64159  | 0,28982 | M_17 (H)            | 0,94852 | 0,47811     | 0,42930  |
| M_3 (C)  | 0,83129 | 0,57495  | 0,26777 | M_18 (C)            | 0,90831 | 0,41991     | 0,40333  |
| M_4 (H)  | 0,82578 | 0,72556  | 0,21297 | M_19 (H)            | 0,90419 | 0,57377     | 0,34914  |
| M_5 (C)  | 0,81206 | 0,43423  | 0,29178 | M_20 (C)            | 0,88868 | 0,27980     | 0,42673  |
| M_6 (C)  | 0,81830 | 0,24216  | 0,36069 | M_21 (C)            | 0,96611 | 0,12357     | 0,56335  |
| M_7 (H)  | 0,80266 | 0,13419  | 0,37813 | M_22 (O)            | 0,98204 | 0,26308     | 0,53593  |
| M_8 (C)  | 0,84287 | 0,19239  | 0,40409 | M_23 (O)            | 0,96967 | -0,05439    | 0,6243   |
| M_9 (H)  | 0,84699 | 0,03854  | 0,45829 | M_24 (C)            | 0,78507 | 0,48876     | 0,24403  |
| M_10 (C) | 0,86250 | 0,33250  | 0,38070 | M_25 (O)            | 0,76914 | 0,34922     | 0,27150  |
| M_11 (C) | 0,89523 | 0,08668  | 0,49654 | M_26 (O)            | 0,78157 | 0,66741     | 0,18264  |
| M_12 (H) | 0,88069 | -0,02928 | 0,51751 | Mn1                 | 0       | 0,1818(9)   | 1/4      |
| M_13 (C) | 0,91979 | 0,03732  | 0,53975 | Mn2                 | 1/4     | 1/4         | 0        |
| M_14 (H) | 0,92548 | -0,11300 | 0,59418 | H <sub>2</sub> O(1) | 0       | 0,520(3)    | 1/4      |
| M_15 (C) | 0,93912 | 0,17804  | 0,51580 | H <sub>2</sub> O(2) | 0,23230 | -0,0448(16) | 0,024(2) |

\* Les atomes désignés par M\_XX correspondent à la molécule bpdc sous forme de ‘bloc rigide’ dont seule l’orientation globale est affinée (c.f. Figure 3.4).

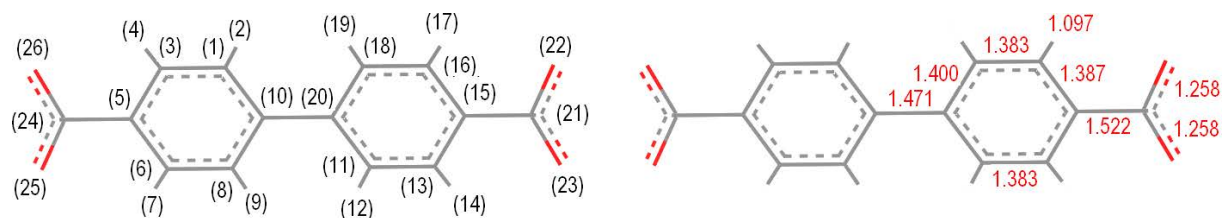


Figure 3.4. Distances interatomiques et labels de la molécule bpdC utilisée pour l'affinement.

## 3.2.2 Description structurale

### 3.2.2.1 Sous-réseaux inorganiques

Le matériau possède une structure lamellaire dans laquelle des feuillets formés de molécules d'eau et d'ions  $Mn(II)$  sont reliés ensemble par des couches de molécules dicarboxylates le long de l'axe **a**. La valeur élevée du paramètre **a** s'explique par la présence de deux types de plans 'inorganiques' alternant le long de cette direction :

*i)* Un premier type de plan 'inorganique' contient la molécule  $H_2O(2)$  en position générale  $8f$  et le cation  $Mn2$  en position spéciale  $4c$  (plans à environ  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  selon **a**). La position générale de cette molécule d'eau implique un rapport  $Mn/H_2O$  de 1 : 2 et on notera ce plan ' $Mn(H_2O)_2$ '. La structure cristallographique de ces feuillets est très similaire à celle des feuillets inorganiques du composé  $Mn(H_2O)_2(bdc)$  (c.f. Figure 2.17).

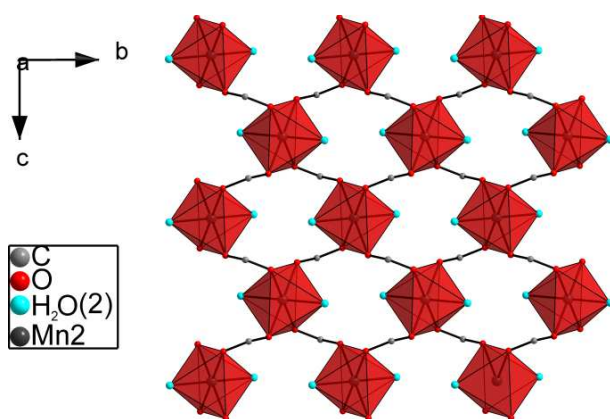
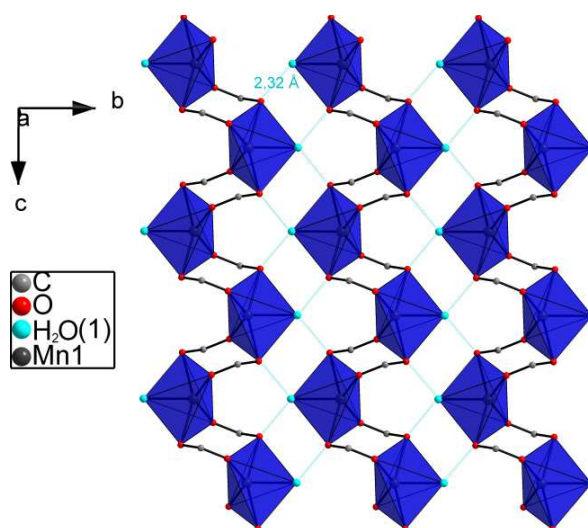
*ii)* Le second type de plan 'inorganique' est construit grâce à la molécule d'eau  $H_2O(1)$  et au cation  $Mn1$ , tous deux en position spéciale  $4e$  (plans à environ 0 et  $\frac{1}{2}$  selon **a**). Le rapport  $Mn/H_2O$  est donc 1 : 1 et on notera ce plan ' $Mn(H_2O)$ '.

Les Figures 3.5 et 3.6 représentent respectivement les plans ' $Mn(H_2O)_2$ ' et ' $Mn(H_2O)$ '. Les distances interatomiques dans ces deux sous-réseaux sont données dans le Tableau 3.3.

Les plans ' $Mn(H_2O)_2$ ' sont formés d'octaèdres d'atomes d'oxygène assez réguliers. Quatre atomes d'oxygène proviennent des fonctions carboxylates de quatre molécules bpdC distinctes (deux de la couche supérieure et deux de la couche inférieure) et de deux molécules d'eau  $H_2O(2)$ . Chaque octaèdre  $[Mn_2O_6]$  est ainsi connecté à quatre autres polyèdres identiques par l'intermédiaire de ponts  $O - C - O$ .

Le sous-réseau ' $Mn(H_2O)$ ' est quant à lui formé de pentaèdres (bipyramides déformées à base triangulaire) dont les sommets correspondent à quatre atomes d'oxygène provenant également de quatre ligand bpdC distincts, et à une molécule d'eau  $H_2O(1)$ . Chaque polyèdre  $[Mn_1O_5]$  est relié à deux autres pentaèdres, chacune de ces deux connexions se faisant via

deux ponts carboxylates  $O - C - O$ . Ces liens chimiques covalents amènent à définir des chaînes en zigzag formées de pentaèdres  $[Mn1O_5]$  connectés ensemble par des ponts carboxylates et se développant le long de l'axe **c**. Dans ces chaînes, les molécules d'eau sont orientées vers l'extérieur, dans les directions  $[010]$  et  $[0-10]$ , donc vers des chaînes adjacentes. Les atomes d'oxygène de ces molécules  $H_2O(1)$  sont, en particulier, équidistants ( $2,319 \text{ \AA}$ ) de deux atomes d'oxygène (atomes  $M\_22$ , fonctions carboxylates). Ces distances sont représentées par des traits bleus sur la Figure 3.6 et correspondent aux distances entre atome donneur et atome accepteur permettant la formation de liaisons hydrogène fortes ( $15 - 40 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , distance donneur – accepteur comprise entre  $2,2$  et  $2,5 \text{ \AA}$  [5,6]). Ces liaisons hydrogène assurent ainsi la connexion des chaînes 'zigzag' adjacentes dans la direction **b**, conférant ainsi un caractère bidimensionnel à ce second sous-réseau 'inorganique'.

Figure 3.5. Sous-réseau inorganique ' $Mn(H_2O)_2$ '.Figure 3.6. Sous-réseau inorganique ' $Mn(H_2O)$ '.Tableau 3.3. Sélection de quelques distances interatomiques dans  $Mn(H_2O)_{1,5}(C_{14}H_8O_4)$ .

| ' $Mn(H_2O)_2$ ' |                         |                                   | ' $Mn(H_2O)$ ' |                    |                                 |
|------------------|-------------------------|-----------------------------------|----------------|--------------------|---------------------------------|
| Mn2              | M_25 (O)                | $2 \times 2,08661(1) \text{ \AA}$ | Mn1            | M_23 (O)           | $2 \times 2,034(2) \text{ \AA}$ |
|                  | M_26 (O)                | $2 \times 2,21442(1) \text{ \AA}$ |                | M_22 (O)           | $2 \times 2,391(2) \text{ \AA}$ |
|                  | $H_2O(2)$               | $2 \times 2,14(1) \text{ \AA}$    |                | $H_2O(1)$          | $1 \times 2,20(2) \text{ \AA}$  |
| Mn2              | Mn2 (pont $O - C - O$ ) | $4,923(8) \text{ \AA}$            | Mn1            | Mn1 (intr chaîne)  | $4,39(1) \text{ \AA}$           |
|                  |                         |                                   | Mn1            | Mn1 (inter chaîne) | $5,547(1) \text{ \AA}$          |
|                  |                         |                                   | $H_2O(1)$      | M_22 (O)           | $2,319 \text{ \AA}$             |

### 3.2.2.2 Ligand biphenyldicarboxylate et réseau métallo-organique

Les deux types de feuillet (b,c) décrits ci-dessus sont connectés par l'intermédiaire de l'unique molécule bpdc, donnant ainsi lieu à une séquence d'empilement ' $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2 - \text{bpdc} - \text{Mn}(\text{H}_2\text{O})$ ' selon la direction  $[100]$  (Figures 3.7 et 3.8). L'espace interfeuillet ' $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2 - \text{Mn}(\text{H}_2\text{O})$ ' vaut environ  $13,3 \text{ \AA}$ .

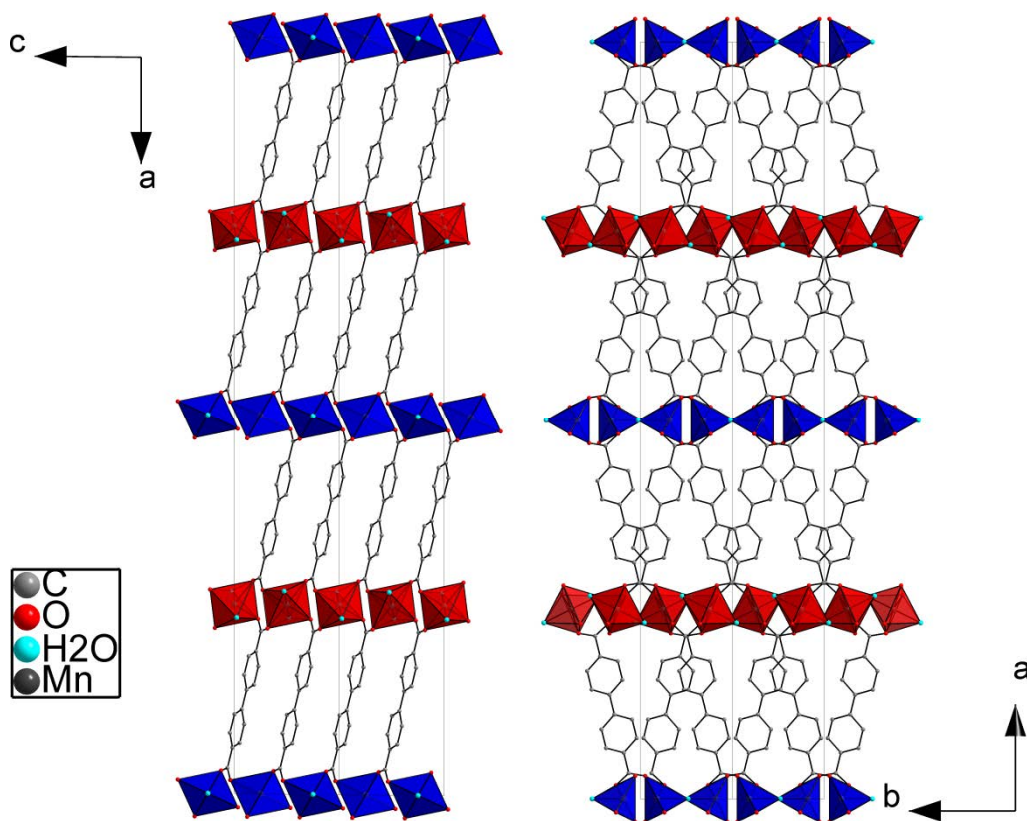


Figure 3.7. Projections de la structure de  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$  selon **b** (gauche) et **c** (droite).

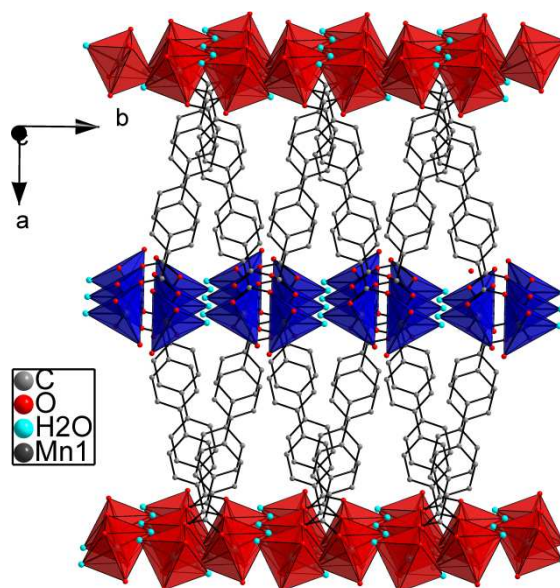


Figure 3.8. Vue générale de la structure de  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$ .

La projection de la structure selon l'axe **c** (Figure 3.7, droite) met en évidence l'angle de 'tilt' de la molécule bpdc par rapport à l'axe **a** ( $\approx 15^\circ$ ). Le miroir translatore **c** génère ainsi deux orientations distinctes pour la molécule dicarboxylate, avec un angle d'environ  $30^\circ$  entre elles.

Le ligand organique est connecté à deux ions Mn1 d'un côté et à deux ions Mn2 de l'autre côté. Le mode de coordination est donc symétrique et tétradentate et chaque atome d'oxygène fait une liaison avec un métal (mode de coordination  $(\kappa^1-\kappa^1)-(\kappa^1-\kappa^1)-\mu_4$ ). La formule complète du solide hybride est donc  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}[(\kappa^1-\kappa^1)-(\kappa^1-\kappa^1)-\mu_4-\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4]$  (Figure 3.9).

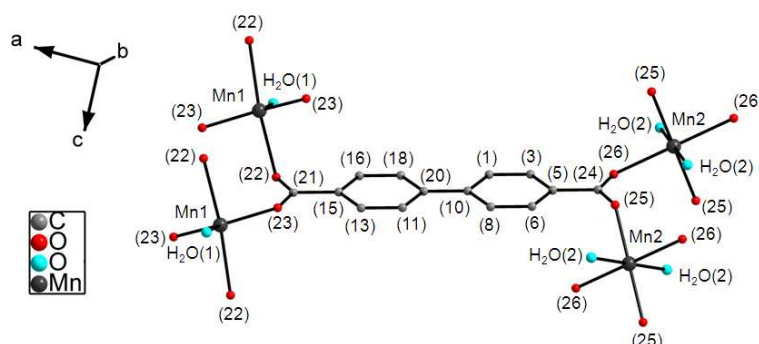


Figure 3.9. Mode de coordination de la molécule biphenyldicarboxylate (bpdc) aux sous-réseaux inorganiques 'Mn(H<sub>2</sub>O)' (gauche) et 'Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>' (droite).

### 3.2.2.3 Spectroscopie vibrationnelle

Les bandes caractéristiques suivantes sont distinguables sur le spectre FT-IR du composé (Figure 3.10) : *i*) une bande large, intense et structurée entre  $3200$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation de liaisons O – H impliquées dans la formation de liaisons hydrogènes plus ou moins fortes (molécules d'eau), *ii*) deux bandes autour de  $3080\text{ cm}^{-1}$  attribuables aux vibrations d'élongation des liaisons C – H portées par des cycles aromatiques, *iii*) une bande à  $1524\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration antisymétrique d'élongation des liaisons C – O de la fonction carboxylate ( $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ ) et la bande d'élongation symétrique correspondante à  $1387\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ ). A nouveau, le faible écart entre les modes de vibration  $\nu_{\text{as}}\text{COO}$  et  $\nu_{\text{s}}\text{COO}$  ( $\Delta\nu_{\text{as-s}} = 137\text{ cm}^{-1}$ ) est caractéristique de fonctions carboxylates pontantes, en accord avec la structure cristallographique. Notons également qu'au moins une partie de la gamme spectrale dans laquelle sont observées les vibrations d'élongation des liaisons O – H est fortement décalée par rapport aux valeurs de référence en l'absence de liaison hydrogène ( $\approx 3600\text{ cm}^{-1}$ ). Ce fort décalage est à attribuer aux liaisons hydrogènes fortes pouvant s'établir entre la molécule d'eau H<sub>2</sub>O(1) et l'atome d'oxygène M\_22 [5,6]. La largeur importante du massif associé aux vibrations d'élongation des liaisons O – H résulte de la combinaison de deux effets. Premièrement, la présence de deux molécules d'eau distinctes

dont les atomes d'hydrogène sont plus ou moins éloignés d'atomes accepteurs engendre l'existence de fréquences distinctes ( $\text{H}_2\text{O}(1) - \text{M}_{22} \approx 2,32 \text{ \AA}$  ;  $\text{H}_2\text{O}(2) - \text{M}_{25} \approx 2,76$  et  $2,95 \text{ \AA}$  ;  $\text{H}_2\text{O}(2) - \text{M}_{26} \approx 2,96 \text{ \AA}$ ). Deuxièmement, les liaisons hydrogènes sont des liaisons faibles conduisant à une largeur de distribution de fréquences de résonance généralement élevée.

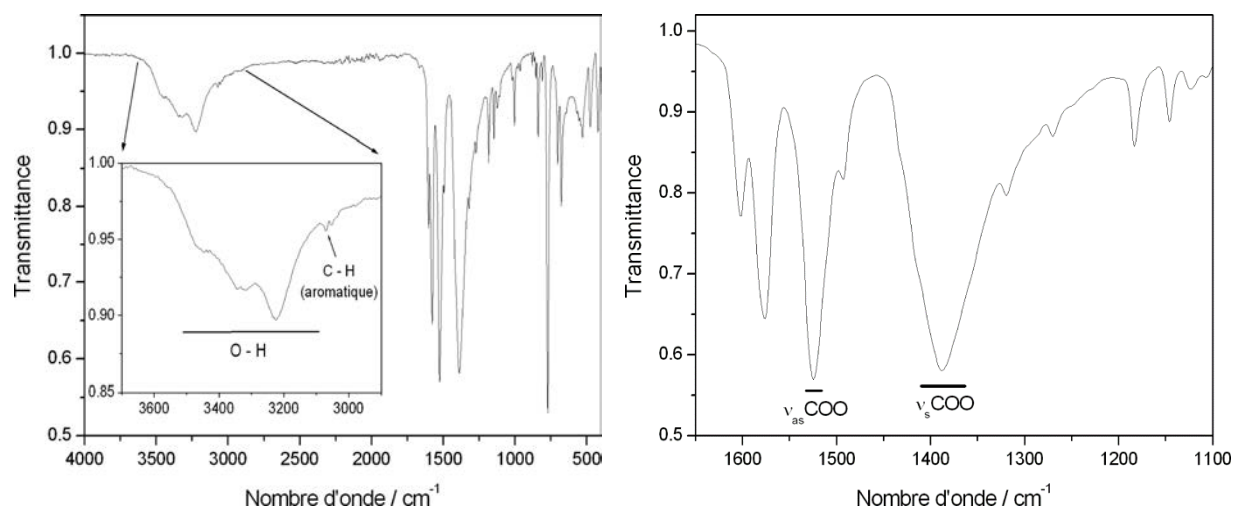


Figure 3.10. Spectre FTIR de  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$ .

### 3.2.2.4 Description topologique

Les cations Mn1 et Mn2 et les carbones M<sub>21</sub> et M<sub>24</sub> des fonctions carboxylates du ligand bpdc ont été choisis pour définir les nœuds de la description topologique de ce solide hybride. Une description topologique prenant en compte les liaisons hydrogène entre les chaînes ‘zigzag’ du sous-réseau  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})$  nécessite d’intégrer un cinquième nœud défini par l’atome d’oxygène de la molécule d’eau  $\text{H}_2\text{O}(1)$ . Cette molécule est alors un nœud reliant l’ion Mn1 auquel ‘elle appartient’ à deux ions Mn1 d’une chaîne ‘zigzag’ adjacente. Nous décrivons dans la suite de ce paragraphe les deux exemples de représentations topologiques possibles en considérant 4 ou 5 nœuds selon que l’on prenne en compte ou non les liaisons hydrogène des feuillets  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})$ .

Les deux réseaux topologiques complets, i.e. avec et sans prise en compte des liaisons hydrogènes, sont représentés Figure 3.11.

La Figure 3.12 présente les plans ‘inorganiques’ seuls dans ces deux représentations topologiques. Le sous-réseau  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2$  (Figure 3.12, gauche) est invariant dans l’une ou l’autre des deux descriptions envisagées, alors que deux simplifications sont possibles pour les feuillets  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})$  (Figure 2.13, milieu et droite).



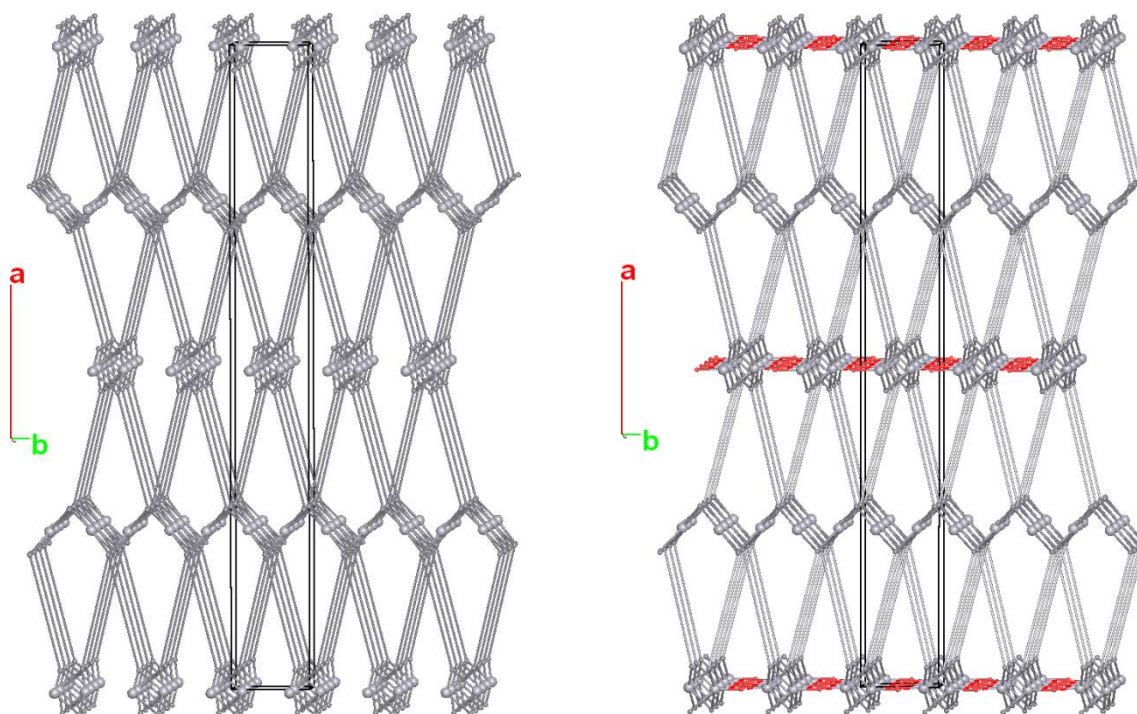


Figure 3.11. Description topologique de  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$ . Légende : grosses sphères grises = nœuds Mn1 ou Mn2, petites sphères grises = nœuds carboxylates (M\_21 ou M\_24), rouge = nœud  $\text{H}_2\text{O}(1)$ . La description donnée à droite correspond à l'ajout d'un cinquième nœud (molécule d'eau) permettant de relier ensemble les objets 1D // c définissant le sous-réseau  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})$  à gauche.

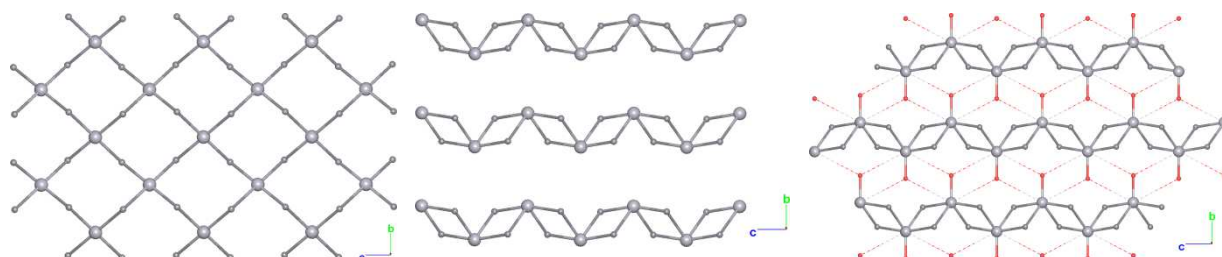


Figure 3.12. Simplification topologique des sous-réseaux inorganiques de  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$  : sous-réseau  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2$  (gauche) et sous-réseau  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})$  sans (milieu) et avec (droite) prise en compte des liaisons hydrogène. Légende : grosses sphères grises = nœuds Mn1 ou Mn2, petites sphères grises = nœuds carboxylates M\_21 ou M\_24, rouge = nœud  $\text{H}_2\text{O}(1)$ .

Topologie du réseau métallo-organique :

- *Figure 3.11 (gauche)* : réseau quadrinodal (3,3,4,4)-connecté de stoechiométrie  $(3\text{-c})_2(3\text{-c})_2(4\text{-c})(4\text{-c})$  et de symbole ponctuel :  $(4.8^2)_2(4^2.8^2.10^2)(8^2.10)_2(8^5.12)$ .
- *Figure 3.11 (droite)* : réseau pentanodal (3,3,3,4,7)-connecté de stoechiométrie  $(3\text{-c})_2(3\text{-c})_2(3\text{-c})(4\text{-c})(7\text{-c})$  et de symbole ponctuel  $(4.8^2)_2(4^2.6)(4^4.6^9.9^8)(8^3)(8^5.10)$ .

### 3.3 Propriétés magnétiques

#### 3.3.1 Mesures magnétiques

La Figure 3.13 présente l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique  $\chi_{dc}$  enregistrée sous un champ  $\mu_0 H_{dc} = 0,1$  T. La valeur du produit  $\chi_{dc}T$  à température ambiante vaut  $4,29 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , en bon accord avec la valeur attendue pour un ion  $Mn(II)$  libre ( $4,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). La présence d'une faible quantité de rhodochrosite, déjà identifiable par diffraction, est visible sur cette courbe ( $MnCO_3$ ,  $T_N = 34$  K) et empêche une interprétation quantitative des données dans le domaine paramagnétique. A mesure que la température diminue  $\chi_{dc}$  augmente continument jusqu'à atteindre un maximum arrondi centré autour de 5,4 K.

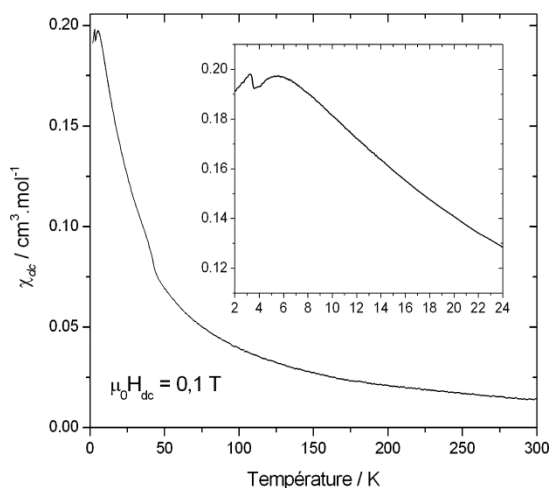


Figure 3.13. Evolution thermique de la susceptibilité magnétique statique  $\chi_{dc}$ .

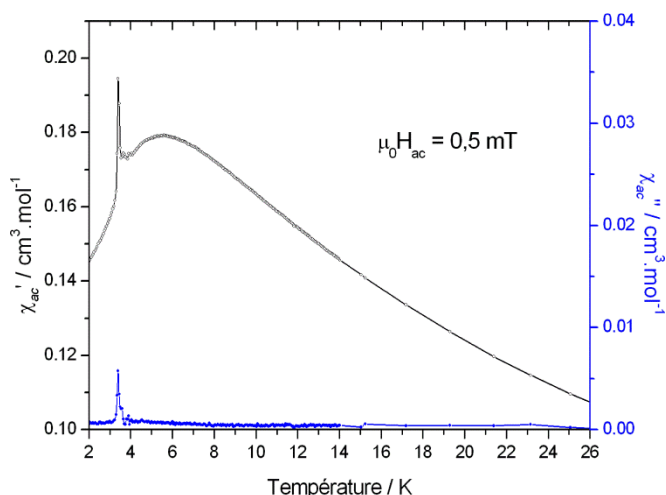


Figure 3.14. Evolution thermique de la susceptibilité magnétique alternative  $\chi_{ac}$ .

Un second pic, plus étroit, est observé à une température de 3,2 K sur la courbe  $\chi_{dc}(T)$ . La mesure de la susceptibilité alternative  $\chi_{ac}$  confirme la position de ces deux signaux et indique une composante imaginaire non nulle pour le signal à 3,2 K (Figure 3.14). La forme de ce second signal et la mesure de plusieurs échantillon laissent penser qu'il est probablement imputable à la mise en ordre magnétique d'une impureté.

La mesure de l'aimantation en fonction du champ à une température de 2 K montre une augmentation linéaire avec, cependant, un très léger changement de pente à  $\mu_0 H_c \approx 1,1$  T. L'aimantation a été enregistrée en champ croissant puis décroissant et aucune hystérèse magnétique n'est observable. La valeur de l'aimantation atteint  $3,11 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le champ maximum  $\mu_0 H_{dc} = 9$  T. Ces observations sont à mettre en parallèle avec le comportement du composé  $Mn(H_2O)_2(bdc)$  (c.f. §2.6.2) pour lequel le faible échange transmis par les ponts



carboxylates entre les ions  $Mn(II)$  des plans ' $Mn(H_2O)_2$ ' est à l'origine de la valeur élevée de l'aimantation en champ fort.

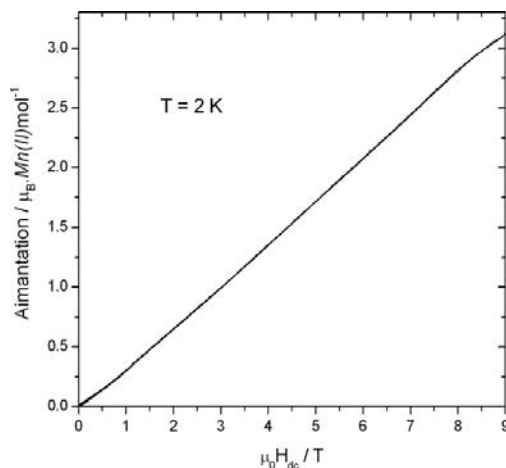


Figure 3.15. Mesure d'aimantation isotherme (2 K) en champ croissant puis décroissant.

### 3.3.2 Mesure de la chaleur spécifique

Afin de mieux comprendre le comportement magnétique du composé  $Mn(H_2O)_{1,5}(C_{14}H_8O_4)$ , nous présentons ici les résultats de la mesure de la chaleur spécifique enregistrée sur un échantillon pastillé de 3 mg. La Figure 3.16 présente ces données et, en particulier, celles enregistrées pour la gamme de température [2 – 5 K] au sein de laquelle deux anomalies sont clairement distinguables. Ces deux pics sont centrés autour de 4,2 et 3,4 K (vs. 5,4 et 3,2 K sur les mesures magnétiques).

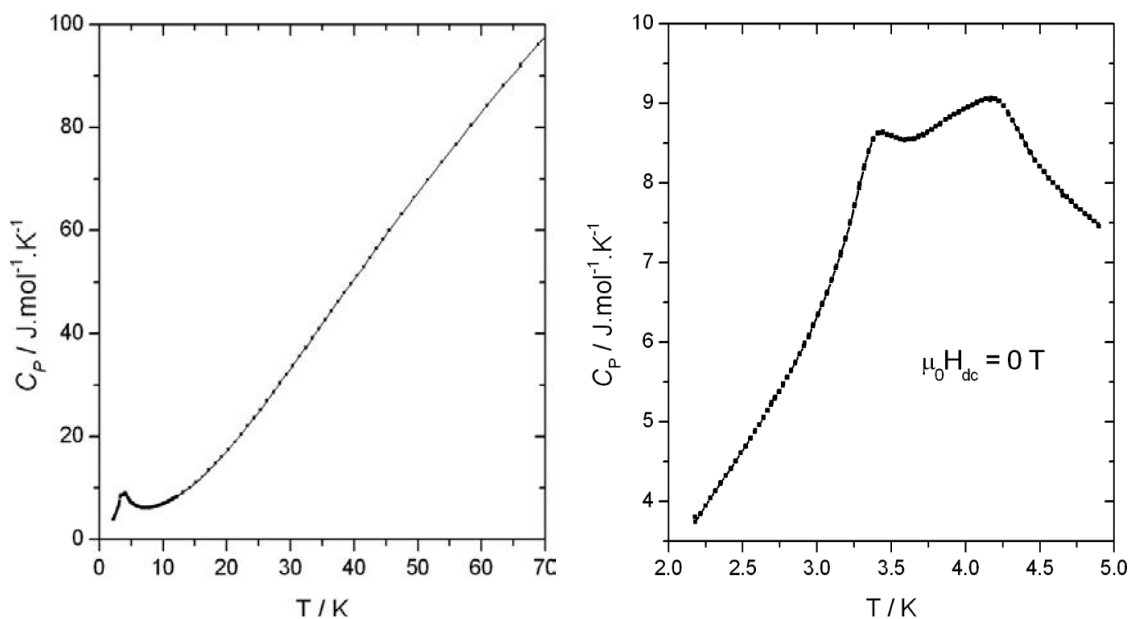


Figure 3.16. Evolution thermique de la chaleur spécifique mesurée en champ magnétique nul.

### 3.3.3 Discussion

Il n'est pas possible, à ce jour, de conclure quant au comportement magnétique du solide hybride  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$ . Cependant, le pic observé à basse température sur les mesures magnétiques est anormalement étroit en comparaison avec celui observé à 5,4 K et il apparaît de façon variable d'un échantillon à l'autre. En considérant que ce pic étroit n'est pas attribuable au composé étudié, on peut interpréter le maximum arrondi de la mesure magnétique comme étant la superposition des deux pics observés en chaleur spécifique. Ce comportement rappellerait ainsi celui récemment observé pour un autre composé hybride,  $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$  [9,10]. Deux types de plans magnétiques existent également dans ce composé. Ils sont basés sur des octaèdres  $[\text{MnO}_6]$  partageant des arêtes dans un cas, et des sommets dans l'autre. Ces feuilletts sont reliés ensembles dans la troisième direction par les molécules de succinate ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ). Les sous-réseaux inorganiques dans ce matériau sont donc plus condensés et l'existence de chemins de superéchange à travers des atomes d'oxygène induit des températures de transitions légèrement plus élevées (6 et 10 K). La mise en ordre consécutive des deux types de plans magnétiques dans cet hybride a été confirmée par des expériences de diffraction des neutrons sur poudre [10].

Il faudra donc poursuivre l'étude de notre composé afin de préciser son comportement magnétique. Autrement dit, il s'agira de confirmer le lien entre les deux pics observables en chaleur spécifique et la mise en ordre successive des deux types de sous-réseau inorganique dans le solide hybride  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$ .

## 3.4 Conclusion

Dans ce troisième chapitre nous avons pu mettre en évidence l'existence d'un composé de type 'polymère de coordination' dont l'originalité structurale est basée sur l'existence de deux sous-réseaux inorganiques. Cette caractéristique a rarement été rencontrée dans la littérature [9]. Nous pouvons émettre l'hypothèse selon laquelle les deux sous-réseaux présents dans ce composé ont un comportement magnétique distinct l'un de l'autre et, qu'en particulier, ils pourraient se mettre en ordre de façon indépendante, successivement à mesure que la température diminue. Il faudra préciser ce point par la suite en synthétisant et en étudiant d'autres échantillons.

## Références

- [1] Anne Carton, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, **2006**.
- [2] Carton, A.; Mesbah, A.; François, M.; Rabu, P. *Z. Kristallogr.* (Suppl. 26) **2007**, 581–586.
- [3] Adel Mesbah, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, **2008**.
- [4] Kaduk, J. A. *Acta Cryst.* **2002**, B58, 815.
- [5] Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [6] Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48–76.
- [7] Drillon, M.; Panissod, P. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 188, 93–99.
- [8] Panissod, P.; Drillon, M. In *Magnetism: Molecules to Materials, IV*; Miller, J. S.; Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002; pp 233–269.
- [9] Saines, P. J.; Melot, B. C.; Seshadri, R.; Cheetham, A. K. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7579–7585.
- [10] Saines, P. J.; Hester, J. R.; Cheetham, A. K. *Phys. Rev. B.* **2010**, 82, 144435.

# Chapitre 4 : Le composé $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$ : ordre à longue distance, dynamique lente de l'aimantation et phénomène d'avalanche

Ce quatrième chapitre présente une étude structurale et magnétique détaillée d'un matériau de structure inédite dans le système métal de transition 3d – hydroxyde – acide alcanedioïque. Ce composé de formule  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$  est un solide hybride à sous-réseau inorganique 1D, comme dans le composé du chapitre 2, mais le caractère unidimensionnel du sous-réseau inorganique est ici très marqué. Cette particularité se manifeste au niveau de son comportement magnétique et donne naissance à un magnétisme très riche. Nous verrons qu'outre le caractère tridimensionnel de l'ordre magnétique à longue distance, des propriétés de dynamique lente émergent dans le domaine ordonné en raison du fort caractère unidimensionnel du magnétisme. Enfin, des phénomènes d'avalanches sont observés dans les cycles d'hystérèse à très basse température et peuvent être interprétés comme conséquence de la dynamique lente du retournement de l'aimantation dans les chaînes.

## 4.1 Synthèse

### 4.1.1 Descriptif expérimental

La synthèse du composé  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$  est réalisée en deux étapes de la façon décrite ci-après. L'acide sébacique ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , Aldrich, 6 mmol = 1,22 g) est dissous dans 10 mL d'eau grâce à une réaction avec une base forte (NaOH). Le pH de cette solution de départ est ajusté à 8,0. Ce milieu réactionnel est ensuite placé dans un réacteur en plastique de 50 mL

équipé d'un 'tube plongeur' permettant la désaération du milieu par un bullage d'argon pendant toute la synthèse. Ce réacteur hermétique est également équipé de deux injecteurs et d'une électrode de pH (c.f. paragraphe I.1.1). Après une désaération d'une dizaine de minutes, l'addition combinée des réactifs débute : *i*) une solution de chlorure de cobalt(II) ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3 mmol = 0,72 g, dans 10 mL d'eau) injectée à vitesse constante, et *ii*) une solution de soude (0,5 M) injectée à vitesse variable. La consigne de pH est fixée à 8,0 et l'addition lente, par les pompes péristaltiques, se fait en 4 heures avec une variation de pH ainsi limitée à  $\pm 0,05$  unités. Au cours de cette première étape, un solide de couleur violette se forme. A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est agité pendant quelques minutes supplémentaires de manière à s'assurer de la stabilité du pH. Le milieu réactionnel est ensuite aspiré sous argon à l'aide d'une seringue de 50 mL connectée au 'tube plongeur'. La totalité de cette seringue est ainsi remplie avec le milieu réactionnel et de l'argon, puis vidée dans un réacteur hydrothermal immédiatement fermé et placé dans une étuve pour une durée de 3 jours à des températures pouvant varier de 150 à 180°C (seconde étape de cette synthèse). Le réacteur est ensuite naturellement refroidit à l'air libre, puis ouvert de manière à récupérer le solide violet formé. Ce dernier est lavé puis centrifugé plusieurs fois avec un mélange eau – éthanol (1:1) et enfin séché à l'air libre.

#### 4.1.2 Commentaires

Le composé présenté dans ce chapitre a été obtenu lors de synthèses visant à améliorer la cristallinité du composé à sous-réseau inorganique 2D de formule  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2$ . Ce dernier n'a pu être obtenu en utilisant la méthode décrite ci-dessus, bien que les conditions expérimentales ne diffèrent que par la méthode de mélange des réactifs (addition lente vs. mélange rapide). Ces résultats semblent donc indiquer que la première étape de la synthèse joue un rôle important dans la stabilisation des diverses phases du système *Co(II)* – hydroxyde – acide alcanedioïque. A ce jour, il reste difficile de dire de quelle façon la vitesse de mélange des réactifs et la faible variation de pH lors de la première étape influent la formation respective des deux matériaux. Une investigation détaillée des paramètres de synthèse dans ce système s'avèrera nécessaire et intéressante à la suite de cette thèse. Le matériau étudié dans ce chapitre a ainsi été obtenu plusieurs fois au cours de cette thèse, avec des cristallinités allant de la poudre bien structurée à la collection de petits monocristaux.

Nous pouvons noter qu'au cours du processus de publication de la structure et des premières analyses du comportement magnétique de  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$  [1], des investigations dirigées par A. K. Cheetham concernant des matériaux de formule  $\text{Mn}_4(\text{OH})_2(\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4)_3$ , avec  $n = 5$  et  $7$ , sont parues [2]. Dans cet article, les auteurs semblent avancer le rôle primordial joué par le rapport entre quantité de base et quantité de ligand dicarboxylate. De nombreux essais de synthèse impliquant des rapports base/dicarboxylate très variables ont été menés et aucun d'entre eux ne nous a permis d'obtenir le composé  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$  sans l'utilisation des pompes péristaltiques. Notons que cette remarque ne saurait signifier que le rapport base/dicarboxylate n'était pas un paramètre pertinent dans les travaux de ces auteurs puisqu'à la fois cation et ligand différent dans les deux études. En revanche, et pour finir, les auteurs de cette publication ont été amenés à penser, de façon assez logique, que cette structure ne peut être stabilisée qu'avec des ions  $\text{Mn(II)}$  en raison de leur capacité à s'accommoder de la coordination 'originale' d'un des sites métalliques de la structure (configuration  $d^5$ , absence de champ de stabilisation des ligands). Ce chapitre montre que d'autres cations 3d ( $\text{Co(II)}$  et  $\text{Fe(II)}$ ) peuvent donner lieu à cette structure.

### 4.1.3 Caractérisations préliminaires

La Figure 4.1 présente une photographie en microscopie optique des cristaux obtenus lors d'une des synthèses de ce matériau. La couleur violette et la forme très allongée de ces cristaux sont en accord avec la présence d'ions  $\text{Co(II)}$  en coordination octaédrique déformée et avec l'existence d'un sous-réseau inorganique 1D, respectivement. L'étude structurale faite au paragraphe 4.2 a été réalisée grâce à ces monocristaux. Notons qu'un autre échantillon, pulvérulent et synthétisé en plus grande quantité, a été utilisé pour l'ensemble des mesures physiques présentées dans ce chapitre.



Figure 4.1. Cristaux en microscopie optique.

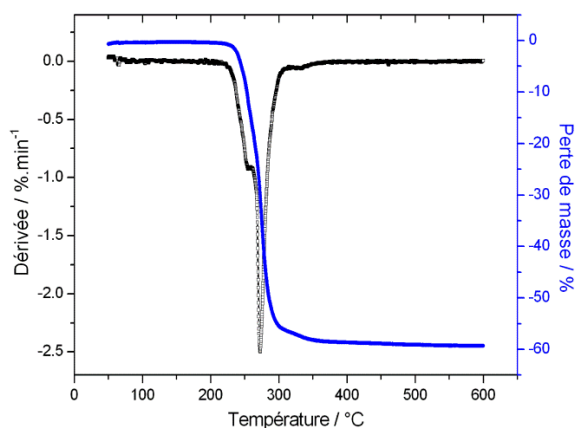


Figure 4.2. Analyse thermogravimétrique sous air.

Lors du chauffage sous air du composé, une perte de masse est observée entre 220 et 380°C (Figure 4.2). La perte de masse totale expérimentale est en bon accord avec la valeur attendue pour la dégradation des molécules de sébacate (-59.8 % observé ; -63.1 % calculé pour  $1 \text{ Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3 \rightarrow 4/3 \text{ Co}_3\text{O}_4$ ). Le résidu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est identifié par diffraction des rayons X sur poudre.

Le matériau a également été caractérisé par spectroscopie d'absorption (Figure 4.3) et vibrationnelle (Figure 4.4). Le spectre d'absorption mesuré dans le visible permet de distinguer plusieurs bandes larges centrées autour de 485, 513, 555 et 615 nm. Les transitions électroniques d – d attendues pour un ion  $\text{Co(II)}$  en site octaédrique régulier [3] sont : 500 et 550 nm pour la transition  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  et 630 nm pour la transition  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ . Le nombre de bandes observées ainsi que les écarts à ces valeurs tabulées sont en accord avec l'existence de deux sites pour  $\text{Co(II)}$  ainsi qu'avec la géométrie très déformée de l'un d'entre eux (vide infra). Le spectre FT-IR présente les bandes caractéristiques attendues, parmi lesquelles : *i)* les bandes d'élongation des liaisons C – H alkyles de la chaîne du sébacate à 2975, 2962, 2954, 2937, 2925, 2893, 2863 et 2852  $\text{cm}^{-1}$ , *ii)* une bande fine et intense à 3448  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation d'une liaison O – H non impliquée dans la formation de liaisons hydrogènes (groupement hydroxyde), et *iii)* deux bandes intenses à 1554 et 1398  $\text{cm}^{-1}$  respectivement assignées aux modes antisymétrique et symétrique de vibration d'élongation des liaisons C – O de la fonction carboxylate. Le faible écart entre ces deux modes de vibration ( $\Delta\nu_{\text{as-s}} = 156 \text{ cm}^{-1}$ ) est caractéristique de fonctions carboxylates pontantes, en accord avec la description structurale présentée au paragraphe suivant.

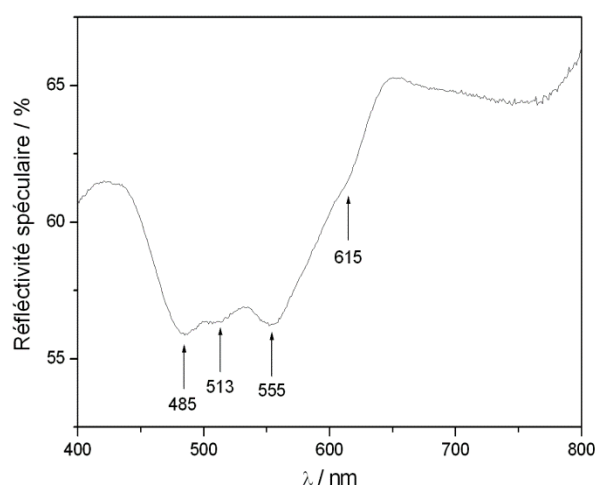


Figure 4.3. Spectre d'absorption.

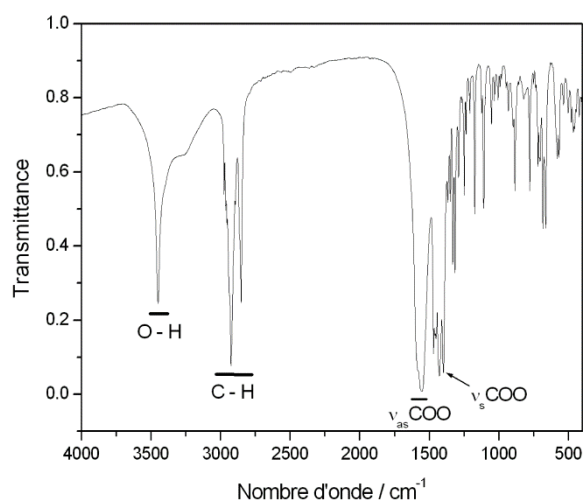


Figure 4.4. Spectre infrarouge.

## 4.2 Structure cristallographique et description topologique

### 4.2.1 Résolution structurale

La résolution de cette structure a été faite à partir d'un petit monocristal ( $50 \times 20 \times 10 \mu\text{m}$ ) parmi ceux présentés sur la Figure 4.1. Un total de 20 974 réflexions, dont 2841 indépendantes, ont été collectées sur le diffractomètre BRUKER APEX II en utilisant la radiation de la microsource au molybdène ( $2\theta_{\text{max}} = 49,42^\circ$ ). Le fichier de réflexions ainsi créé a permis de positionner tous les atomes de Co, C et O par les méthodes directes. Toutes ces positions atomiques ont été affinées en incluant des facteurs d'agitation thermique anisotropes. Les atomes d'hydrogène ont été placés géométriquement grâce à la routine 'HFIX' lors de l'affinement de la structure. L'ensemble des paramètres relatifs à la structure et à son affinement est présenté dans les Tableaux 4.1 et 4.2.

Tableau 4.1. Paramètres de l'affinement sur monocristal (100 K).

| Composé                                                   | $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$ |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| M ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )                      | 870,42                                                             |
| Système cristallin                                        | Monoclinique                                                       |
| Groupe d'espace (numéro)                                  | $P 2_1/c$ (14)                                                     |
| a ( $\text{\AA}$ )                                        | 15,1992(14)                                                        |
| b ( $\text{\AA}$ )                                        | 4,9120(4)                                                          |
| c ( $\text{\AA}$ )                                        | 22,877(2)                                                          |
| $\beta$ ( $^\circ$ )                                      | 101,504(10)                                                        |
| V ( $\text{\AA}^3$ )                                      | 1673,6(3)                                                          |
| Z                                                         | 2                                                                  |
| $\rho_{\text{calculé}}$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) | 1,727                                                              |
| Longueur d'onde $\lambda$ ( $\text{\AA}$ )                | 0,71073                                                            |
| Coefficient d'absorption $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )       | 2,016                                                              |
| Nombre de réflexions (indépendantes)                      | 20 974 (2841)                                                      |
| Nombre de paramètres                                      | 218                                                                |
| $R_{\text{int}}$                                          | 0,16                                                               |
| $R_1 \forall I$ ( $I > 2 \sigma_I$ )                      | 0,1063 (0,0545)                                                    |
| $wR_2 \forall I$ ( $I > 2 \sigma_I$ )                     | 0,1236 (0,1095)                                                    |



Tableau 4.2. Positions atomiques pour  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$ .

| Atome             | x          | y           | z           | $U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$ |
|-------------------|------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| Co01              | 0,90375(5) | 0,06059(15) | 0,25459(4)  | 0,0235(3)                      |
| Co02              | 1,02737(6) | 0,10852(15) | 0,15734(4)  | 0,0269(3)                      |
| O003 (sébacate-1) | 1,2071(3)  | -0,1888(8)  | 0,26201(19) | 0,0285(11)                     |
| O004 (OH)         | 0,9786(3)  | 0,3409(7)   | 0,21692(18) | 0,0231(10)                     |
| O005 (sébacate-1) | 1,0742(3)  | 0,7249(7)   | 0,15413(18) | 0,0275(10)                     |
| O006 (sébacate-1) | 1,1509(3)  | 0,1961(7)   | 0,21724(18) | 0,0260(10)                     |
| O007 (sébacate-2) | 0,9142(3)  | 0,0352(9)   | 0,0959(2)   | 0,0397(12)                     |
| O008 (sébacate-1) | 1,0740(3)  | 0,3532(8)   | 0,10006(18) | 0,0319(11)                     |
| O009 (sébacate-2) | 0,8754(3)  | -0,1591(8)  | 0,17276(19) | 0,0346(11)                     |
| C010 (sébacate-1) | 1,2135(4)  | 0,0533(12)  | 0,2485(3)   | 0,0211(14)                     |
| C011 (sébacate-1) | 1,8802(4)  | 0,2579(12)  | 0,4399(3)   | 0,0287(15)                     |
| C012 (sébacate-1) | 1,3023(4)  | 0,1957(12)  | 0,2664(3)   | 0,0329(16)                     |
| C013 (sébacate-1) | 1,7858(4)  | 0,3704(12)  | 0,4162(3)   | 0,0307(16)                     |
| C014 (sébacate-1) | 1,6249(4)  | 0,2801(13)  | 0,3681(3)   | 0,0392(18)                     |
| C015 (sébacate-1) | 1,0861(4)  | 0,5988(13)  | 0,1066(3)   | 0,0250(15)                     |
| C016 (sébacate-2) | 0,7051(4)  | -0,0260(13) | 0,0668(3)   | 0,0356(17)                     |
| C017 (sébacate-1) | 1,5467(4)  | 0,0832(13)  | 0,3536(3)   | 0,0381(17)                     |
| C018 (sébacate-2) | 0,6195(4)  | -0,1433(13) | 0,0299(3)   | 0,0394(18)                     |
| C019 (sébacate-1) | 1,4633(4)  | 0,2163(13)  | 0,3176(3)   | 0,0382(18)                     |
| C020 (sébacate-1) | 1,3792(4)  | 0,0420(12)  | 0,3038(3)   | 0,0345(17)                     |
| C021 (sébacate-2) | 0,8631(4)  | -0,1091(12) | 0,1182(3)   | 0,0266(15)                     |
| C022 (sébacate-2) | 0,5426(4)  | 0,0574(13)  | 0,0184(3)   | 0,0393(18)                     |
| C023 (sébacate-1) | 1,7142(4)  | 0,1573(13)  | 0,3982(3)   | 0,0384(18)                     |
| C024 (sébacate-2) | 0,7818(4)  | -0,2268(13) | 0,0784(3)   | 0,0336(17)                     |

## 4.2.2 Structure cristallographique

### 4.2.2.1 Sous-réseau inorganique

Une vue d'ensemble de la structure est proposée Figure 4.5. Le composé  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$  cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P 2_1/c$ , l'unité asymétrique est formée de

deux atomes de Co, un groupement  $\text{OH}^-$  et deux molécules de sébacate. La structure se compose d'un sous réseau inorganique 'chaînes de cobalt' se développant le long de l'axe **b**. Ces chaînes sont constituées de deux sites de cobalt cristallographiquement indépendants (Co1 et Co2), et tous deux en position générale (4e). Chaque site donne lieu à deux positions, notées a et b, via l'axe hélicoïdal. L'atome Co1 est connecté dans une géométrie octaédrique légèrement déformée à deux atomes d'oxygène de deux groupements hydroxyde et à quatre atomes d'oxygène provenant de quatre molécules de sébacate. Les sites Co1 sont reliés ensemble par le partage d'un sommet formé par l'atome d'oxygène du groupement  $\text{OH}^-$ , formant ainsi une chaîne infinie  $[\text{Co1a} - \text{OH} - \text{Co1b}]$  'en zigzag', avec un angle de  $136^\circ$ , et une distance Co1a - Co1b de  $3,857(2) \text{ \AA}$ . L'atome Co2 se lie quant à lui, selon une bipyramide trigonale déformée, à cinq atomes d'oxygène provenant d'un ion  $\text{OH}^-$  et de quatre molécules dicarboxylates distinctes. Le groupement hydroxyde est ainsi connecté à trois atomes de cobalt (deux Co1 et un Co2) et sera donc désigné comme un groupement  $\mu_3\text{-OH}^-$ . Un sixième atome d'oxygène est nettement plus distant de Co2 et provient d'une molécule de sébacate déjà impliquée dans l'environnement coordinant des deux sites métalliques. Le site Co2 (polyèdres rouges) peut ainsi être décrit en coordination dite '5 + 1' correspondant à l'octaèdre très déformé représenté Figure 4.5 ou simplement en coordination 5 (bipyramide trigonale déformée, voir Figure 4.6). Cette dernière illustration permet également de distinguer clairement les différentes connexions entre les deux sites métalliques : le site Co2 partage *i)* une arête formée d'un ion hydroxyde et d'un oxygène d'une fonction carboxylate

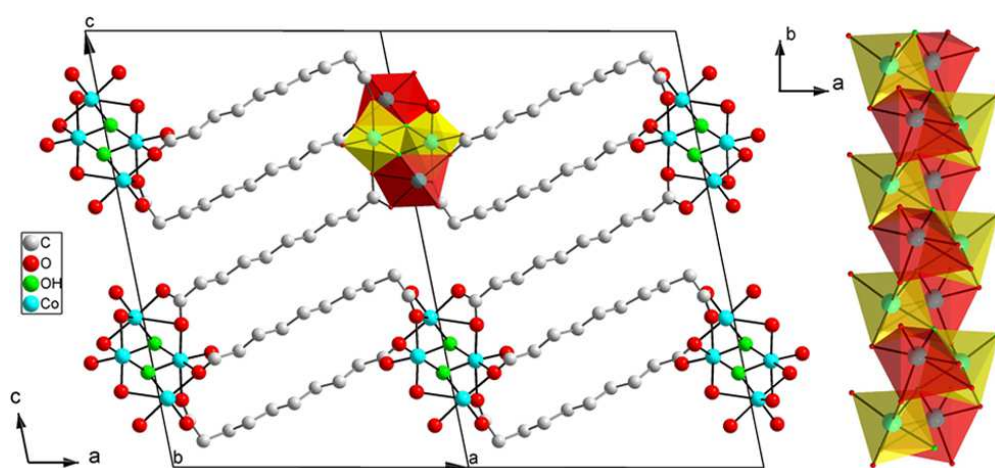


Figure 4.5. Structure du composé  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$ . Gauche : vue suivant l'axe **b** présentant la connexion des sous-réseaux inorganiques entre eux via les molécules de sébacate. Droite : sous-réseau inorganique vu suivant l'axe **c** (JAUNE : Site Co1 ; ROUGE : Site Co2). Le sixième atome d'oxygène du site Co2 (O009 à  $2,745(6) \text{ \AA}$  de Co2) est inclus dans le polyèdre représenté en rouge.

avec un premier site Co1, *ii*) un sommet formé d'un atome d'oxygène d'une fonction carboxylate avec un second site Co1, et enfin *iii*) un sommet (groupement OH<sup>-</sup>) ou une arrête (groupement OH<sup>-</sup> et atome d'oxygène d'un sébacate) avec un troisième site Co1, selon que l'on considère l'une ou l'autre des descriptions pour l'environnement de Co2. Les sites Co2 n'ont quant à eux aucun atome d'oxygène en commun.

Les distances Co – O des deux sites décrits ci-dessus sont données dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3. Sélection de distances interatomiques dans  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$ .

| Co1O <sub>6</sub> |                     |            | Co2O <sub>5+1'</sub> |                     |             |
|-------------------|---------------------|------------|----------------------|---------------------|-------------|
| Co1               | O004 <sub>OH</sub>  | 2,083(7) Å | Co2                  | O004 <sub>OH</sub>  | 2,024(7) Å  |
|                   | O004 <sub>OH</sub>  | 2,076(7) Å |                      | O005 <sub>COO</sub> | 2,022(4) Å  |
|                   | O005 <sub>COO</sub> | 2,203(5) Å |                      | O006 <sub>COO</sub> | 2,137(13) Å |
|                   | O006 <sub>COO</sub> | 2,128(5) Å |                      | O007 <sub>COO</sub> | 2,025(12) Å |
|                   | O009 <sub>COO</sub> | 2,130(6) Å |                      | O008 <sub>COO</sub> | 2,011(7) Å  |
|                   | O003 <sub>COO</sub> | 2,062(5) Å |                      | O009 <sub>COO</sub> | 2,745(6) Å  |
| Co1a              | Co1b                | 3,857(2) Å | Co2a                 | Co2b                | 5,110(7) Å  |
| Co1a              | Co1a                | 4,912(1) Å | Co2a                 | Co2a                | 4,912(1) Å  |

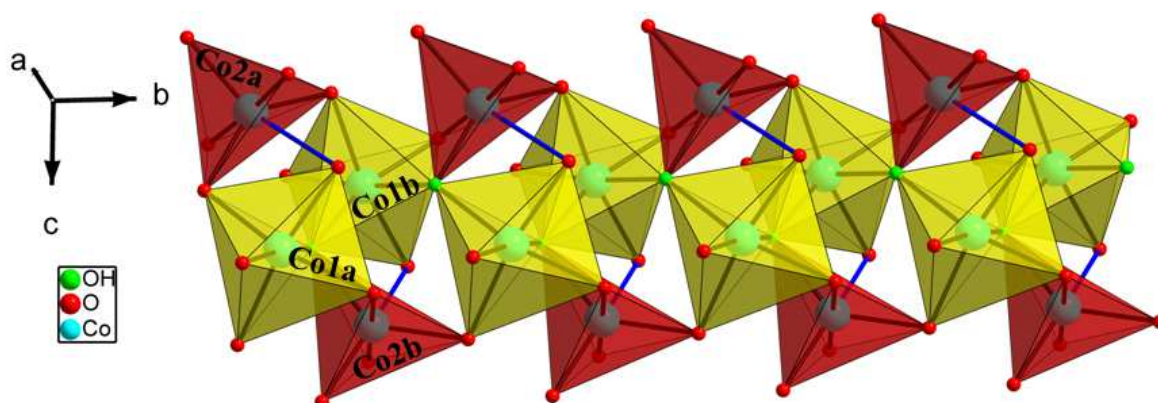


Figure 4.6. Vue détaillée du sous-réseau inorganique de  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$  mettant en évidence la chaîne [Co1a – OH – Co1b] ‘en zigzag’ (JAUNE : Site Co1) décorée de part et d’autre par les sites Co2 (ROUGE : Site Co2). Le sixième atome d’oxygène du site Co2 (O009 à 2,745(6) Å de Co2) n’est pas inclus dans le polyèdre rouge mais son éventuelle connexion à Co2 est représentée par le trait de liaison bleu.

#### 4.2.2.2 Ligands sébacates et réseau métallo-organique

Les chaînes inorganiques sont connectées entre elles grâce à deux molécules de sébacate cristallographiquement indépendantes, et ce de manière à former le réseau métallo-organique présenté sur la Figure 4.5. Les chaînes inorganiques adjacentes selon la direction  $[100]$  sont liées entre elles par deux molécules sébacate-1, donnant ainsi naissance à des plans (a,b) infinis. On peut noter que cette molécule ‘sébacate-1’ présente un angle de torsion d’environ  $63^\circ$  à l’une de ses extrémités (Figure 4.7). Une seconde molécule ‘sébacate-2’ relie les chaînes de cobalt entre elles dans la direction  $[201]$ , générant ainsi le réseau métallo-organique tridimensionnel de ce matériau. Nous pouvons noter que le centre de symétrie de la structure coïncide avec le centre géométrique de la molécule sébacate-2, cette dernière étant ainsi définie, cristallographiquement, par la moitié d’une molécule.

Les modes de coordination des molécules de sébacate sont représentés sur la Figure 4.8, ils sont tous deux symétriques et hexadentates. La molécule sébacate-1 est connectée à 6 atomes de cobalt (notation  $\mu_6$ ) alors que la molécule sébacate-2 n’est connectée qu’à 4 atomes de cobalt (notation  $\mu_4$ ). La formule complète de ce solide hybride est  $\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2[(\kappa^1\text{-}\kappa^1\text{-}\mu_2)\text{-(}\kappa^1\text{-}\kappa^1\text{-}\mu_2\text{)-}\mu_6\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4]_2[(\kappa^2\text{-}\kappa^1\text{-}\mu_2)\text{-(}\kappa^2\text{-}\kappa^1\text{-}\mu_2\text{)-}\mu_4\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4]$ .

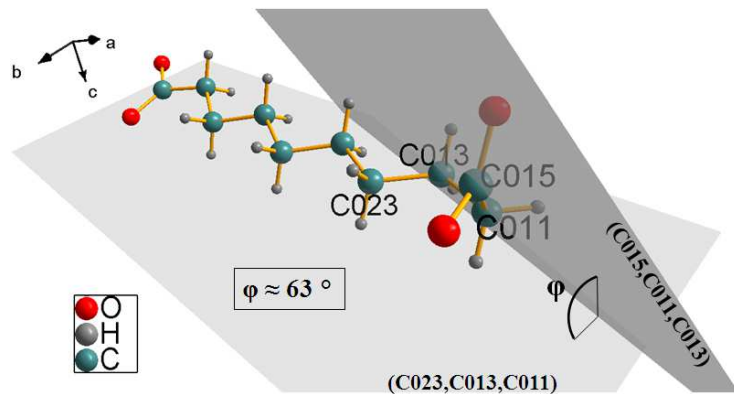


Figure 4.7. Vue en perspective du dicarboxylate ‘sébacate-1’ montrant l’importance de l’angle dièdre entre les plans (C023,C013,C011) et (C015,C011,C013).

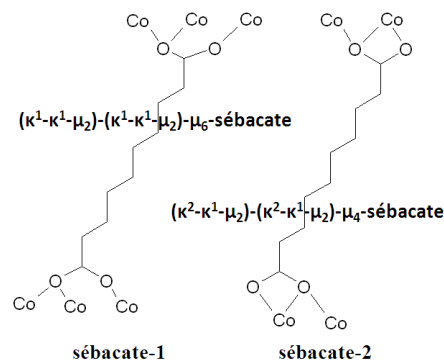


Figure 4.8. Modes de coordination des molécules de sébacate.

Une dernière information importante à propos de cette structure concerne les distances entre les chaînes de cobalt. En considérant le centre géométrique des sous-réseaux inorganiques  $(0, y, 1/4)$  et  $(0, y, 3/4)$ , les distances approximatives entre ‘centres’ de chaînes sont :

- $\approx 11,4 \text{ \AA}$  ( $= \frac{1}{2} \cdot \mathbf{c}$ ) selon la direction  $[001]$
- $\approx 15,2 \text{ \AA}$  ( $= \mathbf{a}$ ) selon la direction  $[100]$

- $\approx 17,2 \text{ \AA}$  selon la direction  $[201]$
- $\approx 20,8 \text{ \AA}$  selon la direction  $[-201]$

Enfin, nous pouvons noter l'absence de lien chimique entre les chaînes de cobalt selon la direction  $[001]$ , i.e. selon la direction de la distance interchaîne la plus courte.

### 4.2.3 Description topologique

La structure cristallographique du composé  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$  peut être simplifiée par l'application d'une approche topologique uninodale (Figure 4.9). Cette représentation, très simplifiée, permet de mettre en évidence le caractère unidimensionnel prononcé du composé étudié. Le nœud unique considéré dans cette approche est formé par des paires d'atomes 'Co1 – Co2'. Ces nœuds sont pentaconnectés selon des directions correspondant à une géométrie de type bipyramide trigonale. Deux des cinq connexions se font dans les directions  $[010]$  et  $[0-10]$ , décrivant ainsi le sous-réseau inorganique 1D de notre composé. Les trois connexions restantes correspondent aux liaisons interchaînes via les molécules de sébacate. Deux d'entre elles se font selon les directions  $[100]$  et  $[-100]$  grâce à la molécule sébacate-1, tandis que la dernière fait intervenir le dicarboxylate sébacate-2 selon les directions  $[201]$  ou  $[-201]$  alternativement d'un nœud à l'autre le long de **b**. Ces cinq connexions sont facilement visualisées sur la Figure 4.9 (droite) représentant deux nœuds adjacents d'une même chaîne inorganique.

Le réseau résultant de cette approche topologique est un réseau de type 'bnn' (*boron nitride net*) dont le symbole de Schläfli est  $4^6.6^4$ .

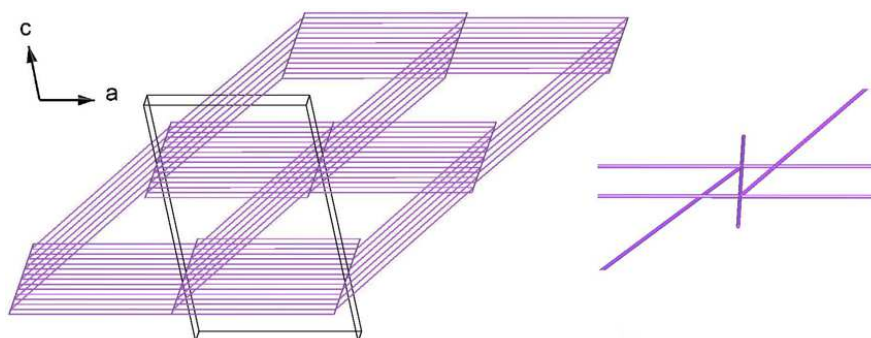


Figure 4.9. Représentation simplifiée du solide hybride  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$  : réseau tridimensionnel topologique de type 'bnn' superposé à la maille cristallographique (gauche) et nœuds adjacents du sous-réseau inorganique 1D (droite).

## 4.3 Propriétés magnétiques statiques à $T \geq 2$ K

### 4.3.1 Spécificités des ions $Co(II)$

#### 4.3.1.1 Moment orbital partiellement bloqué et valeur du moment

Il convient de faire quelques rappels sur les propriétés électroniques des ions  $Co(II)$ . L'étude des propriétés magnétiques de composés contenant ces ions  $3d^7$  en coordination six et en configuration haut-spin (HS), i.e.  $S_{Co} = 3/2$ , est généralement plus délicate que pour ceux contenant des ions pouvant être décrits dans le formalisme d'une contribution de spin seule [4,5]. En effet, l'état fondamental électronique triplet  ${}^4T_{1g}$  de l'ion  $Co(II)$  en champ octaédrique parfait s'accompagne d'un moment angulaire orbital ( $\mathbf{L} = 1$ ). Ce moment angulaire orbital est souvent partiellement bloqué lorsque l'environnement de coordination est déformé. Ainsi, on prévoit un moment effectif de  $6,63 \mu_B$  pour l'ion libre et de  $3,87 \mu_B$  en cas de blocage total du moment orbital, les valeurs expérimentales étant souvent intermédiaires.

En considérant le cas du champ de ligand octaédrique parfait, la présence d'un moment orbital non-nul permet d'induire, à travers le couplage spin-orbite, une levée de dégénérescence de l'état triplet fondamental en trois niveaux distincts  $J = 1/2$ ,  $J = 3/2$  et  $J = 5/2$  (Figure 4.10). À mesure que la température diminue, une dépopulation des plus hautes énergies parmi ces trois niveaux intervient et le moment magnétique est ainsi dépendant de la température. Les variations ainsi induites sur les courbes thermomagnétiques sont communément appelés effets de couplage spin-orbite. Pour ces mêmes raisons, on invoque parfois un spin effectif  $1/2$  (noté  $S_{eff} = 1/2$ ) pour les ions  $Co(II)$  à basse température.

En réalité, les ions  $Co(II)$  possèdent très rarement un environnement de coordination strictement octaédrique et, lorsque des distorsions apparaissent, outre le blocage du moment angulaire orbital déjà évoqué, la dégénérescence de l'état triplet se trouve également modifiée. Par exemple, une distorsion tétragonale du champ de ligand octaédrique, correspondant à une élongation des liaisons apicales, implique l'existence d'un état fondamental  ${}^4A_{2g}$  et d'un état excité  ${}^4E_g$  (Figure 4.11). Le moment angulaire orbital n'étant, en général, que partiellement bloqué par les distorsions du champ de ligand, le couplage spin-orbite intervient encore sur les niveaux électroniques et son effet combiné à celui des distorsions conduit à six doublets de Kramers. Dans le cas de la distorsion tétragonale, et lorsque la séparation

énergétique entre les niveaux  ${}^4A_{2g}$  et  ${}^4E_g$  est suffisamment importante, seuls les deux doublets de Kramers  $M_S = \pm 1/2$  (état fondamental) et  $M_S = \pm 3/2$  (premier état excité) sont occupés.

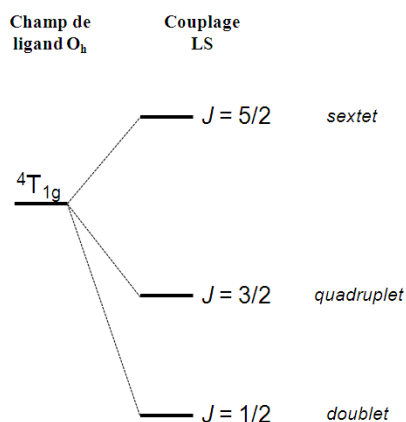


Figure 4.10. Effet du couplage spin-orbite sur l'état électronique fondamental d'un ion  $Co(II)$  haut-spin en champ octaédrique régulier.

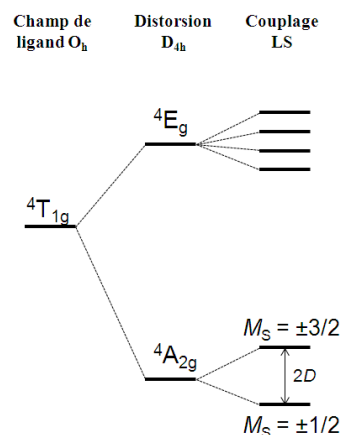


Figure 4.11. Effets combinés d'une distorsion tétragonale et du couplage spin-orbite sur les niveaux énergétiques d'un ion  $Co(II)$  haut-spin.

#### 4.3.1.2 Anisotropie magnétique

Nous avons décrit, ci-dessus, les effets des propriétés électroniques particulières des ions  $Co(II)$  sur la valeur du moment magnétique. Une seconde conséquence du blocage seulement partiel du moment angulaire orbital de ces ions  $3d^7$  réside dans leur forte anisotropie magnétique [6]. Cette particularité est à l'origine de l'engouement très important pour ces ions dans la construction des matériaux magnétiques moléculaires. Des revues récentes présentent l'état de l'art des molécules aimants (*Single Molecule Magnets* [7]) et des solides hybrides (*Magnetic Metal-Organic Frameworks* [8]) à base de  $Co(II)$ .

La principale source d'anisotropie magnétique dans les composés impliquant ces ions  $Co(II)$  est l'anisotropie locale (*single-ion anisotropy*) qui peut être vue comme une conséquence directe du fait que le moment de spin  $\mathbf{S}$  d'un électron  $3d$  'ressent' la forme de l'environnement électronique des ligands via son couplage avec le moment orbital. Considérons une anisotropie magnétique locale uniaxiale dirigée le long d'un axe  $z$ . Cette anisotropie magnétocristalline est à relier au paramètre  $D$ , dit paramètre axial d'éclatement en champ nul (*zero-field splitting*, *ZFS*). Le terme '*zero-field splitting*' est employé car l'éclatement observé en champ nul – et induit par les distorsions environnementales – peut également être obtenu par l'application d'un champ magnétique axial en l'absence de toute distorsion (*effet Zeeman du premier ordre*). Pour reprendre l'exemple de la déformation axiale du champ de ligand octaédrique (c.f. Figure 4.11), la séparation entre les niveaux

énergétiques les plus bas ( $M_S = \pm 1/2$  et  $M_S = \pm 3/2$ ) est considérée comme étant l'éclatement en champ nul et vaut  $2D$ . On note que  $D$  est positif lorsque le niveau le plus bas en énergie a la valeur de  $M_S$  la plus petite et inversement. Venons-en à la relation entre le paramètre  $D$  et l'anisotropie uniaxiale locale de l'ion : en distinguant l'orientation du champ magnétique appliqué par rapport à l'axe facile d'aimantation  $z$ , l'écriture des susceptibilités parallèle ( $\chi_z$ ) et perpendiculaire ( $\chi_{xy}$ ) à partir de l'équation de Van Vleck permet d'introduire le paramètre énergétique  $D$ . A mesure que  $D$  prend une valeur de plus en plus importante, les valeurs des susceptibilités  $\chi_z$  et  $\chi_{xy}$  sont de plus en plus différentes, i.e. l'anisotropie locale de l'ion s'accroît. Notons enfin qu'une anisotropie uniaxiale impliquant  $\chi_z > \chi_{xy}$  (type Ising) correspond à une valeur négative du paramètre  $D$ .

Nous avons discuté l'anisotropie locale, prépondérante dans l'anisotropie magnétique des composés à base d'ions  $Co(II)$ , il faut cependant garder à l'esprit qu'elle n'est pas la seule source d'anisotropie magnétique. En effet, les interactions dipolaires sont, par nature, anisotropes et les interactions d'échange peuvent également constituer une source d'anisotropie. La prépondérance de l'anisotropie locale dans l'anisotropie des composés du  $Co(II)$  est renforcée par le fait que le couplage spin-orbite affaiblit l'anisotropie des interactions d'échange [9].

#### 4.3.1.3 Géométries non-octaédriques

La géométrie particulière du site  $Co2$  nous amène naturellement à évoquer les propriétés magnétiques des ions  $Co(II)$  impliqués dans des environnements de coordination autres que celles de l'octaèdre parfait et de l'octaèdre à distorsion axiale évoquées précédemment. La coordination tétraédrique des ions  $Co(II)$  est presque aussi commune que la coordination octaédrique, l'état fondamental est  $^4A_2$  et les moments effectifs sont souvent de l'ordre de 4,5 à 4,8  $\mu_B$ . La forte anisotropie magnétique pouvant se dégager d'un tel environnement a récemment été mise en exergue par la découverte de phénomènes de relaxation lente, en champ nul, dans la phase paramagnétique du complexe mononucléaire de formule  $[Co(SPh)_4]^{2-}$  [10]. Les ions  $Co(II)$  en coordination plan-carré sont rares et adoptent l'état bas-spin ( $S = 1/2$ ) avec une contribution orbitale faible et un moment effectif de 2,2 à 2,7  $\mu_B$ . Enfin, la coordination de  $Co(II)$  par 5 atomes, bien qu'assez rare, existe et donne lieu à des géométries de type bipyramide trigonale ou pyramide à base carrée. Les propriétés magnétiques en termes de couplage spin-orbite et de moment effectif peuvent être considérées comme intermédiaires entre celles des ions en coordinations tétraédrique et octaédrique. Citons en premier exemple l'étude magnétique détaillée de l'hydroxyphosphate de cobalt(II)



$\text{Co}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$  [11], composé dans lequel coexistent des sites  $\text{CoO}_5$  et  $\text{CoO}_6$ . L'anisotropie magnétique des deux sites a également été étudiée par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique dans le composé isostructural au zinc dopé au cobalt [12]. Les auteurs ont déterminé un tenseur  $\mathbf{g}$  fortement anisotrope pour l'ion en coordination bipyramidale trigonale. Un second et récent exemple illustre bien l'anisotropie locale des ions  $\text{Co(II)}$  pentacoordinés en géométrie pyramidale à base carrée d'atomes d'azote [13]. Cet article présente deux complexes mononucléaires basés sur un ligand dont seul un substituant varie entre les deux composés. Cette modification chimique permet de déplacer plus ou moins l'ion métallique en dehors du plan carré, modifiant ainsi l'anisotropie locale du site.

### 4.3.2 Mesures isochamps

#### 4.3.2.1 Observations expérimentales et commentaires

La variation thermique de l'aimantation a tout d'abord été enregistrée dans la gamme de température [2 – 300 K] pour des champs magnétiques statiques ( $\mu_0 H_{\text{dc}}$ ) de 50 et 200 mT. La Figure 4.12 représente ces données à travers l'évolution en température du produit de la susceptibilité magnétique par la température. La valeur du produit  $\chi_{\text{dc}}T$  à température ambiante vaut  $2,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\mu_0 H_{\text{dc}} = 200 \text{ mT}$ ), ce qui est significativement supérieur à la valeur attendue pour un ion  $\text{Co(II)}$  libre lorsque seule la contribution de spin est considérée ( $1,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $S = 3/2$ ). Cette différence indique une contribution orbitale non négligeable pour au moins un des deux sites magnétogènes du composé [4]. A mesure que la température diminue, la valeur du produit  $\chi_{\text{dc}}T$  diminue légèrement et progressivement, jusqu'à atteindre une valeur minimale d'environ  $1,90 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $T = 30 \text{ K}$ . En dessous de cette température, la valeur de  $\chi_{\text{dc}}T$  augmente brusquement pour atteindre un maximum de  $8,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$  à environ 6 K, puis diminue tout aussi soudainement jusqu'à la température limite de mesure de 2 K. La variation thermique de la quantité  $\chi_{\text{dc}}T$  décrite ci-dessus est proportionnelle au moment magnétique effectif et permet donc de donner une image des phénomènes caractérisant, notamment, le domaine paramagnétique. Dans le cas présent, la faible diminution de la quantité  $\chi_{\text{dc}}T$  aux 'hautes températures' indique la présence d'interactions antiferromagnétiques et/ou témoigne d'effets dus au couplage spin-orbite, comme il est indiqué au paragraphe précédent. Pour les températures en dessous de 30 K, la remontée

brusque suggère une non-compensation des moments magnétiques attribuable au caractère ferrimagnétique ou antiferromagnétique canté des interactions d'échanges intrachaînes.

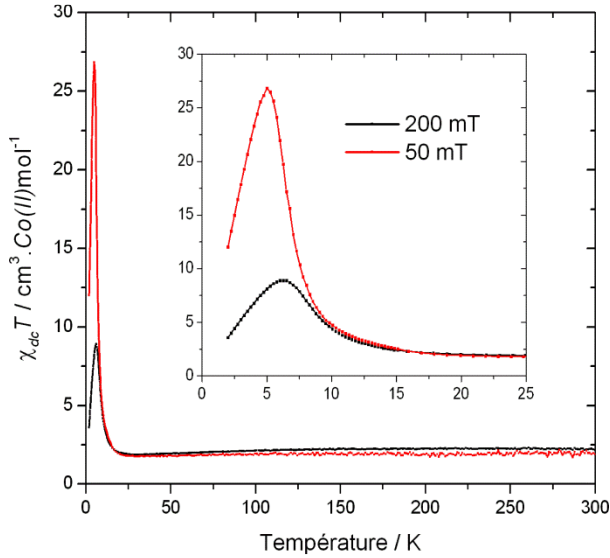


Figure 4.12. Evolution thermique du produit  $\chi_{dc}T$  calculée à partir de mesures d'aimantation isochoamps enregistrées pour deux champs.

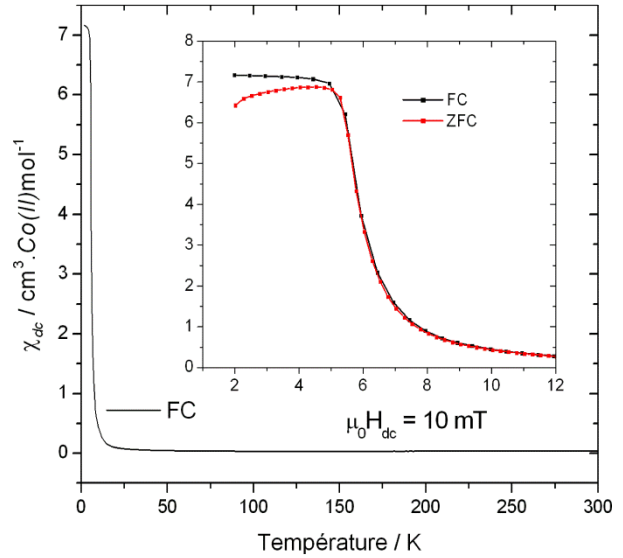


Figure 4.13. Evolution thermique de la susceptibilité  $\chi_{dc}$ . Refroidissement en champ (FC) et refroidissement en champ nul (ZFC).

Des données magnétiques isochoamps ont également été enregistrées pour des champs statiques plus faibles (10 mT) selon les procédures FC (*Field Cooled*) et ZFC (*Zero-Field Cooled*). Ces mesures sont représentées par les courbes  $\chi_{dc}(T)$  de la Figure 4.13 et mettent en évidence la divergence des deux mesures en dessous de  $T_t = 5,4$  K. Cette irréversibilité indique une possible transition de l'état paramagnétique vers un état ordonné à longue distance, un état de verre de spin ou encore un état superparamagnétique. Les études présentées dans la suite de ce chapitre auront comme principal objectif la compréhension des phénomènes magnétiques mis en jeu autour de cette température.

A ce stade, eu égard à la complexité du sous-réseau magnétique en termes de chemins d'échanges magnétiques potentiels entre les sites magnétogènes ainsi qu'en termes de différences entre les géométries de coordination des deux sites magnétiques, l'obtention d'un arrangement ferri- ou antiferro-magnétique canté est probable. Cette supposition n'est que renforcée par le fait que le site Co2 – de géométrie particulièrement éloignée de l'octaèdre régulier idéal et pouvant donc induire une forte anisotropie magnétique (c.f. paragraphe 4.3.1) – est distribué le long du sous-réseau inorganique 1D par l'action de l'axe hélicoïdal  $2_1$ , impliquant ainsi des orientations bien différentes aux environnements de coordination des positions Co2a et Co2b d'une même chaîne de cobalt. Pour illustration, le lecteur peut par

exemple se référer à la Figure 4.6 et noter les orientations respectives des traits bleus portés par les positions Co2a et Co2b. En d'autres mots, dans l'hypothèse probable d'une forte anisotropie magnétique pour le site Co2, i.e. l'emportant sur les valeurs énergétiques des constantes d'échange (*'limite échange faible'*), la structure cristallographique du sous-réseau inorganique impliquerait un angle de canting entre les moments des positions Co2a et Co2b.

#### 4.3.2.2 Analyse quantitative des mesures isochamps

Pour les raisons décrites plus haut et liées à la complexité du sous réseau magnétique du composé, une description basée sur un Hamiltonien de spin s'avère difficile. De manière à éviter cet obstacle à l'analyse quantitative des courbes isochamps, nous avons choisi d'utiliser une expression phénoménologique simple consistant à décrire le domaine paramagnétique du matériau par la somme de deux fonctions exponentielles capables de reproduire correctement le minimum observé autour de 30 K dans les tracés de  $\chi_{dc}T(T)$ . Cette expression a été introduite par Souletie, Rabu et Drillon et fait partie d'une approche plus générale dite *'non-critical scaling'* visant à développer l'analyse des variations thermiques de l'aimantation en termes d'exposants critiques en ne se limitant pas au régime critique, i.e. au régime proche de la transition vers un ordre tridimensionnel à longue distance (c.f. §4.5.2) [14-16]. Cette approche s'est montrée utile pour l'étude des systèmes magnétiques de basse dimensionnalité dans lesquels des corrélations existent mais ne sont pas suffisantes pour promouvoir un ordre 3D à des températures atteignables, ou encore dans lesquels, comme c'est le cas ici, ces corrélations d'une plus basse dimensionnalité jouent un rôle important dans l'évolution thermique de l'aimantation au dessus de la température d'ordre tridimensionnel.

La Figure 4.14 représente l'évolution thermique du produit  $\chi_{dc}T$  ( $\mu_0 H_{dc} = 200$  mT) et l'ajustement à l'expression

$$\chi_{dc}T = C_1 \exp(E_1 / T) + C_2 \exp(E_2 / T) \quad (4.1)$$

entre 300 et 7 K. Cet ajustement par moindre carrés conduit aux paramètres suivants :  $C_1 = 1,86(1) \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E_1 = -28,7(1) \text{ K}$  et  $C_2 = 0,60(1) \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E_2 = 19,7(1) \text{ K}$ . La somme  $C_1 + C_2 = 2,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$  correspond à une constante de Curie extrapolée. Le premier terme est attribuable aux interactions antiferromagnétiques intrachaînes dominantes à haute température et aux effets du couplage spin-orbite, alors que le second terme révèle la présence de contributions ferromagnétiques à basse température. Cette seconde composante rappelle l'augmentation exponentielle du produit  $\chi T$  due à l'augmentation de la longueur de corrélation magnétique intrachaîne des systèmes Ising 1D

avec, cependant, des valeurs de moments effectifs réduites en raison de la compensation partielle de ces derniers (arrangement ferri- / antiferro-magnétique canté).

La loi de Curie-Weiss

$$\chi_{dc} = C/(T - \theta_p) \quad (4.2)$$

permet un ajustement correct des données susnommées dans la gamme de température [25 – 300 K]. Un tel ajustement conduit aux valeurs suivantes :  $C = 2,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\theta_p = -8,6 \text{ K}$  (Figure 4.15). La constante de Curie est en bon accord avec la valeur extrapolée de l'ajustement des données expérimentales à l'équation (4.1). La température paramagnétique de Weiss  $\theta_p$  faiblement négative corrobore le caractère antiferromagnétique dominant des interactions intrachaînes. Notons cependant que sa valeur rend également compte des effets du couplage spin-orbite.

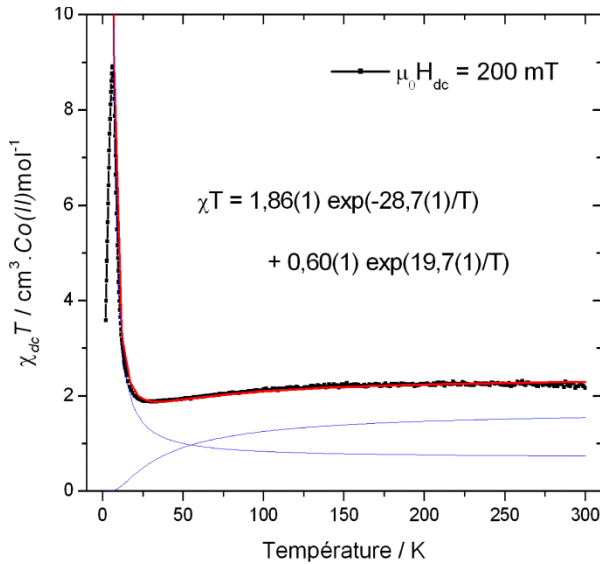


Figure 4.14. Ajustement de la courbe  $\chi_{dc}T(T)$  à la somme de deux fonctions exponentielles dont les contributions respectives sont tracées en bleu.

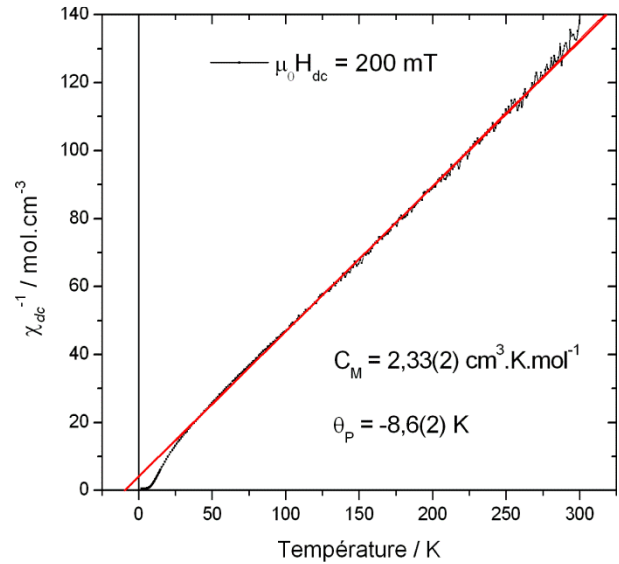


Figure 4.15. Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité  $\chi_{dc}$  et son ajustement à la loi de Curie-Weiss.

### 4.3.3 Mesures isothermes

Des mesures d'aimantation isothermes à  $T < T_t$  sont présentées sur la Figure 4.16. Ces mesures se caractérisent tout d'abord par la présence d'un saut brutal dès les plus faibles valeurs de champ appliqué. Ce comportement tend à indiquer la présence d'une aimantation spontanée à cette température. La valeur de l'aimantation après ce saut à faible champ est d'environ  $0,6 \mu_B$  par  $\text{Co(II)}$ . Cette faible valeur ainsi que l'existence d'une aimantation

spontanée sont cohérentes avec la stabilisation d'un état antiferromagnétique dans lequel les moments ne sont que partiellement compensés en raison d'angles de canting liés à une forte anisotropie locale, ou encore à des moments magnétiques d'amplitudes différentes pour les sous-réseaux Co1 et Co2. Notons que la légère hystérèse magnétique observée dans la région 'haut champ' ainsi que la forme courbée de la mesure dans cette région peuvent être compréhensibles pour un échantillon pulvérulent ayant une forte anisotropie magnétique (artefact de mesure). Enfin, la comparaison des mesures à 2 et 3 K montre une très légère ouverture du cycle (champ coercitif  $\approx 5$  mT), ce qui indique que le matériau se comporte comme un aimant en dessous de  $T \approx 2$  K.

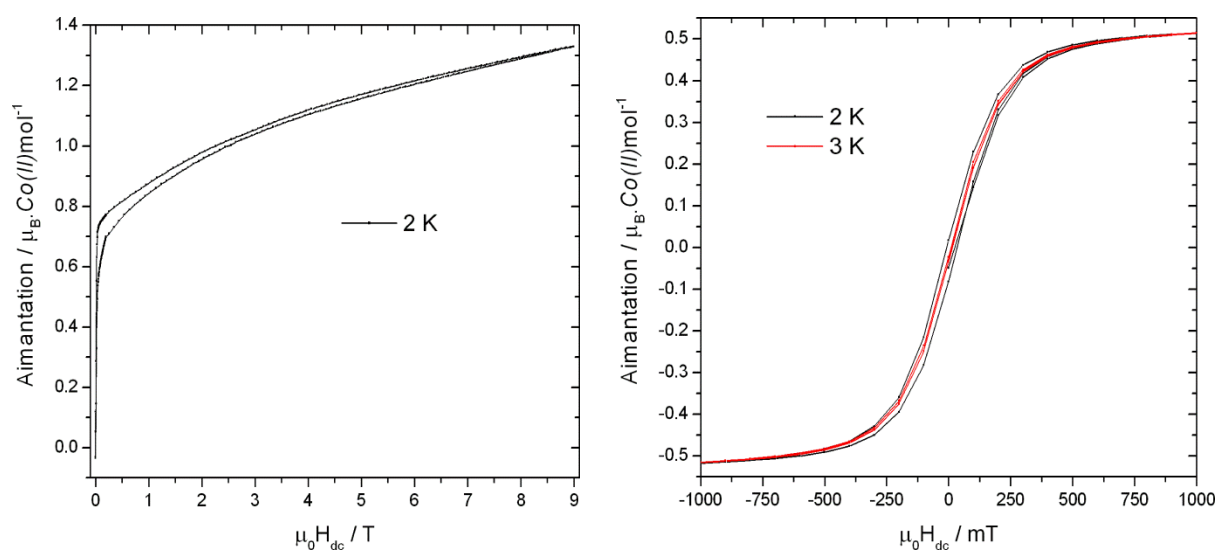


Figure 4.16. Courbes d'aimantation isothermes  $M(\mu_0 H_{dc})$  enregistrées à  $T < T_t$ . Dans la mesure présentée à gauche, l'hystérèse enregistrée dans la partie 'champ fort' est attribuée à un 'effet de poudre' (artefact de mesure certainement lié à un léger déplacement de l'échantillon).

## 4.4 Mise en évidence d'un ordre à longue distance

Etant donné le caractère fortement unidimensionnel du sous-réseau magnétique et l'existence de nombreux systèmes 1D pour lesquels un comportement 'd'aimant' peut être observé sans qu'une mise en ordre magnétique à longue distance intervienne (*Single Chain Magnets*), nous avons choisi de réaliser des mesures permettant de lever l'ambiguïté quant à la nature exacte du signal observé à  $T = T_t$ .

#### 4.4.1 Mesure de la chaleur spécifique

La chaleur spécifique d'un échantillon pastillé de 10 mg a été enregistrée dans la gamme thermique [2,5 – 50 K] pour différents champs magnétiques continus (PPMS). La courbe  $C_p(T)$  enregistrée en champ nul (Figure 1.17) met en évidence deux anomalies. A mesure que la température diminue, une large bosse centrée autour de 7 K est enregistrée et un pic de type 'λ' lui est superposé à  $T_t = 5,4$  K. Ce pic met clairement en évidence l'existence de la transition vers un état magnétique ordonné à longue distance à  $T_t$ . Son amplitude réduite peut être attribuée à la faiblesse des couplages interchaînes (interactions dipolaires) [17] et au fait qu'une partie de l'entropie magnétique est déjà impliquée au dessus de  $T_t$  (système 'partiellement ordonné', ordre à courte distance). L'anomalie s'étalant autour de  $T = 7$  K est quant à elle attribuable à l'existence de corrélations magnétiques étendues dans les chaînes (ordre à courte distance) [18,19].

A mesure que le champ magnétique augmente, le pic 'λ' s'étale pour se confondre avec la 'bosse' d'ordre à courte distance, le tout se décalant vers les plus hautes températures. Ce décalage progressif qui est ici particulièrement marqué est caractéristique d'une transition du second ordre vers un état aimanté.

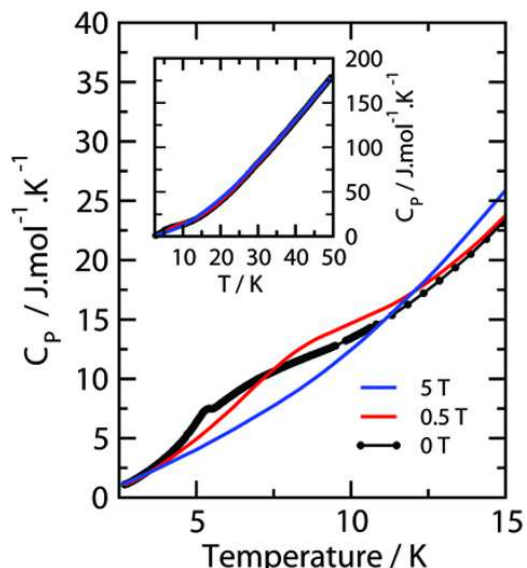


Figure 4.17. Evolution thermique de la chaleur spécifique du composé  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$  pour plusieurs valeurs de champs magnétiques continus.

## 4.4.2 Diffraction des neutrons sur poudre

### 4.4.2.1 Mesures

La Figure 4.18 présente un diagramme contenant uniquement l'information sur la structure magnétique et résultant d'une différence entre deux diffractogrammes enregistrés dans le domaine paramagnétique (20 K) et dans le domaine ordonné (1,8 K) pendant 8 heures. Ces données de diffraction des neutrons sur poudre ont été acquises sur le diffractomètre D20 à l'ILL ( $\lambda = 2,40 \text{ \AA}$ , contact local : Clemens Ritter). L'utilisation de ce diffractomètre à très haut flux de neutrons se justifie par la forte dilution du magnétisme dans ce composé ( $\approx 4 \text{ \%}$  at. Co) ainsi que par la teneur très élevée en hydrogène ( $\approx 49 \text{ \%}$  at. H) dont la diffusion incohérente vient considérablement augmenter le bruit de fond.

### 4.4.2.2 Indexation

Les réflexions observées sont indexables dans une maille de symétrie  $P-1$  et de métrique identique à la structure nucléaire ( $\mathbf{k} = \vec{0}$ ). Les réflexions purement magnétiques, notées 'm', correspondent à des réflexions du type  $00\ell$  avec  $\ell = 2n+1$  et  $h0\ell$  avec  $\ell = 2n+1$ , respectivement interdites par l'axe  $2_1$  et par le miroir  $c$  du groupe d'espace nucléaire  $P2_1/c$ . La présence additionnelle de ces réflexions à celle de contributions ferromagnétiques à certaines positions de Bragg nucléaires ( $100$ ,  $200$ ,  $202$ ) est en accord avec la stabilisation d'un arrangement canté des moments magnétiques. Cette expérience donne ainsi une preuve non-ambigüe de la réalisation d'un ordre magnétique tridimensionnel à longue distance.

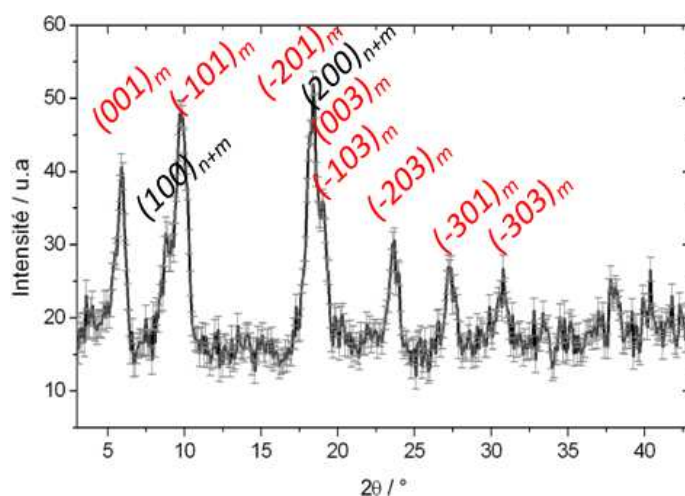


Figure 4.18. Diffractogramme neutronique magnétique (données 1,8 K – données 20 K). Les indices présentent les réflexions purement magnétiques (m) et celles qui ont une composante magnétique et nucléaire qui est éliminée par différence (n+m).

## 4.5 Observation du ‘crossover’ dimensionnel

La mesure de la chaleur spécifique (§4.4.1) a mis en évidence l’existence de corrélations magnétiques marquées dans les chaînes magnétiques au dessus de la température de transition. Il est intéressant d’étudier plus en détail le passage de cet ordre à courte distance dans les chaînes vers l’ordre à longue distance interchaîne. Ces phénomènes de changement de dimensionnalité sont appelés ‘*dimensionnal crossover*’ dans la littérature.

### 4.5.1 Approche ‘non-critical scaling’

Les références à cette approche ‘non-critical scaling’ ont été données plus haut (c.f. §4.3.2.2).

Rappelons pour commencer la théorie du ‘critical scaling’ des transitions de phases magnétiques [21] qui fait l’hypothèse que la longueur de corrélation  $\xi$  d’un système magnétique diverge selon

$$\xi = \xi_0 (1 - T_C / T)^{-\gamma} \quad (4.3).$$

Dans cette relation,  $T_C$  correspond à la température de mise en ordre ferromagnétique (température critique) et  $\gamma$  est appelé ‘exposant critique’ et prend des valeurs universelles ne dépendant que de la dimension des spins (Ising  $n=1$ , XY  $n=2$ , Heisenberg  $n=3$ ) ainsi que de celle de l’espace du système de spins ( $D=1, 2$  ou  $3$ ). La conséquence de l’expression (4.3) sur une variable mesurable expérimentalement peut s’écrire ( $\chi T \propto \xi$ ) :

$$\chi T = C (1 - T_C / T)^{-\gamma} \quad (4.4)$$

avec  $C$  la constante de Curie à haute température.

L’expression (4.4) peut être dérivée :

$$d \ln T / d \ln(\chi T) = - (T - T_C) / \gamma T_c \quad (4.5)$$

et ne comporter ainsi que deux paramètres [22].

Une variation linéaire de  $d \ln T / d \ln \chi T$  vs.  $T$  signifie ainsi que le ‘scaling’ est valide dans le domaine de température correspondant et que les paramètres  $T_C$  et  $\gamma^{-1}$  sont alors respectivement donnés par l’intersection de la droite avec l’axe des abscisses et avec l’axe des ordonnées. Notons que l’équation (4.5) permet de distinguer trois types de solutions selon le signe de  $T_C$ . Les solutions pour lesquelles  $T_C > 0$  obéissent à l’équation (4.3) et correspondent aux transitions magnétiques du second ordre habituelles. L’idée de base de l’approche ‘non-critical scaling’ consiste simplement à dire que les solutions avec  $T_C = 0$  et



$T_C < 0$  ont la même légitimité que celles pour lesquelles  $T_C > 0$ . Les nouvelles solutions envisagées correspondent à des systèmes se situant à une dimensionnalité critique plus basse (cas  $T_C = 0$ ) ou en dessous de cette dimensionnalité critique plus basse (cas  $T_C < 0$ ) en comparaison à celle du régime critique décrivant une transition du second ordre (cas  $T_C > 0$ ).

### 4.5.2 Application à l’hydroxy-sébacate de $Co(II)$

Dans ce paragraphe nous appliquerons la méthode brièvement décrite ci-dessus pour les systèmes magnétiques de basse dimensionnalité [14-16], ce afin d’observer l’effet du *crossover dimensionnel* sur les courbes magnétiques isochamps de notre composé. En d’autres termes, il s’agit *i)* d’évaluer la gamme thermique pour laquelle s’établit un régime critique caractéristique d’une transition magnétique du second ordre vers un état ordonné 3D (c.f. §I.4.1.3), et *ii)* d’observer le comportement de la variable critique (l’aimantation) aux températures au dessus du régime critique.

Dans le cas présent de l’hydroxy-sébacate de cobalt, nous avons montré sur la Figure 4.14 que la variation du produit  $\chi T$  est une fonction non-monotone de  $T$  pouvant être décrite par la somme de deux contributions. L’ajustement réalisé permet ainsi d’estimer et d’isoler la contribution ferromagnétique  $\chi T_{\text{FERRO}}$  à partir des valeurs expérimentales de la susceptibilité intrinsèque  $\chi_i$  :

$$\chi T_{\text{FERRO}} = \chi_i T - 1,86 \times \exp(-28,7/T).$$

Il faut donc avant tout déterminer  $\chi_i$  en corrigeant la susceptibilité apparente  $\chi_a$  des effets du champ démagnétisant qui limite l’effet du champ externe lors de la mesure.

$$\chi_i \text{ est reliée à } \chi_a \text{ par } M = \chi_a H = \chi_i (H - \alpha \chi_a H).$$

Il en découle que  $1/\chi_i = 1/\chi_a - \alpha$ .

On considérera  $\alpha = 1/\chi_a^{\text{max}}$  avec  $\chi_a^{\text{max}}$  la valeur maximale atteinte par  $\chi_a$ , ce qui est généralement utilisé dans le cas d’un composé ferromagnétique dont l’aimantation est mesurée sur poudre. Il s’agit donc d’une approximation dans le cas présent.

La quantité pertinente pour réaliser le tracé de l’équation (4.5) est donc :  $\chi_i T_{\text{FERRO}} = \chi_i T - 1,86 \times \exp(-28,7/T)$  avec  $\chi_i T = T / (1/\chi_a - 1/\chi_a^{\text{max}})$ . Le résultat final est présenté Figure 4.20. On peut distinguer un régime critique 3D donnant une température de transition d’environ 6,5 K, proche de la température mesurée par les autres méthodes ( $T_t = 5,4$  K). L’exposant critique obtenu ( $\gamma \approx 1,54$ ) est relativement proche des valeurs typiques

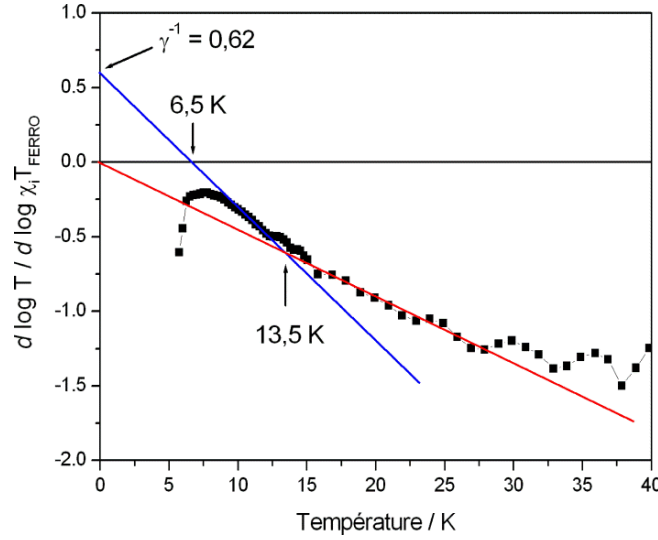


Figure 4.20. Tracé des données magnétiques isochamp ( $\mu_0 H_{dc} = 200$  mT) selon l'équation  $d \ln T / d \ln \chi_i T_{\text{FERRO}} = f(T)$ . Le trait bleu représente le régime critique 3D basse-température (loi de puissance, exposants critiques) et le trait rouge le régime 1D (loi exponentielle).

pour les mises en ordre ferromagnétiques 3D (pour  $d = 3$  :  $\gamma = 1,24$  pour  $n = 1$  ;  $\gamma = 1,32$  pour  $n = 2$  ;  $\gamma = 1,385$  pour  $n = 3$ ). A plus haute température, un autre régime avec  $T_C = 0$  est observable et correspond à un régime 1D traduisant l'existence de corrélations magnétiques étendues dans les chaînes de cobalt. Le crossover entre ces deux régimes est observé à environ 13,5 K sous ce champ de 200 mT. Le traitement mathématique et les approximations faites (notamment la correction de champ démagnétisant) sont probablement responsables de l'accord relativement mauvais avec les valeurs de  $T_C$  et  $\gamma$  attendues, mais ce tracé permet avant tout de mettre en évidence qualitativement le passage (*crossover*) entre un régime 1D et un régime 3D à travers l'évolution thermique de l'aimantation du composé hybride  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$ .

## 4.6 Détermination de la structure magnétique en champ nul

### 4.6.1 Analyse représentationnelle

#### 4.6.1.1 Structures magnétiques possibles

Les modes magnétiques compatibles avec des atomes magnétiques en position générale 4e du groupe d'espace  $G (= P 2_1/c)$  sont donnés par les représentations irréductibles du groupe  $G_k$  laissant invariant le vecteur de propagation  $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ , i.e. par celles du groupe  $G$ .

Rappelons :

i) les opérateurs de symétrie  $g_i$  du groupe  $G_k$  (i.e. les générateurs de  $G$  lorsque  $\mathbf{k} = \vec{0}$ ) :

| $g_1$ : identité                     | $\mathbf{x}$ | $\mathbf{y}$ | $\mathbf{z}$ |
|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| $g_2$ : axe $2_1$ (0, y, 1/4)        | -x           | y+1/2        | -z+1/2       |
| $g_3$ : centre d'inversion (0, 0, 0) | -x           | -y           | -z           |
| $g_4$ : miroir $c$ (x, 1/4, z)       | x            | -y-1/2       | z-1/2        |

ii) l'effet de ces 4 opérateurs sur les positions de Wyckoff 4e des atomes magnétiques (ci-dessous à gauche l'exemple pour les 4 atomes générés à partir de Co1) ainsi que leur effet sur les composantes de l'aimantation de ces atomes :

| $g_1$ | Co1_1 | Co1_2 | Co1_3 | Co1_4 | $g_1$ | $m_x$   | $m_y$ | $m_z$   |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|---------|
| $g_2$ | Co1_2 | Co1_1 | Co1_4 | Co1_3 | $g_2$ | - $m_x$ | $m_y$ | - $m_z$ |
| $g_3$ | Co1_3 | Co1_4 | Co1_1 | Co1_2 | $g_3$ | $m_x$   | $m_y$ | $m_z$   |
| $g_4$ | Co1_4 | Co1_3 | Co1_2 | Co1_1 | $g_4$ | - $m_x$ | $m_y$ | - $m_z$ |

iii) les 4 représentations  $\Gamma^i$  (associées aux 4 opérateurs  $g_i$ ) parmi lesquelles seule  $\Gamma^1$  a une trace non nulle ( $\chi_1 = 12$ ), sa réduction en une somme de 4 représentations irréductibles  $\tau_i$  d'ordre 1 ( $\Gamma = 3 \tau_1 \oplus 3 \tau_2 \oplus 3 \tau_3 \oplus 3 \tau_4$ ), et l'interprétation de ces résultats en terme de vecteurs de base  $\psi_i$  associés aux 4 représentations irréductibles  $\tau_i$  (BasIreps) :

|       | $\tau_1$ |       |       | $\tau_2$ |       |       | $\tau_3$ |       |       | $\tau_4$ |       |       |
|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
|       | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ |
| Co1_1 | +        | +     | +     | +        | +     | +     | +        | +     | +     | +        | +     | +     |
| Co1_2 | -        | +     | -     | -        | +     | -     | +        | -     | +     | +        | -     | +     |
| Co1_3 | +        | +     | +     | -        | -     | -     | +        | +     | +     | -        | -     | -     |
| Co1_4 | -        | +     | -     | +        | -     | +     | +        | -     | +     | -        | +     | -     |

De même pour les 4 positions associées au site Co2.

Dans la notation Co1a/b et Co2a/b utilisée dans la description cristallographique, les paires a / b correspondent aux atomes reliés par l'axe  $2_1$  au sein d'une même chaîne inorganique. Ces paires a / b correspondent donc ici aux paires 1 / 2 et 3 / 4.

#### 4.6.1.2 Exploration des solutions autorisées par la théorie des groupes

Le diffractogramme enregistré à 20 K (Figure 4.21) a été utilisé de manière à affiner *i)* le décalage de zéro de l'instrument, les 4 paramètres de maille et 4 paramètres de profil de raies (décomposition de Le Bail), puis *ii)* le facteur d'échelle et l'orientation préférentielle (affinement Rietveld). Certains paramètres ainsi que les facteurs de confiance associés à l'affinement sont présentés dans le Tableau 4.4.

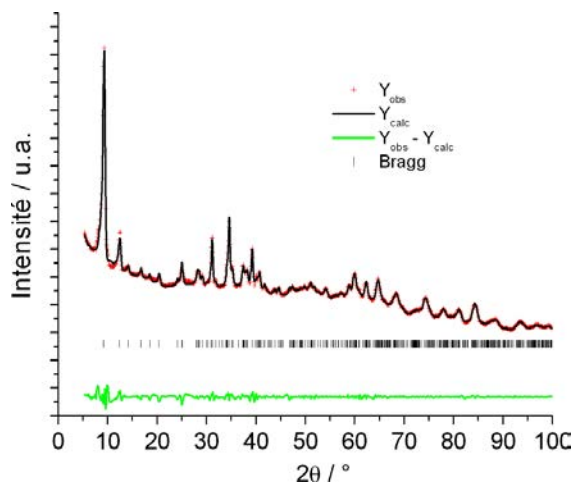


Figure 4.21. Affinement Rietveld des données de diffraction des neutrons sur poudre enregistrées dans le domaine paramagnétique (20 K).  $\lambda = 2,40 \text{ \AA}$  (D20).

Tableau 4.4. Affinement des données de diffraction des neutrons 'D20' (20 K,  $\lambda = 2,40 \text{ \AA}$ ).

| Composé                                        | $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$ |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Système cristallin                             | Monoclinique                                                       |
| Groupe d'espace (numéro)                       | $P 2_1/c$ (14)                                                     |
| a ( $\text{\AA}$ )                             | 15,16(1)                                                           |
| b ( $\text{\AA}$ )                             | 4,884(3)                                                           |
| c ( $\text{\AA}$ )                             | 22,53(2)                                                           |
| $\beta$ ( $^\circ$ )                           | 100,15(6)                                                          |
| V ( $\text{\AA}^3$ )                           | 1640(1)                                                            |
| Nombre de réflexions                           | 440                                                                |
| Nombre de paramètres de profil                 | 9                                                                  |
| Nombre de paramètres dépendants de l'intensité | 2                                                                  |
| $R_p$ ( $R_{wp}$ )                             | 0,120 (0,115)                                                      |
| $R_{\text{Bragg}}$                             | 0,197                                                              |
| $R_F$                                          | 0,127                                                              |

A un niveau d'approximation simple, la théorie de Landau établit qu'une transition du second ordre aboutit à la description de la phase ordonnée à l'aide d'une seule représentation irréductible. Une même représentation irréductible a ainsi été imposée aux deux sites Co1 et Co2 lors de l'exploration séquentielle des 4 types d'arrangements magnétiques décrits plus haut. Pour ce faire, le diffractogramme 'différence' (Figure 4.18) a été utilisé en ne considérant que les atomes magnétiques et en fixant le facteur d'échelle ainsi que les paramètres de maille et de profil de raies obtenus par l'affinement des données enregistrées à 20 K (Figure 4.21 et Tableau 4.4). L'analyse des données magnétiques a ainsi été réalisée en libérant 6 paramètres (3 pour chaque site) correspondants aux coefficients de mélange  $C(\psi_i)$  des vecteurs de base  $\psi_i$ . Cette première étape dans la résolution de la structure magnétique indique rapidement et clairement qu'il faut considérer la représentation irréductible  $\tau_3$ .

## 4.6.2 Structure magnétique

### 4.6.2.1 Affinement des données de diffraction des neutrons sur poudre

L'affinement des 6 vecteurs de base converge occasionnellement vers une solution pour laquelle le moment du site Co1 est dirigé le long de l'axe **b**, ce qui implique un couplage antiferromagnétique de ce sous-réseau (c.f.  $\tau_3$ ). En particulier, ces moments sont antiparallèles dans une même chaîne inorganique puisque reliés par **g**<sub>2</sub> (axe 2<sub>1</sub>). Le site Co2 est quant à lui décrit par un arrangement antiferromagnétique fortement canté avec des composantes magnétiques le long de l'axe **b** (composante compensée) et de l'axe **c** (composante ferromagnétique). Afin d'améliorer la stabilité de l'affinement, ce dernier a ensuite été repris en remplaçant les coefficients de mélange  $C(\psi_i)$  par les coordonnées sphériques ( $R, \varphi, \theta$ ) des vecteurs axiaux 'moment magnétique' (classe de Laue 1 1 2/ $m$ , c.f. §I.4.5). Il apparaît au cours de la procédure d'affinement en coordonnées sphériques que le sous-réseau Co1 est bien antiferromagnétique colinéaire le long de **b** et nous avons donc imposé  $\varphi = 0^\circ$  à toutes les positions Co1 et respectivement  $\theta = 0^\circ$  et  $180^\circ$  pour les positions Co1a et Co1b reliées entre elles par l'axe 2<sub>1</sub>, en accord avec  $\tau_3$ . Le site Co2 est quant à lui affiné avec ses trois paramètres libres et en appliquant les contraintes suivantes permettant de respecter la représentation irréductible  $\tau_3$  :  $R, \varphi, \theta$  pour Co2\_1 et Co2\_3 et  $R, \varphi, 180-\theta$  pour Co2\_2 et Co2\_4. En libérant ainsi ces 4 paramètres ( $R$  pour Co1 et  $R, \varphi, \theta$  pour Co2), l'affinement converge de façon satisfaisante. En particulier, on remarque que l'on tend très nettement vers  $\varphi \approx \gamma$  (l'angle du monoclinique dans la maille 1 1 2/ $m$ , soit  $\varphi \approx 100^\circ$ ). Les

moments du sous-réseau Co2 sont donc dans le plan (b,c). Dans ces conditions, l'angle  $\theta$  ( $\approx 35^\circ$ ) définit la rotation de ces moments dans le plan (b,c) ainsi que l'angle de canting entre les directions des moments des positions Co2a et Co2b ( $180 - 2\theta \approx 110^\circ$ ). Le système de coordonnées sphériques est superposé à la structure magnétique finale dans la Figure 4.22.

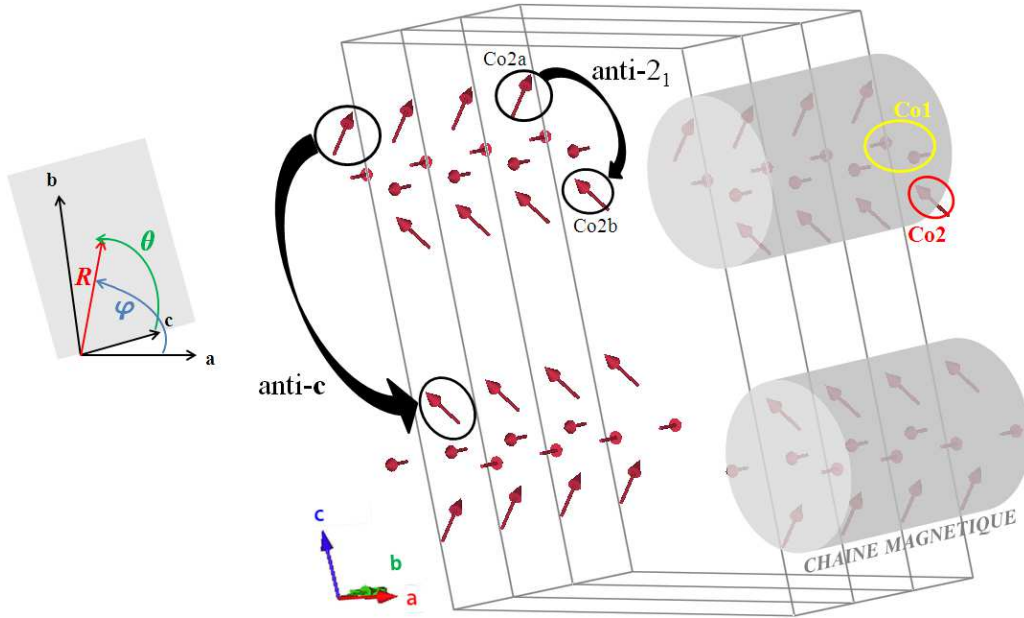


Figure 4.22. Vue générale de la structure magnétique du composé  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$ . Les deux systèmes de coordonnées correspondent à la maille cristallographique (bas) et à la maille magnétique décrite en classe de Laue  $1\ 1\ 2/m$  (coordonnées sphériques) (haut).

Cet affinement (Figure 4.23) donne des moments de 2,19(7) et 2,68(8)  $\mu_B$  pour Co1 et Co2 respectivement (Tableau 4.5). La contribution ferromagnétique résultante est de 1,64  $\mu_B$  le long de l'axe **c** pour le Co2. Le site Co1 étant complètement compensé, la composante ferromagnétique globale est donc d'environ 0,82  $\mu_B \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$ , valeur qu'il faut comparer à l'aimantation spontanée mesurée sur poudre (0,5 – 0,6  $\mu_B \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Les mesures magnétiques sur poudre donnent une valeur moyennée sur les trois axes (orientation aléatoire des cristallites dans le champ). Il faut donc comparer  $0,82/3 \approx 0,27$   $\mu_B \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$  aux 0,5 à 0,6  $\mu_B \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$  obtenus par mesure magnétique sur poudre à 2 K.

Tableau 4.5. Résultats de l'affinement de la diffusion magnétique à 1,8 K

|       | $m_x$ | $m_y$    | $m_z$ | $m_{\text{total}}$ |       | $m_x$ | $m_y$    | $m_z$    | $m_{\text{total}}$ |
|-------|-------|----------|-------|--------------------|-------|-------|----------|----------|--------------------|
| Co1_1 | 0     | 2,19(7)  | 0     | 2,19(7)            | Co2_1 | 0     | -2,13(5) | -1,64(8) | 2,68(8)            |
| Co1_2 | 0     | -2,19(7) | 0     | 2,19(7)            | Co2_2 | 0     | 2,13(5)  | -1,64(8) | 2,68(8)            |
| Co1_3 | 0     | 2,19(7)  | 0     | 2,19(7)            | Co2_3 | 0     | -2,13(5) | -1,64(8) | 2,68(8)            |
| Co1_4 | 0     | -2,19(7) | 0     | 2,19(7)            | Co2_4 | 0     | 2,13(5)  | -1,64(8) | 2,68(8)            |

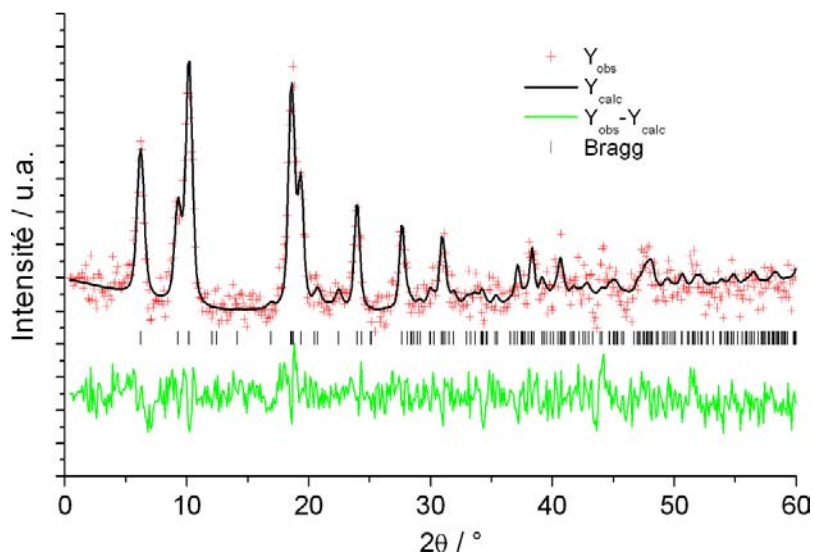


Figure 4.23. Affinement Rietveld de la diffusion magnétique issue des données de diffraction des neutrons sur poudre (D20, différence '1,8 K – 20 K',  $\lambda = 2,40 \text{ \AA}$ ). 4 paramètres affinés ;  $\chi^2 = 1,49$  ;  $R_{\text{magn}} = 10,0 \%$ .

Une projection le long de l'axe **a** de la structure magnétique d'une chaîne est donnée sur la Figure 4.24. La Figure 4.25 présente l'orientation des moments magnétiques par rapport à leurs environnements chimiques respectifs.

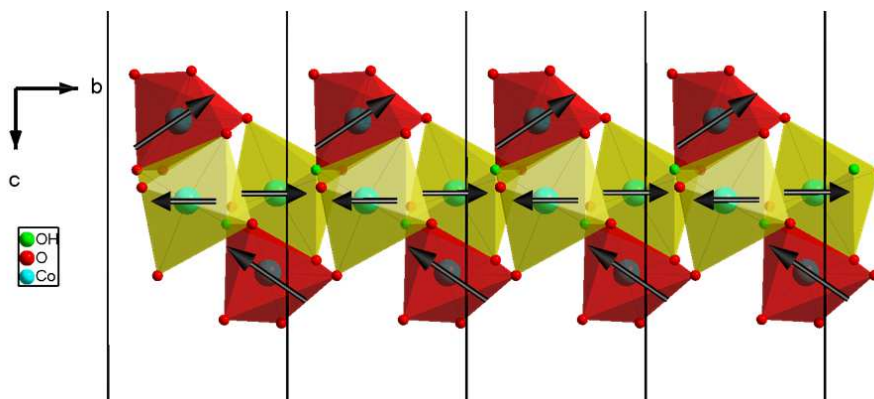


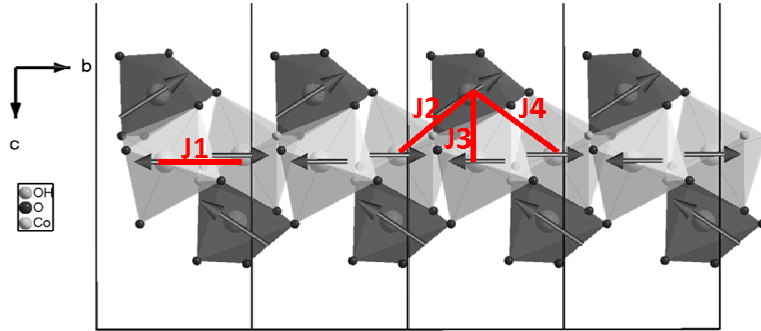
Figure 4.24. Structure magnétique d'une chaîne inorganique (JAUNE : Site Co1 ; ROUGE : Site Co2).



Figure 4.25. Orientations des moments magnétiques par rapport à leur environnement chimique : site Co1 (gauche) ; site Co2 en coordination 5 (droite).

#### 4.6.2.2 Structure magnétique et interactions d'échange intrachaînes

La structure magnétique appelle quelques commentaires concernant les chemins de superéchange et les couplages observés. On peut décrire la chaîne avec 4 interactions pour lesquelles sont donnés ci-après *i)* la connexion considérée (partage d'arrête ou de sommet, angles), *ii)* le type de couplage prévu par les 'règles' de *Goodenough* [23], et *iii)* les gammes d'énergies généralement attribuées à de tels chemins de superéchange d'après des valeurs établies par l'ajustement de données magnétiques de composés 'modèles' [8].



- J1 : partage d'un sommet ( $\text{Co1a} - \text{OH} - \text{Co1b} : 136^\circ$ ) = chemin d'échange typiquement antiferromagnétique, généralement assez 'fort' (-20 à -40 K).
- J2 : partage d'une arrête ( $\text{Co1} - \text{O} - \text{Co2} : 90,9^\circ$  et  $95,9^\circ$ ) = chemin d'échange typiquement ferromagnétique, énergie assez variable (+10 à +30 K).
- J3 : partage d'un sommet ( $\text{Co1} - \text{OH} - \text{Co2} : 102,4^\circ$ ) = chemin d'échange plutôt antiferromagnétique (-15 à -25 K) ; partage d'une arrête si on considère la coordination '5 + 1' du site Co2 ( $+ \text{Co1} - \text{O} - \text{Co2} : 80,8^\circ$ ) = chemin d'échange plutôt ferromagnétique (+10 à +30 K).
- J4 : partage d'un sommet ( $\text{Co1} - \text{O} - \text{Co2} : 107,1^\circ$ ) = chemin d'échange antiferromagnétique (-15 à -25 K).

Rappelons que l'arrangement magnétique déterminé expérimentalement résulte de la compétition entre l'anisotropie magnétique et des interactions d'échange plus nombreuses que celles présentées ci-dessus. On observe que les moments magnétiques portés par deux atomes Co1 voisins de la chaîne  $[\text{Co1a} - \text{OH} - \text{Co1b}]_\infty$  sont couplés de façon antiferromagnétique colinéaire, en accord avec l'angle élevé du chemin  $\text{Co1a} - \text{OH} - \text{Co1b}$  ('règles' de Goodenough). L'accord avec ces règles n'est cependant pas vérifié pour les quatre chemins d'échange proposés, ce qui indique de la frustration.



### 4.6.2.3 Structure magnétique et couplages dipolaires interchaînes

La connaissance de la structure magnétique nous invite également à réfléchir aux interactions interchaînes. Ces dernières peuvent être assumées comme étant purement dipolaires en raison *i)* des larges distances interchaînes, et *ii)* de la présence de liens chimiques faibles médiateurs des interactions d'échange magnétique (longue chaîne carbonée saturée), voire de l'absence de lien chimique (direction [100]). Les distances interchaînes ont été évoquées plus haut (§4.2.2) et sont rappelées sur la Figure 4.26. Rappelons que l'énergie dipolaire  $E_{ij \text{ dip}}$  entre deux spins ponctuels  $\mathbf{S}_i$  et  $\mathbf{S}_j$  séparés d'une distance  $\mathbf{r}_{ij}$  est minimisée lorsque l'angle  $\theta_{ij}$  (entre  $\mathbf{r}_{ij}$  et  $\mathbf{S}_{ij}$ ) vaut  $0^\circ$  si les spins sont parallèles et  $90^\circ$  si les spins sont antiparallèles (c.f. §I.4.1.2).

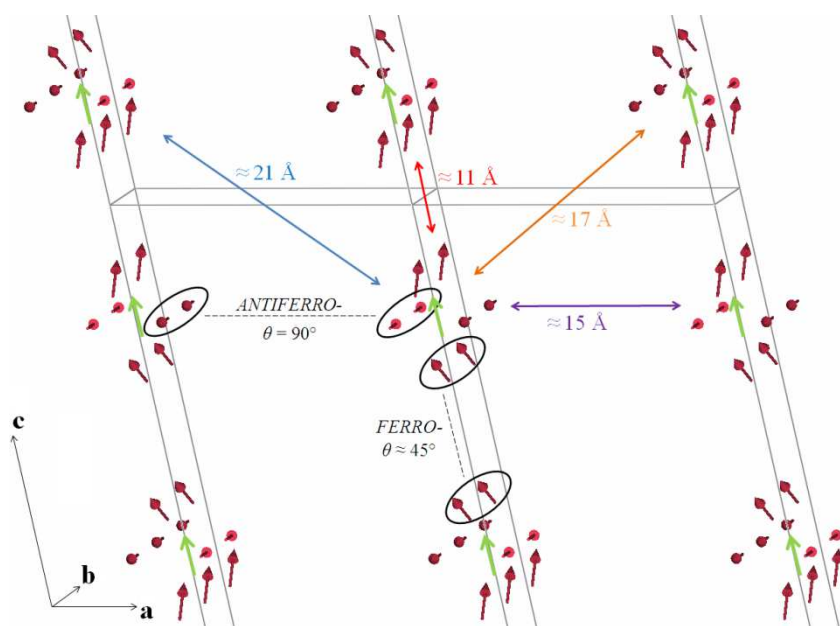


Figure 4.26. Schéma des distances interchaînes dans la structure magnétique. Les distances sont données entre les ‘centres’ de chaînes. La flèche verte représente la direction de la résultante ferromagnétique. Les angles  $\theta$  font référence à l’expression de l’énergie dipolaire entre deux spins.

En considérant la résultante ferromagnétique des chaînes (flèches vertes, //  $\mathbf{c}$ ), les couplages interchaînes sont tous ferromagnétiques (aimantation spontanée). La distance interchaîne la plus courte, i.e. celle pour laquelle  $E_{ij \text{ dip}}$  est la plus grande (direction [100]), correspond à  $\theta_{ij} = 0^\circ$ , minimisant ainsi  $E_{ij \text{ dip}}$  dans cette direction. Si on ne considère pas la résultante mais les ‘sous-chaînes’ plus proches voisines entre deux chaînes (facilement repérables pour les directions [100] et [001], voir Figure 4.26), on peut cette fois ci constater le couplage antiferromagnétique des chaînes plus proches voisines selon [001] en accord avec la valeur  $\theta_{ij} = 90^\circ$  minimisant  $E_{ij \text{ dip}}$  dans le cas antiferromagnétique.

#### 4.6.2.4 Stabilité de la structure magnétique sous champ

Des mesures de diffraction des neutrons sur poudre (D20) ont également été réalisées en appliquant le champ magnétique d'une bobine supraconductrice au produit préalablement dispersé dans de l'isopropanol deutéré. Ce solvant se solidifie sous forme amorphe en dessous de  $T_g \approx 115$  K et donne lieu à une large bosse de diffusion autour de  $2\theta \approx 35^\circ$ . Après un rapide refroidissement initial de l'échantillon dans le champ rémanent de la bobine, la température de l'échantillon a été maintenue bien en dessous de  $T_g$  tout au long de l'expérience. Il est ainsi garanti que la poudre ne s'oriente pas dans le champ et que la même quantité moyenne de produit est mesurée pour chaque couple  $(T, \mu_0 H_{dc})$ . La statistique des mesures ainsi réalisées est largement dégradée par rapport aux mesures en champ nul et seuls des interprétations qualitatives de ces mesures sont possibles. Les données sont représentées sous forme de 'différences' entre des diffractogrammes de même durée enregistrés pour un couple  $(T, \mu_0 H_{dc})$ , et en champ nul à 10 K.

Le premier objectif d'une telle expérience était d'évaluer la stabilité de la structure magnétique sous champ. La Figure 4.27 présente trois diagrammes 'différence' représentant la diffusion magnétique à 1,8 K en champ nul et sous des champs de 0,5 et 2 T. A la vue de ces données, les réflexions semblent identiques en position comme en intensité pour ces trois champs. Ceci est en accord avec la mesure d'aimantation isotherme dans le domaine ordonné (Figure 4.16), à savoir un saut d'aimantation spontanée dû à l'arrangement magnétique non compensé, puis une progression très lente liée à une compétition du champ appliqué avec l'anisotropie locale du sous-réseau Co2.

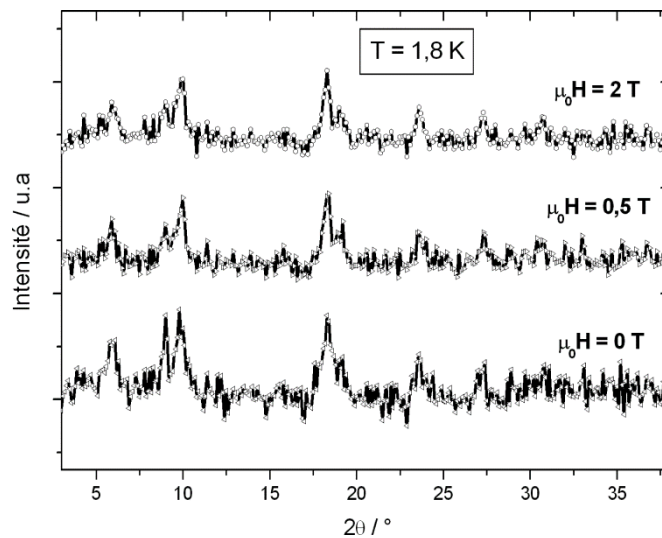


Figure 4.27. Signal de diffusion magnétique des neutrons à 1,8 K pour différents champs magnétiques continus ( $\mu_0 H_{dc} = 0, 0,5$  et 2 T).

## 4.7 Propriétés magnétiques dynamiques à $T < T_t$

### 4.7.1 Propriétés magnétiques dynamiques et systèmes 1D

Les systèmes magnétiques unidimensionnels se sont montrés d'un grand attrait en physique car les modèles théoriques y sont plus accessibles que ceux développés pour les plus hautes dimensionnalités [24]. Depuis les travaux pionniers de R. J. Glauber en 1963 [25], il est prévu que des phénomènes de relaxation lente de l'aimantation peuvent être obtenus en considérant un système 1D combinant une forte anisotropie magnétique (*chaîne de spins Ising*) et des interactions ferromagnétiques. Les propriétés de tels systèmes sont liées à l'existence d'excitations magnétiques à basse température sous forme de *solitons magnétiques* unidimensionnels et extrêmement étroits (idéalement un spin). Ces ondes solitaires conservant indéfiniment leur forme et leur amplitude [26] peuvent, une fois créées, se déplacer le long de la chaîne magnétique sans pratiquement aucun coût énergétique. La première observation expérimentale a seulement été publiée en 2001 [27] pour un composé polymérique dans lequel des chaînes où alternent ions  $Co(II)$  et radicaux organiques sont responsables des propriétés magnétiques. Il a été montré que la relaxation lente de l'aimantation et les cycles hystérétiques mesurés ne sont pas associés à une mise en ordre tridimensionnelle à longue distance. Depuis cette première preuve expérimentale, un certain nombre de composés ayant des propriétés similaires a été découvert. Le terme '*Single-Chain Magnet*' (*SCM*) a dès lors été employé pour désigner ces matériaux, par analogie avec les clusters magnétiques de type '*Single-Molecule Magnets*' (*SMM*) ayant des propriétés proches mais correspondant à des systèmes 0D sans corrélation magnétique étendue. Les matériaux de type '*Single-Chain Magnet*' peuvent donc être définis comme étant formés de chaînes magnétiques isolées pour lesquelles une aimantation finie peut être gelée en l'absence de champ magnétique appliqué. En 2009, il a été démontré [28] puis observé expérimentalement [28,29] que la relaxation lente typique des composés *SCM* peut coexister avec la présence d'un ordre magnétique à longue distance entre les chaînes. Les matériaux considérés étaient basés sur la répétition d'unités  $Mn(III)_2Ni(II)$  et présentent une mise en ordre à longue distance puis, à plus basse température, une relaxation lente de leur aimantation.

Ainsi, jusqu'à la parution récente de ces derniers résultats, il semblait assez généralement admis que les phénomènes de relaxation lente de l'aimantation ne pouvaient coexister avec un ordre 3D interchaînes. Cependant, une littérature plus ancienne [30-37] fait clairement état de l'existence de tels phénomènes dans des composés parents du premier *SCM* [27]. Il

faut noter l'existence d'une différence majeure parmi les quelques composés pour lesquels coexistent ordre à longue distance et relaxation lente. En effet, le processus de relaxation idéalisé des composés *SCM* à dynamique de Glauber implique une paroi de domaine magnétique à  $180^\circ$  comprenant un seul spin, or, les données expérimentales montrent que pour certains composés la dynamique lente correspond au contraire au déplacement de solitons magnétiques plus étendus (parois de domaines larges). Rappelons que le passage de l'une à l'autre de ces deux situations (*processus à un spin vs. parois de domaines larges*) dépend du rapport entre l'énergie d'anisotropie magnétique locale ( $D$ ) et l'énergie d'échange magnétique ( $J$ ) entre les spins de la chaîne. La variation de ce rapport et sa conséquence sur la largeur de la paroi de domaine considérée ont été étudiées [38] et une illustration est donnée sur la Figure 4.28.

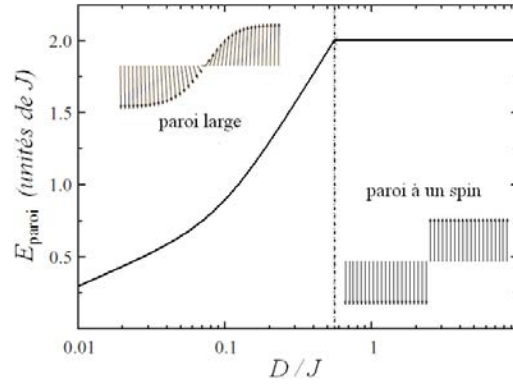


Figure 4.28. Evolution de l'énergie d'une paroi magnétique dans un système 1D en fonction du rapport entre anisotropie et échange magnétique (adapté de la référence [38]). Les schémas représentent des solitons magnétiques 1D à paroi large ou étroite.

## 4.7.2 Propriétés dynamiques en champ nul

### 4.7.2.1 Mesure de la susceptibilité alternative

Des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif  $\chi_{\text{ac}}$  (Figure 4.29) ont été réalisées avec le PPMS dans la gamme de température [2 K – 300 K] pour des fréquences comprises entre 10 Hz et 10 000 Hz, ainsi qu'avec un magnétomètre à SQUID équipé d'un cryostat à dilution dans la gamme de température [1 K – 3,5 K] et pour des fréquences allant de 1 mHz à 2,11 Hz (collaboration Elsa Lhotel, Institut Néel – Grenoble). La variation thermique de  $\chi_{\text{ac}}$  présente des pics arrondis dans les parties réelle et imaginaire. En dessous de  $T_t = 5,4$  K, les signaux en  $\chi'_{\text{ac}}$  et  $\chi''_{\text{ac}}$  se décalent vers les basses températures à mesure que la fréquence du champ alternatif diminue. Cette observation correspond à ce qu'on peut

attendre des systèmes 1D à dynamique lente de type *SCM* : à mesure que la température diminue, les corrélations magnétiques grandissent dans les chaînes et il devient de plus en plus difficile pour les spins de suivre le champ appliqué de faible amplitude [39]. Dans le cas présent, la relaxation intervient dans un domaine de température pour lequel le matériau est ordonné magnétiquement et donc, par définition, dans un domaine pour lequel la longueur de corrélation est infinie. Pour conserver une explication physique similaire mais plus juste il conviendrait de reformuler ainsi : à mesure que la température diminue, l'énergie thermique susceptible d'aider les spins à suivre le champ diminue et il devient de plus en plus difficile pour les spins de suivre le champ alternatif. Le paramètre  $\phi$ , parfois appelé paramètre de Mydosh [39], donne une mesure quantitative de la dépendance en fréquence de ces signaux et peut être utilisé pour distinguer les comportements de type verres de spins d'autres phénomènes (superparamagnétisme, mouvements de parois de domaines...) :

$$\phi = \frac{\Delta T_f}{T_0 \log(f)} \quad (4.6)$$

avec  $f$  la fréquence du champ alternatif ;  $T_f$  la température du maximum de  $\chi''_{ac}$  à la fréquence  $f$  ; et  $T_0$  l'ordonnée à l'origine de la courbe  $\log(f)$  vs.  $T_f$ . La valeur obtenue ( $\phi = 0,22$ ) est dans la gamme de celles généralement obtenues pour les composés de type *SCM*.

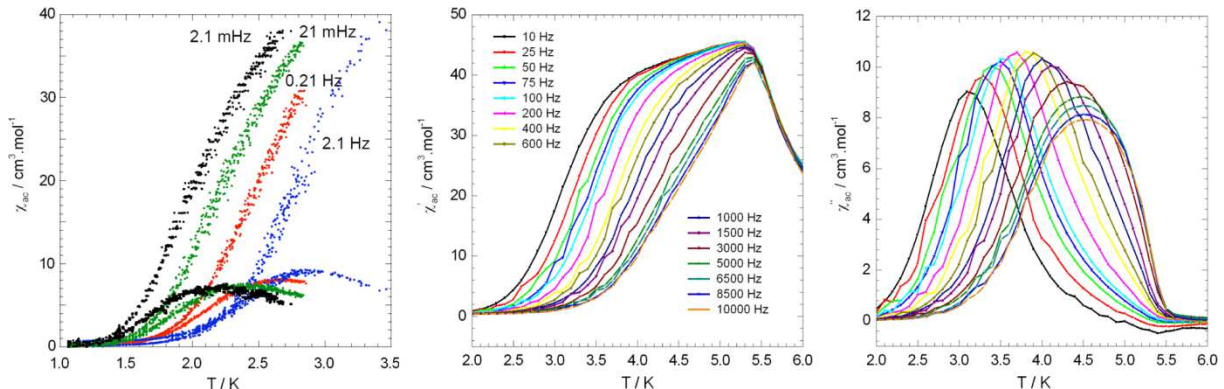


Figure 4.29. Mesures de susceptibilité alternative. Gauche :  $\chi'_{ac}$  et  $\chi''_{ac}$  obtenues par mesure SQUID et présentées ici pour quelques basses fréquences de champ alternatif ( $\mu_0 H_{ac} = 0,1$  mT). Milieu et droite : mesures de  $\chi'_{ac}$  et  $\chi''_{ac}$  respectivement ; mesures PPMS ( $\mu_0 H_{ac} = 0,3$  mT).

#### 4.7.2.2 Mise en évidence d'une barrière d'énergie

La partie dissipative de la susceptibilité ( $\chi''_{ac}$ ) présente un déplacement caractéristique du franchissement d'une barrière énergétique. Le temps de franchissement de cette barrière par activation thermique suit une loi de Boltzmann-Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp(E_m/k_B T) \quad (4.7)$$

où  $\tau_0$  est le temps caractéristique correspondant au temps de retournement de l'aimantation

en l'absence de barrière d'énergie,  $E_m$  est la barrière d'énergie moyenne à franchir et  $T$  la température. La fréquence du champ alternatif appliqué définit le temps sur lequel le système est sondé. On a  $\tau = 1/2\pi f$  lorsque  $\chi''_{ac}$  est maximum. Le tracé de  $\ln\tau$  en fonction de l'inverse de la température du pic en  $\chi''_{ac}$  permet ainsi de vérifier que la dépendance en fréquence correspond bien à un régime d'activation thermique et, le cas échéant, de déterminer  $\tau_0$  et  $E_m$ . Les résultats et leur ajustement à une droite sont présentés Figure 4.30 et permettent d'affirmer que les processus dynamiques suivent un régime d'activation thermique caractérisé par une loi de Boltzmann-Arrhenius pour la gamme thermique [2,1 – 4,55 K] avec une barrière d'énergie  $E_m/k_B = 64$  K et un temps caractéristique  $\tau_0 = 2,2 \times 10^{-11}$  s.

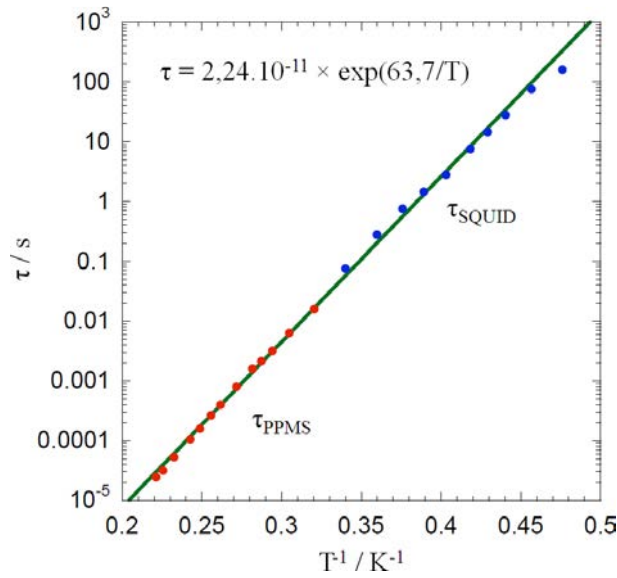


Figure 4.30. Tracé d'Arrhenius à partir des températures des maxima de  $\chi''_{ac}$ .

#### 4.7.2.3 Tracé de Cole-Cole et distribution de barrières d'énergie

Dans le cas d'une barrière d'énergie unique, la susceptibilité alternative complexe peut être décrite par l'équation de Casimir-Dupré

$$\chi(\omega) = \chi' - i\chi'' = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} \quad (4.8)$$

où  $\chi_S$  et  $\chi_T$  sont respectivement les susceptibilités adiabatique et isotherme ;  $\omega$  est la pulsation du champ alternatif ;  $\tau$  est le temps caractéristique.

Il en résulte :

$$\chi' = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.9)$$

$$\chi'' = \omega\tau \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.10)$$

Notons que  $\chi_T$  et  $\chi_S$  sont respectivement les valeurs de la susceptibilité mesurée dans la limite où  $\omega\tau$  tend vers 0 et dans la limite où  $\omega\tau$  tend vers l'infini. Dans ces deux cas la partie dissipative tend vers 0.

Le tracé de Cole-Cole est un diagramme d'Argand de la susceptibilité magnétique alternative pour différentes valeurs de  $\omega$  (représentation de la partie imaginaire d'un complexe en fonction de sa partie réelle). D'après les équations (4.9) et (4.10) la courbe obtenue est un demi-cercle (hypothèse d'un temps de relaxation unique,  $\omega\tau = 1$ ).

Afin de réaliser ce tracé de Cole-Cole la susceptibilité alternative a été mesurée à plusieurs températures fixes et pour de nombreuses fréquences  $10 \text{ Hz} < f < 10\,000 \text{ Hz}$  (PPMS). Les résultats présentés Figure 4.31 mettent en évidence le fait que les diagrammes obtenus s'éloignent significativement du demi-cercle parfait. Afin d'analyser quantitativement cette déviation à l'équation (4.8) il est nécessaire d'y introduire un paramètre  $\alpha$  supplémentaire :

$$\chi(\omega) = \chi' - i\chi'' = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau_m)^{1-\alpha}} \quad (4.11)$$

où  $\alpha \in [0; 1]$  est la largeur de la distribution de temps de relaxation  $\tau$  et  $\tau_m$  le temps de relaxation moyen. Le cas  $\alpha = 0$  correspond au temps de relaxation unique de l'équation (4.8).

Les valeurs de  $\alpha$  pour chaque température étudiée sont accessibles via les tracés de Cole-Cole qui peuvent être ajustés grâce à la formule suivante [40] :

$$\chi'' = \frac{(\chi_S - \chi_T) \tanh[\frac{\alpha\pi}{2}]}{2} + \sqrt{\frac{(\chi_S - \chi_T)(\chi_S - \chi_T) + (\chi_S - \chi_T)^2 \tanh^2[\frac{\alpha\pi}{2}]}{4}} \quad (4.12).$$

Les largeurs de distribution obtenues sont assez grandes :  $0,40 < \alpha < 0,64$  (c.f. Figure 4.31).

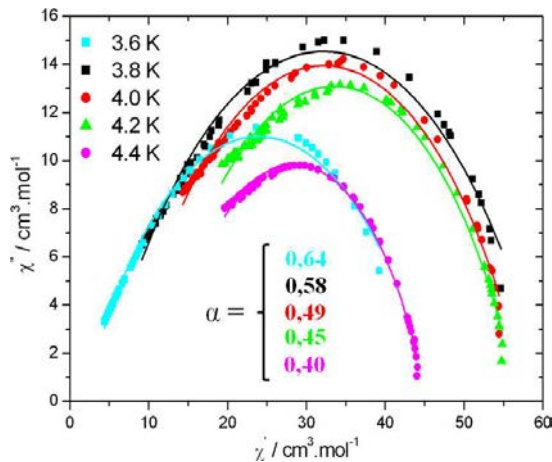


Figure 4.31. Tracé de Cole-Cole  $\chi''_{ac}(\omega)$  vs.  $\chi'_{ac}(\omega)$  et ajustements à la formule (4.12).

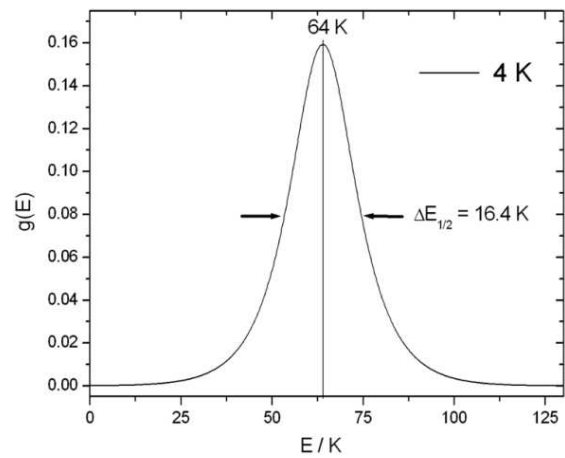


Figure 4.32. Calcul de la distribution de barrières d'énergie centrées autour de  $E_m = 64 \text{ K}$  pour  $T = 4 \text{ K}$  ( $\alpha = 0,49$ ).

Un formalisme développé par Mydosh pour l'étude des verres de spins [40,41] permet d'introduire dans l'équation (4.8) une distribution  $g(\ln \tau)$  de temps de relaxation :

$$\chi(\omega) = \chi_S + \chi_T - \chi_S \int_0^\infty \frac{g(\ln \tau)}{1 + i\omega\tau} d(\ln \tau) \quad (4.13)$$

Les équations (4.11) et (4.13) permettent d'exprimer  $g(\ln \tau)$  en fonction de  $\alpha$ ,  $\tau$  et  $\tau_m$  :

$$g(\ln \tau) = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\sin \alpha\pi}{\cosh \left[ (1 - \alpha) \ln \left( \frac{\tau}{\tau_m} \right) \right] - \cos \alpha\pi} \right) \quad (4.14)$$

Enfin, en rappelant le lien entre  $\tau$  et  $E$  donné par la loi de Boltzmann-Arrhenius (4.7) on peut transformer l'équation (4.14) de manière à exprimer une distribution de barrières d'énergie centrée sur l'énergie moyenne  $E_m$  :

$$g(\ln E) = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\sin \alpha\pi}{\cosh \left[ (1 - \alpha) \frac{E - E_m}{k_B T} \right] - \cos \alpha\pi} \right) \quad (4.15).$$

Si  $\alpha = 0$ ,  $g(\ln E) = 0$  et la distribution d'énergie de barrière est un pic de Dirac.

Ainsi, la connaissance d' $E_m$  (tracé d'Arrhenius) et de  $\alpha$  pour une température donnée (tracé de Cole-Cole) permet de calculer, pour cette température, la distribution en énergie de la barrière centrée sur  $E_m$ . La Figure 4.32 présente le résultat de ce calcul pour  $T = 4$  K et montre qu'une telle largeur de distribution ( $\alpha = 0,49$ ) correspond à une largeur à mi-hauteur de la distribution d'énergie  $\Delta E_{1/2} \approx 16$  K.

### 4.7.3 Propriétés dynamiques sous champ continu

#### 4.7.3.1 Mesure de la susceptibilité alternative sous champ continu

La susceptibilité magnétique alternative a été mesurée dans la gamme de température [2 K – 8 K] en superposant des champs magnétiques continus. Pour des valeurs de champ appliqué  $\mu_0 H_{dc} < 100$  mT, le signal AC se sépare en une composante 'basse-température' dépendante de la fréquence et une composante 'haute-température' indépendante de la fréquence. Pour des champs plus intenses, seule la composante 'haute-température' persiste. Cette dernière se décale vers les plus hautes températures à mesure que le champ augmente. La composante dépendante de la fréquence se déplace quant à elle vers les basses températures et son amplitude diminue progressivement. Les composantes réelle et imaginaire de l'aimantation alternative sont présentées Figure 4.33 pour deux valeurs de  $\mu_0 H_{dc}$  (25 mT et 35 mT).



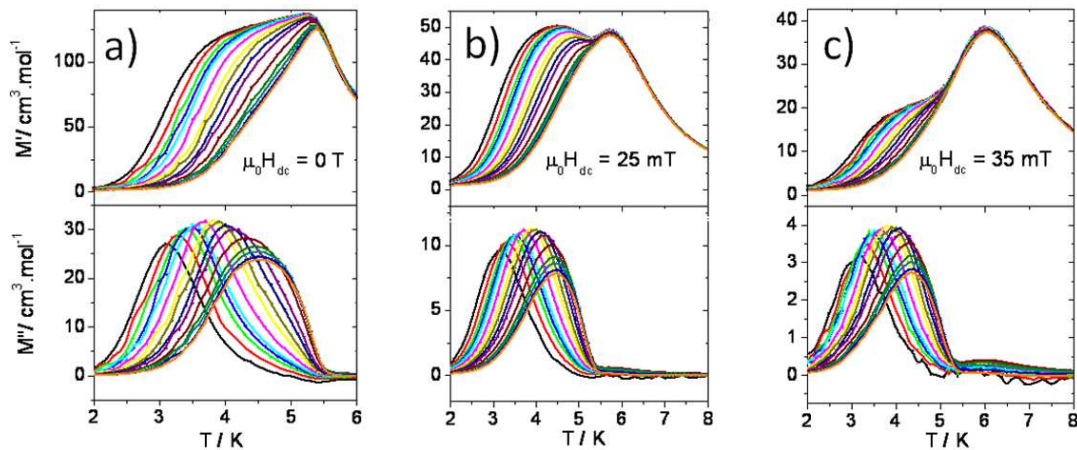


Figure 4.33. Evolution thermique de  $M'_{ac}$  et  $M''_{ac}$  ( $\mu_0 H_{ac} = 0,3$  mT ; 10 Hz [noir] à 10 000 Hz [orange]) en champ nul (a) et en champ continu non nul :  $\mu_0 H_{dc} = 25$  mT (b) et 35 mT (c).

#### 4.7.3.2 Régimes d'activation thermique sous champ

La dépendance en fréquence du signal 'basse-température' ( $\mu_0 H_{dc} = 25$  mT et 35 mT) a été analysée en termes de temps caractéristique et de barrière d'énergie. Les tracés d'Arrhenius (Figure 4.34) montrent que la barrière d'énergie augmente légèrement avec le champ ( $E/k_B \approx 69$  K pour  $\mu_0 H_{dc} = 35$  mT vs. 64 K en champ nul) et que le temps caractéristique diminue sensiblement lorsque le champ DC augmente ( $\tau_0 \approx 6,8 \times 10^{-12}$  s pour  $\mu_0 H_{dc} = 35$  mT vs.  $2,2 \times 10^{-11}$  s en champ nul). Pour  $f > 3000$  Hz, les températures des maxima de  $\chi''_{ac}$  s'écartent du régime d'activation thermique décrit ci-dessus d'autant plus que  $\mu_0 H_{dc}$  augmente. Ces données ont été écartées de l'ajustement linéaire à l'équation (4.7).

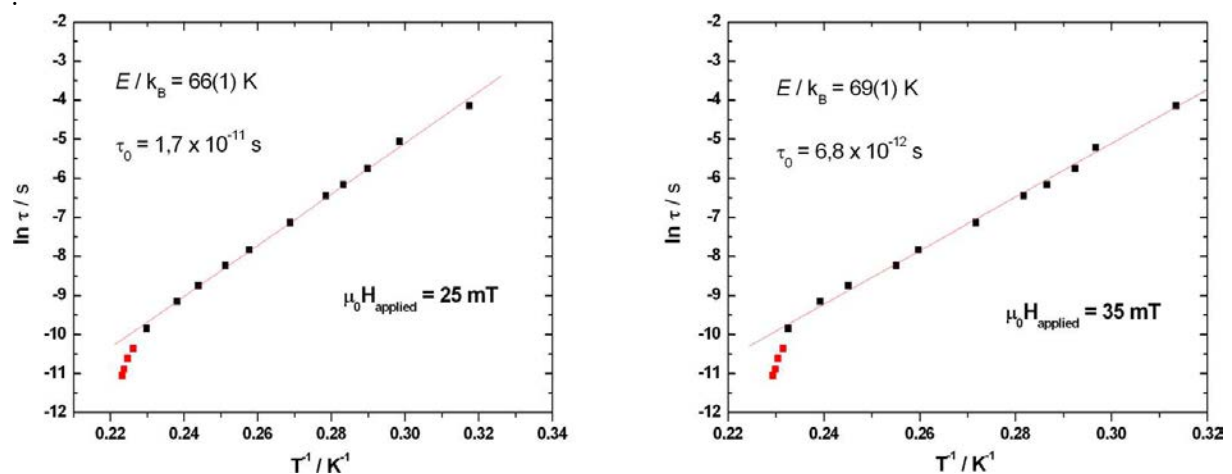


Figure 4.34. Tracé d'Arrhenius d'après les températures des maxima de  $\chi''_{ac}$  pour les données enregistrées avec  $\mu_0 H_{dc} = 25$  mT (gauche) et 35 mT (droite). Les points rouges ( $f > 3000$  Hz) sont exclus de la régression linéaire.

## 4.7.4 Relaxation en champ nul à partir d'un état aimanté

### 4.7.4.1 Mesure de la relaxation de l'aimantation

Des mesures de relaxation de l'aimantation à plusieurs températures (Figure 4.35) ont été réalisées grâce au magnétomètre à SQUID (Elsa Lhotel) et selon le protocole suivant :

- un champ magnétique continu est appliqué ( $\mu_0 H_{dc} = -350$  mT),
- l'échantillon est chauffé à environ 3 K, température pour laquelle on suppose que le système magnétique est à l'équilibre de façon quasi-instantanée,
- l'échantillon est refroidit sous champ jusqu'à la température de mesure (1 à 2 K),
- le champ est coupé et la mesure de l'aimantation en fonction du temps  $t$  débute.

Pour les petites valeurs de  $t$ , la mesure est réalisée en mode relatif sans extraction (excepté pour la courbe à 1 K), de manière à pouvoir mesurer des variations de l'aimantation sur de courtes échelles de temps (ces mesures sont beaucoup plus rapides). Après quelques minutes les mesures sont à nouveau réalisées par extraction et permettent ainsi d'évaluer la valeur absolue de l'aimantation en fonction du temps sur toute la durée de l'expérience (quelques heures pour chaque température). Les résultats obtenus pour les temps les plus courts aux températures les plus élevées ( $T > 1,6$  K) sont peu fiables car la relaxation y est très rapide. Notons que l'aimantation résiduelle négative de la bobine supraconductrice lors de ces mesures est responsable de l'aimantation non nulle mesurée pour les temps très longs.

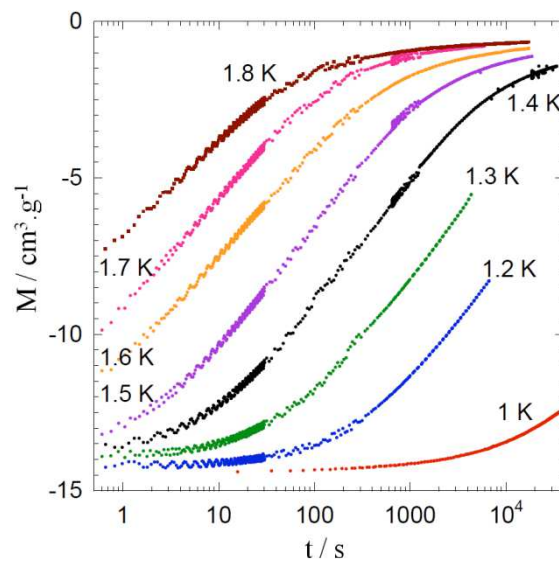


Figure 4.35. Aimantation en fonction du temps en champ nul après une 'saturation' sous un champ continu  $\mu_0 H_{dc} = -0,35$  T à 3 K.

#### 4.7.4.2 Barrière d'énergie et distribution de barrières depuis un état aimanté

Nous avons vu plus haut que dans le cas d'un processus de relaxation thermiquement activé au dessus d'une barrière d'énergie  $E$ , la probabilité de retournement d'un spin vaut  $1/\tau$  où  $\tau$  suit la loi d'Arrhenius (4.7). Pour une barrière unique et en l'absence de rémanence, l'aimantation en champ nul après saturation décroît selon une loi exponentielle  $M(T, t) = M_{\text{sat}} \times \exp(-t/\tau)$  (4.16).

Dans le cas présent, les courbes d'aimantation en fonction du temps permettant de sonder la relaxation à des températures auxquelles  $\chi''_{\text{ac}}$  s'annule ne sont pas ajustables avec de telles fonctions exponentielles.

Cependant, il est possible d'étudier ces courbes de relaxation en utilisant un modèle de système à deux niveaux – introduit par Préjean et Souletie [43] – prenant en compte une relaxation exponentielle comme décrit par l'équation (4.16), dans laquelle  $\tau$  suit la loi d'Arrhenius (4.7), mais en ajoutant une distribution de barrière d'énergie  $P(E)$ . On considère que chaque spin ou groupe de spin voit une barrière d'énergie effective  $E_{\text{eff}}$  franchissable par activation thermique et on introduit une énergie de coupure  $E_C = k_B T \ln(t/\tau_0)$  telle que la partie exponentielle de la fonction (4.16) peut être décrite comme une fonction escalier :

- si  $t > \tau$ , i.e.  $E_{\text{eff}} < E_C$  alors  $\exp(-t/\tau) = 0$  (état relaxé)
- si  $t < \tau$ , i.e.  $E_{\text{eff}} > E_C$  alors  $\exp(-t/\tau) = 1$  (état non relaxé)

Cette approximation est justifiée si la distribution de barrière est large devant  $k_B T$ .

En intégrant  $P(E)$  dans l'équation (4.16), on peut écrire :

$$M(T, t) = \int_0^\infty M_{\text{sat}} \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) P(E) dE \quad (4.17)$$

Et on peut en déduire [43] :

$$M(T, t) = M_{\text{sat}} \int_{E_C}^\infty P(E) dE = f\left(T \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)\right) \rightarrow -\frac{1}{M_{\text{sat}}} \times \frac{dM}{dE_C} = P(E_C)$$

Ainsi, l'aimantation est une fonction unique de  $T \ln(t/\tau_0)$  et est proportionnelle à  $dM/dE_C$ .

En pratique, il faut ainsi trouver la valeur de  $\tau_0$  pour laquelle les données tracées sous la forme  $M = f(T \ln(t/\tau_0))$  sont superposables sur une même courbe (Figure 4.36). Un résultat est ici obtenu pour  $\tau_0 \approx 5,6 \times 10^{-9}$  s. On peut remarquer que les données d'aimantation ne se superposent cependant pas parfaitement pour toutes les énergies. Plusieurs causes peuvent expliquer ces imperfections : *i)* les mesures aux temps les plus courts sont assez bruitées et la précision sur le temps  $y$  est très relative puisque la durée non négligeable mise par la bobine

pour redescendre en champ n'est pas prise en compte, *ii*) la très large variation de la relaxation en fonction de la température (c.f. Figure 4.36) signifie qu'un manque de précision sur la régulation en température peut potentiellement modifier de façon importante les données enregistrées, *iii*) le temps de refroidissement entre 3 K et la température de mesure souhaitée n'est pas strictement identique pour toutes les valeurs de  $T$ .

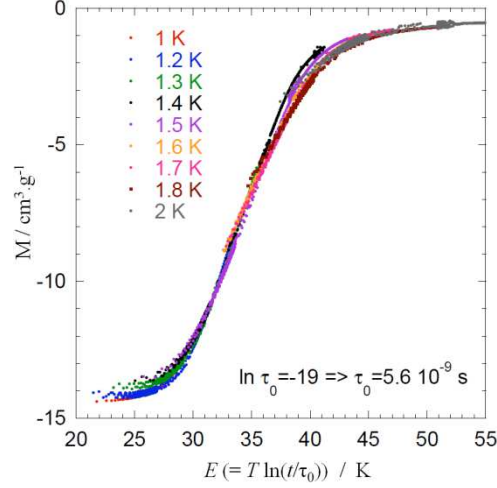


Figure 4.36.  $M$  vs.  $E = T \ln(t/\tau_0)$  avec  $\ln \tau_0 = -19$  ( $\tau_0 \approx 5,6 \times 10^{-9}$  s).

La seconde étape consiste à dériver les données de relaxation de l'aimantation précédemment ajustées à une même valeur de  $\tau_0$  par rapport à  $E$  ( $= T \ln(t/\tau_0)$ ) de manière à évaluer la distribution d'énergies de barrière en fonction de l'énergie ( $P(E_C) \propto dM/dE_C$ ). La superposition imparfaite des données ne facilite pas cette étape, et deux calculs (Figure 4.37) peuvent être envisagés : *i*) dériver chaque mesure isotherme, ou bien *ii*) dériver une courbe quelconque permettant d'ajuster les données superposées sur la Figure 4.36.

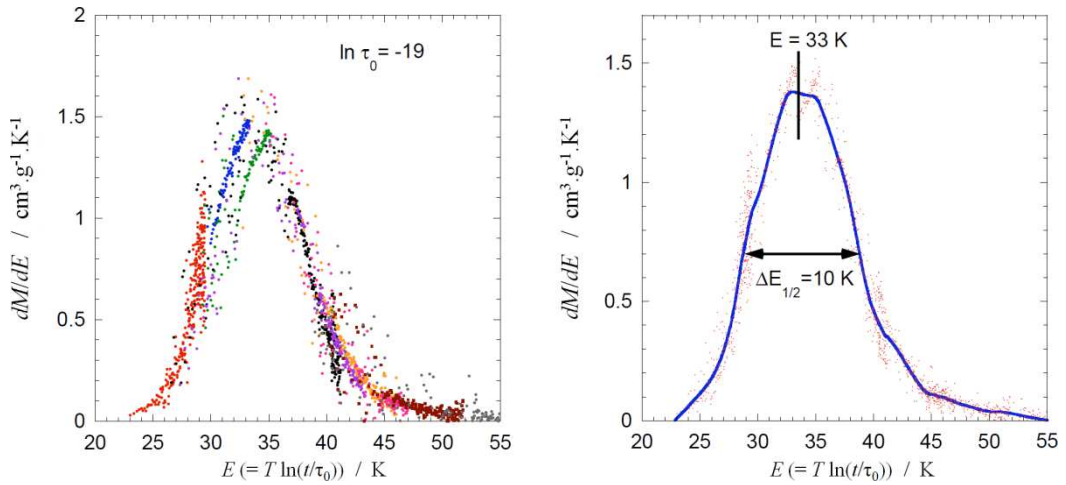


Figure 4.37.  $dM/dE$  ( $\propto P(E_C)$ ) vs.  $E (= T \ln(t/\tau_0))$  avec  $\ln \tau_0 = -19$  calculé pour chaque mesure de relaxation isotherme (gauche) ou pour une courbe quelconque ajustant les données (droite).

Les résultats de cette étape de dérivation sont assez dispersés mais permettent de mettre clairement en évidence le fait que le processus de relaxation (en champ nul à partir d'un état aimanté) est centré sur une énergie de barrière moyenne  $E_m = 33$  K avec une largeur à mi-hauteur de la distribution d'énergie  $\Delta E_{1/2} \approx 10$  K. L'étalement de la distribution dans la gamme d'énergie [45 – 55 K] peut être attribué à la mauvaise superposition des courbes  $M$  vs.  $E$  dans cette zone (c.f. Figure 4.36). Par conséquent, la distribution semble assez symétrique autour d' $E_m$ .

## 4.7.5 Discussion

### 4.7.5.1 Origine de la barrière d'énergie

Eu égard à la structure cristallographique du matériau, aux propriétés dynamiques connues et déjà évoquées pour les systèmes magnétiques unidimensionnel ou à fort caractère unidimensionnel, ainsi qu'aux propriétés magnétiques dynamiques présentées ci-dessus, nous pouvons faire l'hypothèse que la barrière d'énergie observée est liée au mécanisme de propagation de parois de domaines magnétiques à l'intérieur de la chaîne de *Co(II)*.

Le couplage entre les chaînes magnétiques, considéré comme purement dipolaire, est très faible et il est ainsi raisonnable de considérer qu'il n'y existe pas de parois de domaines.

En théorie, il serait possible de relier l'énergie de la barrière mesurée en champ nul ( $E_m = 64$  K =  $\Delta_\tau$ ) aux énergies d'échange et d'anisotropie caractérisant la chaîne. Dans le cas présent ces énergies ne peuvent servir de base à un tel raisonnement, en raison de la complexité du sous-réseau inorganique rendant difficile l'évaluation de l'échange, et de la taille trop petite des cristaux empêchant la quantification de l'anisotropie par des mesures d'aimantation. La connaissance de ces valeurs aurait permis de calculer le nombre de spins pour lequel l'énergie d'une paroi de domaine est minimisée, i.e. la taille de la paroi.

### 4.7.5.2 Barrière sous champ et barrière à partir d'un état aimanté

La barrière de relaxation de l'aimantation a pu être évaluée par trois expériences différentes :

- par application d'un faible champ alternatif en champ nul ( $E_m/k_B \approx 64$  K et  $\tau_0 \approx 2,2 \times 10^{-11}$  s),
- par application d'un faible champ alternatif en champ continu ( $E_m/k_B \approx 69$  K et  $\tau_0 \approx 6,8 \times 10^{-12}$  s pour  $\mu_0 H_{dc} = 35$  mT),

- par mesure de l'aimantation en fonction du temps en champ nul, à partir d'un état magnétique induit sous champ et supposé à l'équilibre avec ce champ ( $E_m/k_B \approx 33 \text{ K}$  et  $\tau_0 \approx 5,6 \times 10^{-9} \text{ s}$ ).

Les différences mises en évidence au travers des valeurs déterminées par ces expériences ne sont pas évidentes à expliquer et nécessitent une étude plus détaillée. Nous nous limiterons à évoquer quelques pistes.

Les différentes expériences en champ alternatif décrivent une même énergie de barrière moyenne avec, cependant, des temps caractéristiques d'autant plus faibles que le champ continu est fort. Cette observation peut signifier que la barrière d'énergie à franchir pour le retournement de l'aimantation est peu sensible au champ appliqué mais que la relaxation devient plus rapide lorsque les spins sont polarisés par un champ externe.

Les mesures de  $M$  vs.  $t$  en champ nul à partir d'un état 'saturé' décrivent une barrière d'énergie moyenne deux fois plus petite et un temps caractéristique environ 20 fois plus long en comparaison avec la mesure en champ alternatif en champ nul. Le facteur deux entre les deux barrières ainsi obtenues amène à évoquer un concept simple et généralement admis pour les composés *SCM* : le coût en énergie du retournement de l'aimantation dans une chaîne de spin est deux fois plus grand que celui lié au retournement de l'aimantation en bout de segment (i.e. à proximité d'un défaut, voir Figure 4.38).

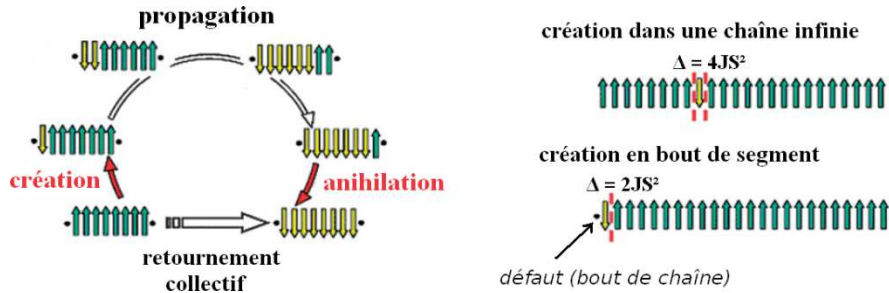


Figure 4.38. Chaînes Ising : mécanisme de relaxation de l'aimantation (gauche), coût énergétique pour le retournement d'un spin dans une chaîne à une interaction d'échange  $J$  (droite). Référence [45].

Il reste à ce stade difficile de confirmer cette hypothèse et de réellement comprendre pour quelle raison les parois de domaines seraient créées en bout de chaîne dans le cas de la relaxation en champ nul depuis l'état 'saturé'. Rappelons simplement que les deux expériences considérées sont bien différentes. Dans le cas de la susceptibilité alternative en champ nul, on mesure un processus dynamique établi dans le matériau en le sondant à l'aide d'un champ alternatif susceptible de ne pas le perturber. Dans les expériences de relaxation de l'aimantation on applique au matériau un champ *i)* plus élevé que celui nécessaire pour

passer le saut d’aimantation observé sur les courbes  $M(\mu_0 H_{dc})$  à  $T < T_t$ , et *ii*) pour lequel la relaxation ne semble plus intervenir (en susceptibilité alternative le signal ‘basse température’ disparaît lorsque  $\mu_0 H_{dc} > 100$  mT). La relaxation du système est ensuite mesurée en champ nul et sans perturbation depuis cet état ‘saturé’.

## 4.8 Propriétés magnétiques statiques à $T < 2$ K : phénomène d’avalanche et cycles hystérétiques

### 4.8.1 Phénomènes d’avalanche

Les avalanches magnétiques sont des retournements brusques de l’aimantation et interviennent souvent dans les cycles hystérétiques enregistrés à très basse température [46-48]. Dans certains matériaux les avalanches sont simplement des sauts de Barkhausen géants liés à la présence de défauts, alors qu’au contraire les avalanches peuvent être intrinsèques à un certain nombre de systèmes pour lesquels elles constituent un moyen de comprendre les interactions sous-jacentes au mécanisme de retournement de l’aimantation.

Les avalanches magnétiques ont ainsi été d’un grand intérêt dans la compréhension des propriétés magnétiques d’un certain nombre d’aimants moléculaires. Tout d’abord, de tels sauts ont été observés dans les cycles hystérétiques du composé SMM ‘ $Mn_{12}$ ’ et leur origine quantique a été établie [49]. Le retournement de l’aimantation sous forme d’avalanche y intervient à proximité d’un champ bien établi et est lié à un effet tunnel résonnant de l’aimantation [47]. Notons qu’un effet similaire a été observé dans une chaîne d’ions  $Co(II)$  (‘CoTAC’ :  $[(CH_3)_3NH]CoCl_3 \cdot 2H_2O$ ) [50]. Les avalanches magnétiques ont également été étudiées en détail pour une chaîne à base d’ions  $Mn(II)$  et de radicaux organiques [51].

La propagation d’une avalanche est généralement attribuée à un processus thermiquement activé [51] : à basse température, il est souvent difficile de dissiper à travers l’échantillon la chaleur évacuée par le retournement de l’aimantation afin qu’elle soit absorbée par le bain thermique. Ces limitations sont liées à la mauvaise conductivité thermique des matériaux moléculaires et à un couplage thermique généralement mauvais entre l’échantillon et son environnement. Ainsi, la chaleur localement relâchée dans le matériau à proximité d’un spin ou d’un groupe de spin subissant un retournement de leur aimantation est suffisante pour échauffer les spins voisins à une température pour laquelle l’activation thermique devient efficace et provoque leur retournement créant à son tour un échauffement des spins voisins...

### 4.8.2 Mesure d'hystérèses magnétiques à $T < 2$ K

Nous présentons ici les résultats de mesures d'aimantation en fonction du champ à très basse température (collaboration Elsa Lhotel, Institut Néel – Grenoble) réalisées sur deux magnétomètres à SQUID, l'un dit 'bas champ' avec  $\mu_0 H_{dc}^{MAX} = 350$  mT, l'autre dit 'fort champ' avec  $\mu_0 H_{dc}^{MAX} = 8$  T. Les résultats présentés sur les Figure 4.39 et 4.40 incluent les trois mesures réalisées 'à chaque champ' lors de la réalisation de ces cycles isothermes.

La Figure 4.39 présente quelques cycles enregistrés sur le magnétomètre 'bas champ' avec une vitesse de balayage en champ de  $6,2 \times 10^{-2}$  Oe.s<sup>-1</sup>. On peut remarquer qu'en dessous de 1,2 K le champ maximal de 350 mT n'est plus suffisant pour ouvrir des cycles majeurs. Au dessus de 1,2 K, les mesures confirment l'ouverture du cycle en dessous de  $T \approx 2$  K. On remarque également la présence de nombreux sauts dans ces cycles majeurs. Ces sauts sont attribuables aux phénomènes de relaxation développés au paragraphe 4.7 et signifient que les mesures de  $M$  vs.  $\mu_0 H_{dc}$  réalisées dans ces conditions ( $0,62$  Oe.s<sup>-1</sup> et  $T < 2$  K) sont des mesures hors équilibre. Les champs coercitifs mesurés dépendent de la vitesse de balayage en champ.

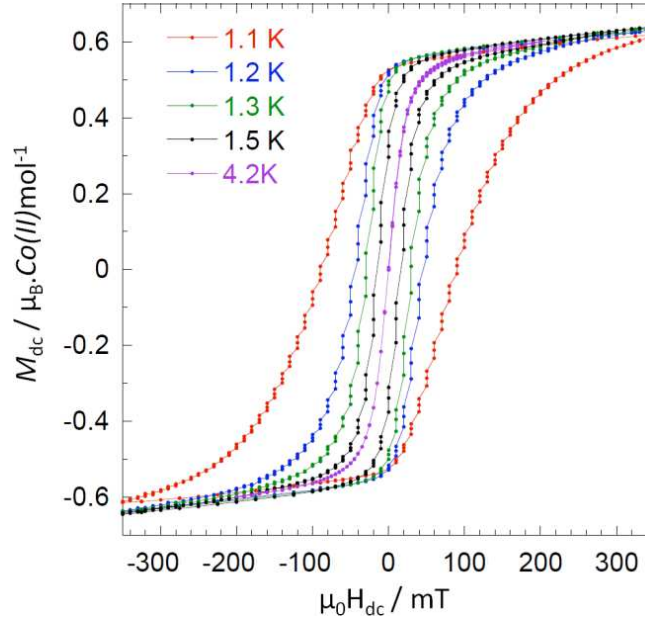


Figure 4.39.  $M$  vs.  $\mu_0 H_{dc}$  entre 1,1 et 4,2 K avec un pas de 50 Oe toutes les 80 s.

Des mesures ont ensuite été effectuées sur le magnétomètre 'fort champ' jusqu'à une température minimale de 100 mK (Figure 4.40). Les mesures ont cette fois été réalisées avec une vitesse de balayage plus élevée (environ  $4,5$  Oe.s<sup>-1</sup>). En conséquence, les effets de la relaxation sont encore plus marqués dans ces cycles. En effet, en dessous de 1 K on observe



des effets d'avalanche. En particulier, pour cette vitesse de balayage tout le retournement de l'aimantation se fait en une seule étape pour les températures inférieures ou égales à 500 mK. Dans les conditions de ces mesures (vitesse de balayage), le champ coercitif est maximal autour de 800 mK et vaut environ 0,5 T. Notons que l'avalanche magnétique unique observée aux plus basses températures conduit, malgré la diminution de la température, à un champ coercitif observé plus faible à 100 et 500 mK qu'à 800 mK.

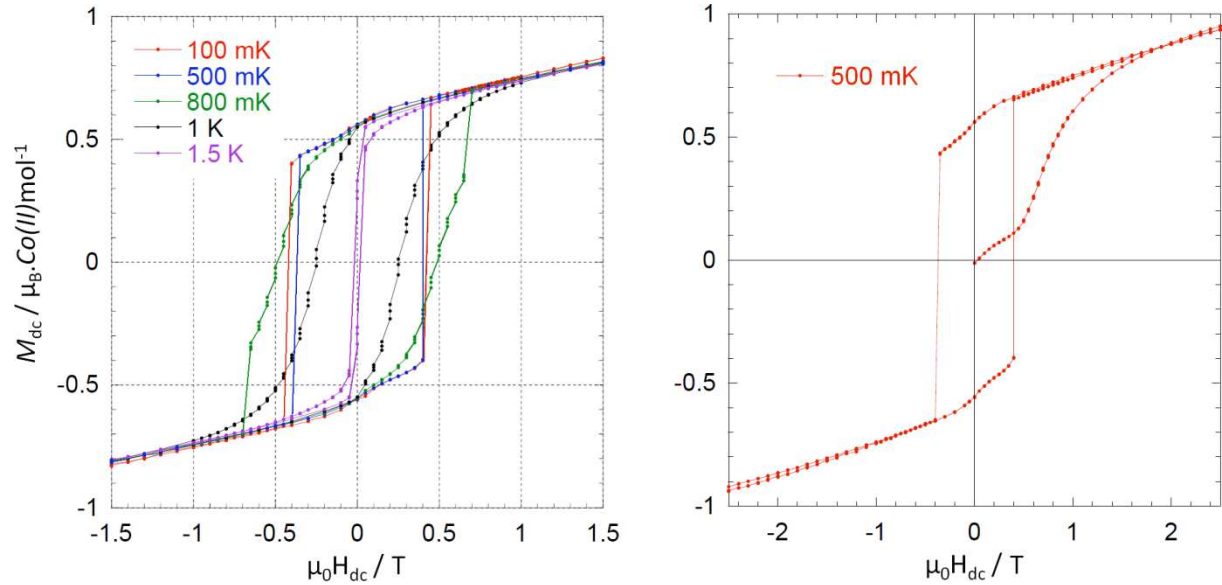


Figure 4.40.  $M$  vs.  $H$  entre 1,5 K et 100 mK avec un pas de 50 mT toutes les 110 s : cycles d'hystérèse à plusieurs températures (gauche) ; courbe de première aimantation et cycle d'hystérèse à 500 mK (droite).

Notons que jusqu'à la température minimale de ces expériences (100 mK), on n'observe pas d'avalanche magnétique sur la courbe de première aimantation (Figure 4.40, droite) mais celle-ci présente une anomalie de type champ seuil métamagnétique à proximité du champ d'avalanche. Il serait intéressant de savoir comment, pour ces températures, cette anomalie se traduit sur la structure magnétique de la chaîne. La réponse à cette question nécessiterait la réalisation d'expériences de diffraction des neutrons avec un environnement échantillon encore plus complexe (bobine supraconductrice et cryostat à dilution).

### 4.8.3 Discussion

Dans ce paragraphe 4.8 nous avons pu mettre en évidence l'ouverture de cycle d'hystérèse à très basse température et l'existence d'avalanches dans ces cycles. Il apparaît très plausible que ces phénomènes de retournement brutal de l'aimantation soient une conséquence de la dynamique lente supposée attribuable au retournement de l'aimantation dans les chaînes de spin de notre matériau : à ces très basses températures la dynamique est gelée et lorsqu'une paroi de domaine se forme et se propage le long d'une chaîne, la chaleur produite (effet magnétothermique) est difficilement évacuée pour les raisons évoquées au paragraphe 4.8.1 et provoque un échauffement des chaînes voisines, permettant ainsi le renversement de leur aimantation à leur tour via le franchissement de la barrière d'énergie... [51].

La comparaison de deux mesures réalisées à une même température (1,5 K) pour les deux vitesses de balayages (Figure 4.39 et 4.40) conforte l'idée exprimée ci-dessus puisque lorsque le champ est varié plus lentement, la chaleur dégagée a plus de temps pour être évacuée et les avalanches apparaissent effectivement de manière beaucoup moins brutale.

## 4.9 Influence du champ magnétique sur l'évolution thermique des propriétés magnétiques

### 4.9.1 Dépendance en champ des courbes thermomagnétiques

#### 4.9.1.1 Mesure de la susceptibilité alternative en champ continu

Comme cela a déjà été évoqué au paragraphe 4.7.3, les mesures de susceptibilité alternative réalisées sous champ continu révèlent la présence de deux composantes (basse et haute température) lorsque les champs appliqués sont relativement faibles ( $\mu_0 H_{dc} < 100$  mT). Seule la composante 'haute température' persiste pour des champs plus forts. La température de cette dernière présente une forte dépendance en champ : le maxima de la partie réelle est clairement identifiable à 7,3 K pour  $\mu_0 H_{dc} = 100$  mT ou encore à 8,5 K pour  $\mu_0 H_{dc} = 200$  mT (voir Figure 4.41 gauche et milieu). La partie réelle du signal alternatif qui se décale vers les hautes températures s'accompagne d'un signal dans la partie imaginaire à la même température (Figure 4.41, droite).

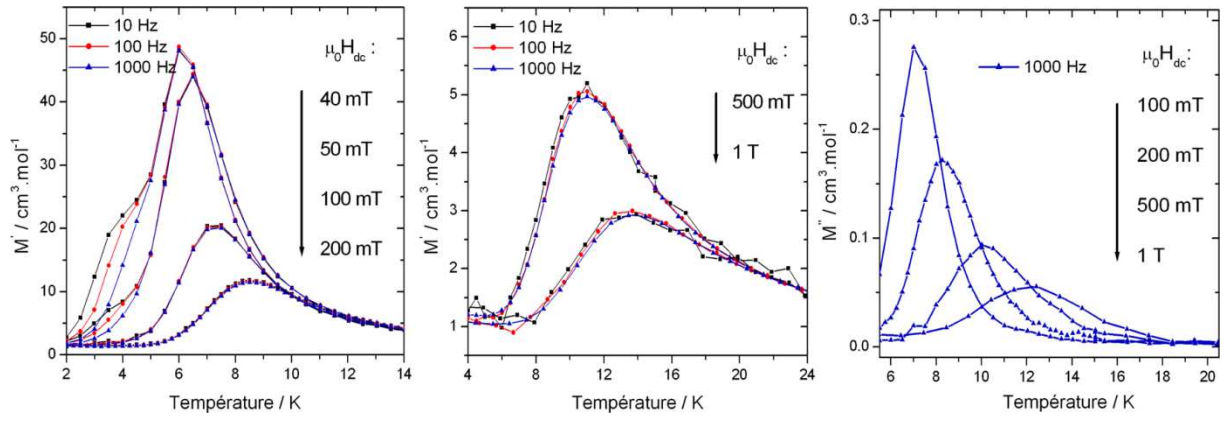


Figure 4.41. Partie réelle (gauche et milieu) et imaginaire (droite) de l'aimantation en fonction de la température ( $\mu_0 H_{ac} = 0,5 \text{ mT}$ ) sous différents champs continus  $\mu_0 H_{dc}$ .

#### 4.9.1.2 Mesures d'aimantation isocholes

La Figure 4.42 présente l'évolution thermique de l'aimantation enregistrée en FCC pour différents champs continus jusqu'à 1 T. Les dérivées calculées mettent en évidence le net décalage du point d'inflexion, en accord avec les mesures AC.

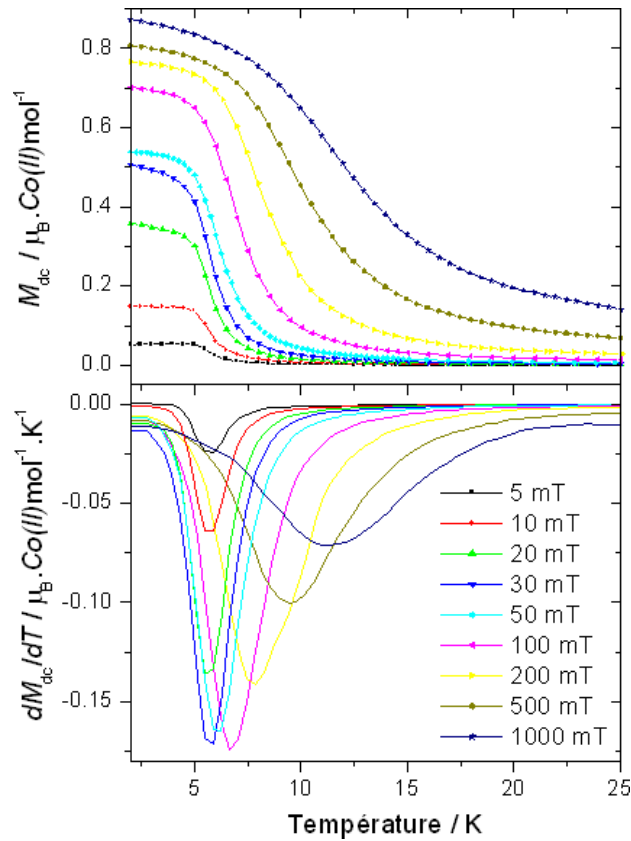


Figure 4.42. Courbes d'aimantation isocholes enregistrées entre 25 et 2 K (haut) et leur dérivée (bas).

#### 4.9.1.3 Discussion

Les mesures présentées dans ce paragraphe sont résumées par le diagramme ( $\mu_0 H_{dc}$ , T) de la Figure 4.43. La principale interrogation à propos de ce diagramme concerne la zone comprise entre la droite verticale noire à  $T = T_t$  et les courbes bleu et noir décrivant respectivement l'évolution en champ de la température des maxima des signaux DC et AC. En d'autres termes, faut-il considérer que le matériau est dans un état ordonné à longue distance induit sous champ, dans cette zone du diagramme  $\mu_0 H_{dc}(T)$  ?

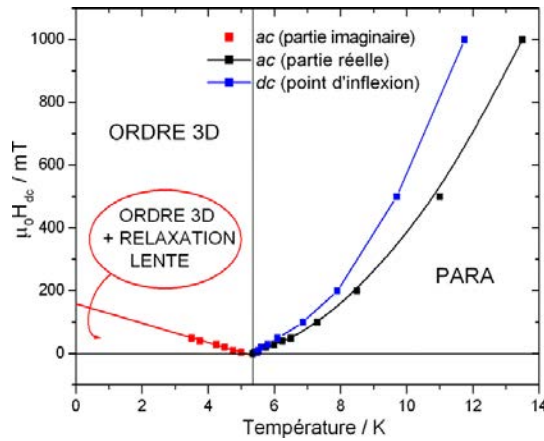


Figure 4.43. Diagramme magnétique  $\mu_0 H_{dc}(T)$  tracé à partir des maxima des signaux 'basse température' et 'haute température' en susceptibilité alternative et à partir des points d'inflexion des courbes isochamps  $M_{dc}$  vs. T.

La forte dépendance en champ du signal AC 'haute température' rappelle le comportement d'un composé 1D largement étudié par le passé : la chaîne antiferromagnétique TMMC (tetramethyl ammonium manganese trichloride :  $(CH_3)_4NMnCl_3$ ). Dans ce composé, la dépendance en champ de la température critique ( $T_N$ ) a été étudiée à plusieurs reprises [52-54] et une approche théorique visant à expliquer le lien entre les solitons 1D présents dans ce matériau et son diagramme  $T_N(H)$  a été développée [55-56]. D'une façon simple, l'idée générale consiste à dire que le champ appliqué sur un tel système 1D a un effet important sur le magnétisme intr chaîne, en particulier sur la longueur de corrélation  $\xi$ , et que ces effets se traduisent par une forte augmentation de la température de mise en ordre antiferromagnétique à mesure que le champ appliqué, et par conséquent  $\xi$ , augmentent.

La partie droite du diagramme de la Figure 4.43 peut, de la même façon, être vue comme un diagramme de phase magnétique  $\mu_0 H_{dc}(T_t)$ . Il faut cependant rappeler certaines restrictions quant à la définition d'une température d'ordre sous champ pour notre composé. En effet, contrairement au composé antiferromagnétique TMMC, nous avons montré que l'hybride

$\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$  est caractérisé par une structure magnétique non-compensée et, par conséquent, la description de Landau des transitions de phases du second ordre n'y est valide qu'en champ nul. L'explication vient simplement du fait que la définition de Landau s'appuie sur la brisure spontanée de symétrie à la température critique  $T_C$ , concept n'ayant de sens qu'en champ nul pour les composés ferro- / ferri-magnétiques puisque l'application d'un champ y provoque, en soi, une brisure de symétrie. Rappelons que la symétrie brisée dans les composés ferro- / ferri-magnétiques est la symétrie de renversement du temps qui correspond, pour un spin, à son retournement 'up  $\rightarrow$  down' par inversedement du sens de rotation de la boucle de courant. Ainsi, à  $T < T_C$  tous les spins sont 'up' ou 'down' et cette symétrie est brisée ; de même lorsqu'on applique un champ polarisant les moments selon une direction.

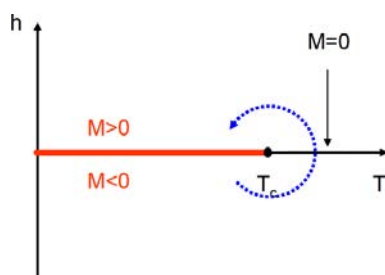


Figure 4.44. Diagramme  $h - T$  ( $h$  : champ magnétique externe) d'un composé ferromagnétique. Pour  $h = 0$  : à  $T > T_C$  la symétrie de renversement du temps s'applique, à  $T < T_C$  cette symétrie est brisée car les spins sont alignés selon une même direction.

Pour le composé  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$ , un diagramme de phase magnétique  $\mu_0 H_{dc}(T_t)$  n'a donc de sens que si l'on considère la définition plus ancienne de Ehrenfest selon laquelle une transition de phase du second ordre intervient lorsqu'une discontinuité est observée dans une grandeur physique liée à la dérivée seconde de l'énergie libre.

## 4.9.2 Diffraction des neutrons sous champ

### 4.9.2.1 Résultats

Nous présentons ici l'ensemble des mesures de diffraction des neutrons sous champ magnétique ayant été effectuées sur le diffractomètre D20 à l'ILL (c.f. §4.6.2, mesures dans l'isopropanol deutéré). La Figure 4.45 représente le signal de diffusion magnétique des neutrons pour trois champs appliqués (0, 0,5 et 2 T). Le signal magnétique est dans tous les cas très faible et appelle uniquement à des pistes d'interprétation qualitatives.

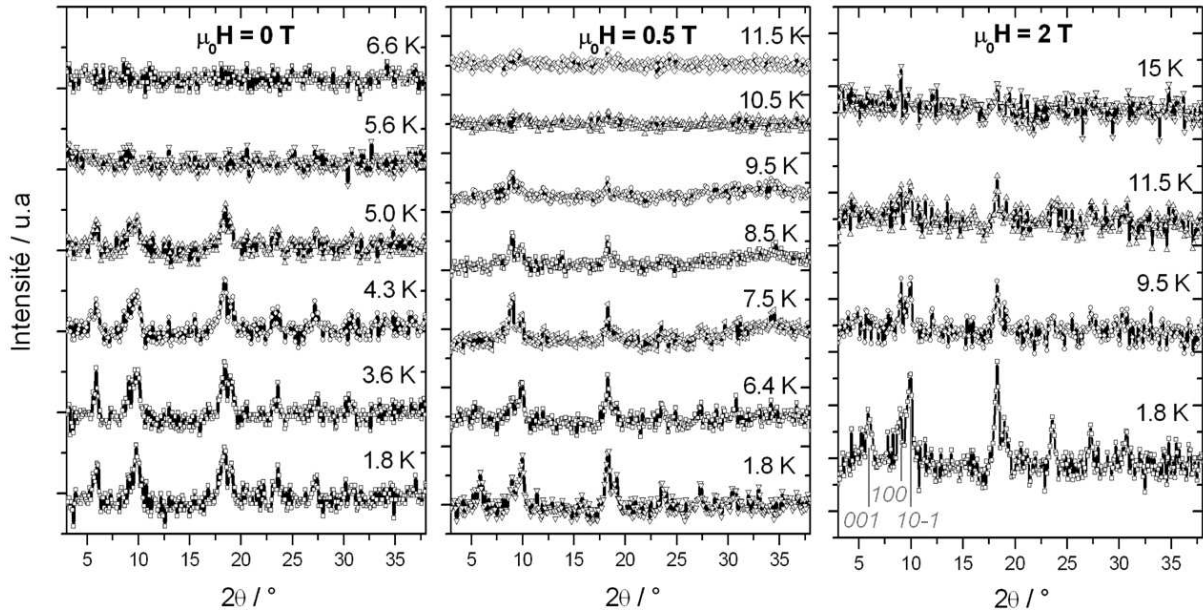


Figure 4.45. Diffusion magnétique des neutrons enregistrée à différents champs et différentes températures avec le diffractomètre D20 équipé d'un cryoaimant (composé  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$  dispersé dans l'isopropanol deutéré).

#### 4.9.2.2 Analyse qualitative des résultats

Pour les trois champs magnétiques utilisés nous nous attacherons à observer l'évolution thermique des trois premières réflexions magnétiques ( $001$ ,  $100$  et  $10-1$ ) dont nous rappelons ci-dessous la signification :

- La réflexion  $10-1$  vient du couplage antiferromagnétique interchaînes (raie anti- $c$ , avec  $c$  le miroir translatore reliant les chaînes ensembles dans la direction  $[001]$ , c.f. Figure 4.22). On peut dire que cette réflexion est caractéristique de l'ordre à longue distance entre les chaînes.
- Les réflexions  $001$  et  $100$  reflètent quant à elles la compensation plus ou moins complète à l'intérieur des chaînes. Si on considère le site Co2 avec un angle  $\varphi$  fixe ( $\varphi = -\beta$  ou  $\beta$ , c.f. §4.6.2), alors la variation de l'angle  $\theta$  gère à la fois la direction du moment porté par Co2 dans le plan  $(b,c)$ , et, en raison des contraintes imposées par la représentation irréductible  $\tau_3$ , le canting entre les moments des positions Co2a et Co2b. Les intensités relatives des réflexions  $001$  et  $100$  sont, dans ces conditions, liées à la variation de  $\theta$  et les résultats de quelques simulations permettent de comprendre facilement ce lien :

| $\theta / ^\circ$                         | Intensité (001) | Intensité (100) |
|-------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| 0                                         | 27              | 0               |
| 30                                        | 20              | 10              |
| 35 ( <i>structure basse température</i> ) | 18              | 13              |
| 45                                        | 14              | 19              |
| 60                                        | 7               | 29              |
| 90                                        | 0               | 39              |

La Figure 4.46 donne l'évolution de l'intensité de ces trois réflexions pour les trois valeurs de champ étudiées.

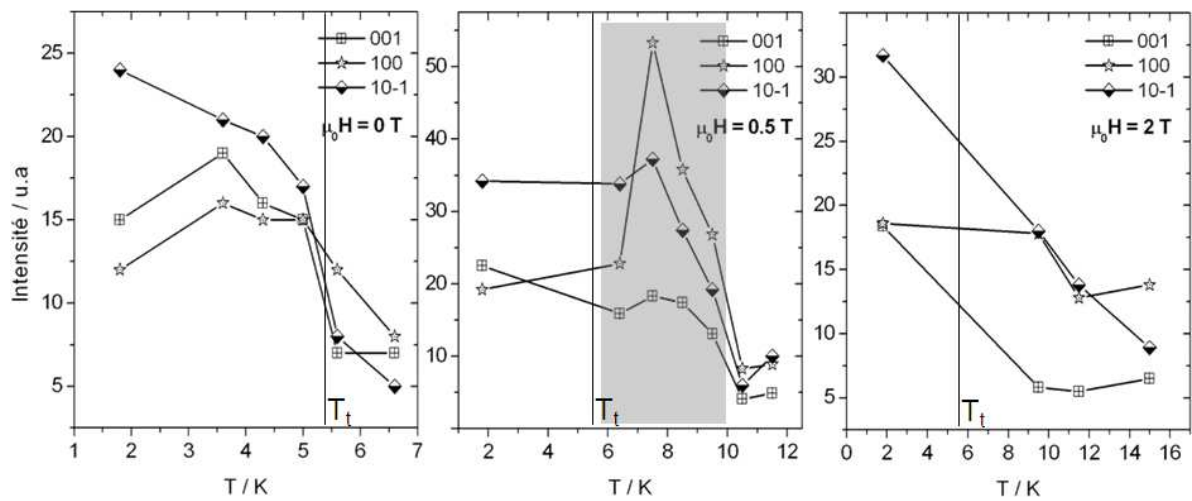


Figure 4.46. Evolution thermique des réflexions magnétiques 001, 100 et 10-1 en champ nul (gauche) et sous champ appliqué (milieu et droite).

Quelques commentaires :

- *Figure 4.46, gauche* ( $\mu_0 H_{dc} = 0$  T). La réflexion 10-1 suit une évolution classique de part et d'autre de la transition.
- *Figure 4.46, milieu* ( $\mu_0 H_{dc} = 0,5$  T). La réflexion 10-1 semble bien persister au-delà de  $T_t = 5,4$  K. On peut estimer une 'température d'ordre apparente' d'environ 10 K (fin de la zone grisée). Cette valeur s'intègre correctement entre les points obtenus grâce aux mesures magnétiques AC et DC (c.f. Figure 4.43).

La zone grisée correspond à une gamme de températures où  $T > T_t$ , et pour laquelle :

- i) l'intensité de la réflexion 10-1 diminue progressivement lorsque T augmente, comme attendu à l'approche d'une transition du second ordre, ii) en revanche les réflexions 100 et 001 ont un comportement différent ; à mesure que T augmente l'intensité de la 100 augmente (puis diminue à l'approche de la  $T_t$  apparente de 10 K) alors que la 001 s'éteint pratiquement dès lors qu'on augmente la température sous champ. Ceci est

également nettement visible sur les diffractogrammes ‘différence’ présentés sur la Figure 4.45. Eu égard à ce qui a été développé plus haut concernant le sens à donner à ces deux réflexions, on peut penser que sous champ et à mesure que la température augmente et que le matériau pourrait être toujours ordonné, le moment du site Co2 a tendance à suivre le champ magnétique appliqué ( $\theta$  tend vers  $90^\circ$ , le canting diminue). Autrement dit, l’évolution thermique sous champ de ces deux réflexions permettrait de suivre la compétition entre l’effet du champ et l’évolution thermique des phénomènes responsables de la structure magnétique à basse température (anisotropie et échange). On peut noter que les fluctuations ainsi décrites respectent la représentation irréductible  $\tau_3$ .

- *Figure 4.46, droite* ( $\mu_0 H_{dc} = 2 \text{ T}$ ). Les fluctuations à  $T > T_t$  sous 0,5 T ne peuvent être observées en raison de l’absence de données entre le point de mesure à 1,8 K et le deuxième à 9,5 K. Cependant, on peut remarquer : *i)* la diminution progressive de l’intensité de la réflexion *10-1* suggérant une  $T_t$  apparente sous champ à une température encore plus haute et en bon accord avec le point d’inflexion de la courbe  $M_{dc}$  vs.  $T$  sous 2 T (13,9 K), *ii)* ‘l’effondrement’ de la réflexion *001* comparée à ‘la vigueur’ de la *100* pour le point à 9,5 K ! En accord avec ce qui a été développé pour le champ de 0,5 T.

Bien qu’il faille rester prudent en raison des faibles signaux mesurés lors de ces expériences, les mesures de diffraction des neutrons sous champ semblent confirmer le diagramme présenté sur la Figure 4.43 et, en particulier, semblent corroborer l’hypothèse selon laquelle, sous champ, le matériau est dans un état ordonné à des températures largement supérieures à  $T_t$ . Notons pour finir que la notion d’ordre magnétique sous champ peut être reliée à la longueur de corrélation dans le système et qu’une façon de déterminer cette longueur de corrélation serait de comparer les largeurs des pics de Bragg magnétiques qui persistent à haute température sous champ avec ceux de la mesure en champ nul à basse température.

## 4.10 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté un matériau de structure nouvelle et originale dans le système métal de transition 3d – hydroxyde – acide alcanedioïque. L’originalité structurale est double. D’une part les chaînes d’ions *Co(II)* sont complexes et font intervenir deux ions ayant des environnements de coordination bien différents. D’autre part, les distances interchaînes sont élevées et les liens chimiques assurés par les molécules de sébacate, quand



ils existent, sont de faibles médiateurs des interactions d'échange. Au cours du travail de synthèses ayant permis d'isoler plusieurs échantillons de ce matériau, l'isotype au *Fe(II)* a également été découvert et caractérisé d'un point de vue structural (c.f. Annexe du chapitre). La présence d'impuretés magnétiques en grande quantité empêche l'étude de son magnétisme. D'autres essais de synthèse sont prévus en chambre anaérobique.

D'un point de vue magnétique nous avons investigué le comportement macroscopique statique et dynamique du composé et déterminé sa structure magnétique à 1,8 K. Nous pouvons noter à propos de ce dernier point que les structures magnétiques pour des composés contenant autant d'hydrogène (H : 49 % at.) et dont les atomes magnétiques sont si dilués (Co : 4 % at.) sont particulièrement rares dans la littérature.

Après avoir mis en évidence l'existence d'un ordre à longue distance en dessous de  $T_t = 5,4$  K nous avons mis en exergue l'effet des corrélations magnétiques 1D (ordre à courte distance) sur la variation thermique de l'aimantation et de la chaleur spécifique à  $T > T_t$ .

Les propriétés magnétiques dynamiques observables dans l'état ordonné ont été étudiées au travers de plusieurs expériences et nous avons pu supposer que ces phénomènes sont dus à la propagation, dans les chaînes magnétiques, de parois de domaines magnétiques créées via un processus d'activation thermique. Des mesures d'aimantation en fonction du champ à très basse température ont montré la présence d'avalanches magnétiques lors du retournement de l'aimantation macroscopique de l'échantillon. En considérant des effets magnétothermiques entre chaînes voisines, les avalanches peuvent être interprétées comme une conséquence de la dynamique de retournement microscopique de l'aimantation dans les chaînes.

Enfin, diverses mesures magnétiques ainsi que les expériences de diffraction des neutrons sous champ ont permis d'étayer l'hypothèse selon laquelle le matériau se trouverait dans un état ordonné à longue distance à  $T > T_t$  lorsqu'un champ externe est appliqué.

En conclusion, l'ensemble des propriétés magnétiques macroscopiques sont très proches de celles mises en évidence dans la chaîne 'Mn – radical' [51]. Notons qu'en comparaison avec ce dernier composé, la présence d'ions *Co(II)* dans le solide hybride  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$  implique une plus forte anisotropie magnétique que nous avons pu mettre en évidence à travers la résolution de la structure magnétique.

## Références

- [1] Sibille, R.; Mazet, T.; Malaman, B.; Gaudisson, T.; François, M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2885–2892.
- [2] Saines, P. J.; Jain, P.; Cheetham A. K. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1929–1939.
- [3] Lever, A. P. B. *Inorganic Electronic Spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, **1986**.
- [4] Kahn, O. *Molecular magnetism*; Wiley-VCH: New-York, **1993**.
- [5] Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz-Garcia, R.; Pardo, E. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3432–3445.
- [6] Nakano, M.; Oshio, H. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3239–3248.
- [7] Murrie, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1986–1995.
- [8] Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353–1379.
- [9] Palii, A. V.; Tsukerblat, B. S.; Coronado, E.; Clemente-Juan, J. M.; Borrás-Almenar, J. J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5566–5581.
- [10] Zadrozny, J. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20732–20734.
- [11] Rojo, J. M.; Mesa, J. L.; Lezama, L.; Pizzaro, J. L.; Arriortua, M. I., Rodriguez Fernandez, J.; Barberis, G. E.; Rojo, T. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 094406.
- [12] Foglio, M. E.; dos Santos, M. C.; Barberis, G. E.; Rojo, J. M.; Mesa, J. L.; Lezama, L.; Rojo, T. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2025–2041.
- [13] Jurca, T.; Farghal, A.; Lin, P. H.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15814–15817.
- [14] Drillon, M.; Panissod, P.; Rabu, P.; Souletie, J.; Ksenofontov, V.; Gülich, P. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 104404.
- [15] Souletie, J.; Rabu, P.; Drillon, M. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 214427.
- [16] Souletie, J.; Rabu, P.; Drillon, M. dans *Magnetism: Molecules to Materials, V*; Miller, J. S.; Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2005**; pp 347–377.
- [17] Sengupta, P.; Sandvik, A. W.; Singh, R. R. P. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 094423.
- [18] Lukin, J. A.; Friedberg, S. A.; DeFotis, G. C. *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 5807.
- [19] Belik, A. A.; Azuma, M.; Takano, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8572.
- [20] Sznajd, J. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 214411.
- [21] Souletie, J. *J. Phys. (Paris)* **1988**, *49*, 1211.
- [22] Drillon, M.; Panissod, P.; Rabu, P.; Souletie, J.; Ksenovontov, V.; Gülich, P. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 104404.
- [23] Goodenough, J. B. dans *Magnetism and the Chemical Bond*; John Wiley & Sons, **1963**.
- [24] Georges, R.; Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Curely, J.; Drillon, M. dans *Magnetism: Molecules to Materials, I*; Miller, J. S.; Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**; pp 1–43.
- [25] Glauber, R. J. *J. Math. Phys.* **1963**, *4*, 294.
- [26] Solitons magnétiques à une dimension. *CNRS – Images de la physique*. **1983**, 64–70.

- [27] Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760–1763.
- [28] Coulon, C.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Colin, T.; Miyasaka, H. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 167204.
- [29] Miyasaka, H.; Takayama, K.; Saitoh, A.; Furukawa, S.; Yamashita, M.; Clérac, R. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3656–3662.
- [30] Minguet, M.; Luneau, D.; Lhotel, E.; Villar, V.; Paulsen, C.; Amabilino, D. B.; Veciana, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 586–589.
- [31] Lhotel, E.; Simonet, V.; Ressouche, E.; Canals, B.; Amabilino, D. B.; Sporer, C.; Luneau, D.; Veciana, J.; Paulsen, C. *Phys. Rev. B.* **2007**, *75*, 104429.
- [32] Baranov, N. V.; Mushnikov, N. V.; Goto, T.; Hosokoshi, Y.; Inoue, K. *J. Phys. Condens. Matter.* **2003**, *15*, 8881–8897.
- [33] Numata, Y.; Inoue, K.; Baranov, N. V.; Kurmoo, M.; Kikuchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9902–9909.
- [34] Bukharov, A. A.; Ovchinnikov, A. S.; Baranov, N. V.; Inoue, K. *J. Phys. Condens. Matter.* **2010**, *22*, 436003–436011.
- [35] Ishii, N.; Okamura, Y.; Chiba, S.; Nogami, T.; Ishida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 24–25.
- [36] Ovchinnikov, A. S.; Bostrem, I. G.; Sinitsyn, V. E.; Boyarchenkov, A. S.; Baranov, N. V.; Inoue, K. *Phys. Rev. B.* **2006**, *74*, 174427.
- [37] Sessoli, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5508–5510.
- [38] Billoni, O. V.; Pianet, V.; Pescia, D.; Vindigni, A. *Phys. Rev. B.* **2011**, *84*, 064415.
- [39] Mydosh, J. A. *Spin Glasses: An experimental Introduction*; Taylor & Francis: London, **1993**.
- [40] Hagiwara, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *89*, 177–181.
- [41] Hüser, D.; van Duyneveldt, A. J.; Nieuwenhuys, G. J.; Mydosh, J. A. *J. Phys. C.* **1986**, *19*, 11422.
- [42] Dekker, C.; Arts, A. F. M.; de Wijn, H. W.; D.; van Duyneveldt, A. J.; Mydosh, J. A. *Phys. Rev. B.* **1989**, *40*, 11243.
- [43] Préjean, J. J.; Souletie, J. *J. Physique (Paris)* **1980**, *41*, 1335.
- [44] Coulon, C.; Miyasaka, H.; Clérac, R. *Struct. Bond.*, Springer-Verlag, Berlin, **2006**, *122*, 163–206.
- [45] Bogani, L.; Vindigni, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4750–4758.
- [46] Préjean, J. J.; Joliclerc, M. J.; Monod, P. *J. Phys. (Paris)* **1980**, *41*, 427.
- [47] Paulsen, C.; Park, J. G.; Barbara, B.; Sessoli, R.; Caneschi, A. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140*, 1891.
- [48] Uehara, M.; Barbara, B.; Dieny, B.; Stamp, P. C. E. *Phys. Lett.* **1986**, *114A*, 23.
- [49] Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, N. *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [50] Lhotel, E.; Khatsko, E. N.; Paulsen, C. *Phys. Rev. B.* **2006**, *74*, 020402(R).

- [51] Lhotel, E.; Amabilino, D. B.; Sporer, C.; Luneau, D.; Veciana, J.; Paulsen, C. *Phys. Rev. B.* **2008**, *77*, 064416.
- [52] Borsa, F.; Boucher, J. P.; Villain, J. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 1326–1328.
- [53] Boucher, J. P.; Regnault, L. P.; Rossa-Mignod, J.; Renard, J. P.; Bouillot, J.; Stirling, G. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 1956–1960.
- [54] Borsa, F. *Phys. Rev. B.* **1982**, *25*, 3430–3433.
- [55] Holyst, J. A.; Sukiennicki, A. *Phys. Rev. B.* **1983**, *28*, 4062–4063.
- [56] Holyst, J. A.; Sukiennicki, A. *Phys. Rev. B.* **1988**, *38*, 6975–6984.

Annexe : structure cristallographique de l'isotype au *Fe(II)*

Paramètres cristallographiques et de l'affinement sur monocristal (293 K)

| Composé                                        | <b>Fe<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b> |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| M (g.mol <sup>-1</sup> )                       | 858,10                                                                                       |
| Système cristallin                             | Monoclinique                                                                                 |
| Groupe d'espace (numéro)                       | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14)                                                      |
| a (Å)                                          | 15,307(5)                                                                                    |
| b (Å)                                          | 4,954(5)                                                                                     |
| c (Å)                                          | 22,965(5)                                                                                    |
| β (°)                                          | 101,675(5)                                                                                   |
| V (Å <sup>3</sup> )                            | 1705,4(18)                                                                                   |
| Z                                              | 2                                                                                            |
| ρ <sub>calculé</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )     | 1,671                                                                                        |
| Longueur d'onde λ (Å)                          | 0,71073                                                                                      |
| Coefficient d'absorption μ (mm <sup>-1</sup> ) | 1,735                                                                                        |
| Nombre de réflexions (indépendantes)           | 48 935 (2926)                                                                                |
| Nombre de paramètres                           | 218                                                                                          |
| R <sub>int</sub>                               | 0,144                                                                                        |
| R <sub>1</sub> ∀ I (I > 2 σ <sub>I</sub> )     | 0,0537 (0,0334)                                                                              |
| wR <sub>2</sub> ∀ I (I > 2 σ <sub>I</sub> )    | 0,1079 (0,0918)                                                                              |

Positions atomiques pour  $\text{Fe}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$ 

| Atome | x            | y            | z           | $U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$ |
|-------|--------------|--------------|-------------|--------------------------------|
| Fe01  | 0,09904(3)   | 0,06535(10)  | 0,74511(2)  | 0,01721(17)                    |
| Fe02  | 0,02812(3)   | -0,38847(10) | 0,65713(2)  | 0,02018(18)                    |
| O003  | 0,20967(17)  | -0,6845(5)   | 0,75991(11) | 0,0245(6)                      |
| O004  | 0,12596(19)  | -0,1649(5)   | 0,82618(11) | 0,0290(7)                      |
| O005  | 0,07512(17)  | -0,7727(5)   | 0,65137(11) | 0,0216(6)                      |
| O006  | 0,15566(16)  | -0,2999(5)   | 0,71612(11) | 0,0206(6)                      |
| O007  | 0,07161(19)  | -1,1429(5)   | 0,59730(12) | 0,0264(6)                      |
| O008  | 0,0890(2)    | 0,0298(6)    | 0,90434(12) | 0,0387(8)                      |
| C009  | 0,8796(3)    | -0,2424(8)   | 0,94289(16) | 0,0231(8)                      |
| C010  | 0,3054(2)    | -0,3012(8)   | 0,76633(17) | 0,0238(8)                      |
| O011  | -0,02084(16) | -0,1543(5)   | 0,71606(10) | 0,0196(6)                      |
| C012  | 0,7865(2)    | -0,1292(8)   | 0,91815(17) | 0,0236(9)                      |
| C013  | 0,4574(3)    | 0,0554(8)    | 0,98148(19) | 0,0336(10)                     |
| C014  | 0,2961(3)    | -0,0321(9)   | 0,93265(18) | 0,0310(10)                     |
| C015  | 0,4653(3)    | -0,2806(9)   | 0,81863(19) | 0,0328(10)                     |
| C016  | 0,3822(3)    | -0,4561(8)   | 0,80355(18) | 0,0275(9)                      |
| C017  | 0,2199(3)    | -0,2342(9)   | 0,92045(18) | 0,0298(9)                      |
| C018  | 0,6267(3)    | -0,2203(9)   | 0,86868(19) | 0,0337(10)                     |
| C019  | 0,7147(3)    | -0,3407(8)   | 0,89990(19) | 0,0315(10)                     |
| C020  | 0,5482(3)    | -0,4139(8)   | 0,8543(2)   | 0,0321(10)                     |
| C021  | 0,2176(2)    | -0,4414(7)   | 0,74717(16) | 0,0185(8)                      |
| C022  | 0,3813(3)    | -0,1452(8)   | 0,96925(19) | 0,0315(10)                     |
| C023  | 0,0863(2)    | -0,8970(7)   | 0,60423(16) | 0,0200(8)                      |
| C024  | 0,1389(3)    | -0,1156(7)   | 0,88142(17) | 0,0233(9)                      |



# Chapitre 5 : Compléments sur deux familles d'hydroxy-alcanedicarboxylates lamellaires

Nous présentons ici les derniers résultats de ce mémoire concernant les hydroxy-dicarboxylates de métaux de transition 3d, famille de solides hybrides auxquels appartiennent les composés étudiés aux chapitres 1, 2 et 4. Premièrement, nous verrons les résultats obtenus pour les composés de formule générale  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  avec  $M = Ni$  ou  $Co$  et  $n = 4, 6, 8, 10$  ou  $12$ . Les structures cristallographiques de composés nouvellement synthétisés ainsi que les mesures magnétiques de l'ensemble des composés connus avec l'ion  $Ni(II)$  sont présentées. Dans une seconde partie, nous présenterons les travaux réalisés sur la famille de solides hybrides lamellaires de formule générale  $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  avec  $M = Mn, Fe$  ou  $Co$ . Après un bref rappel concernant leur structure cristallographique nous présenterons les résultats de l'étude par diffraction des neutrons pour les trois composés purs. Cette étude vient ainsi compléter le peu d'informations disponibles concernant leur comportement magnétique. Enfin, les premiers résultats concernant la localisation des métaux dans des solutions solides bimétalliques  $(M'_{1-x}M''_x)_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  seront donnés.

## 5.1 Solides hybrides $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$

### 5.1.1 Introduction

La méthode de synthèse ainsi que les structures des premiers composés de formule générale  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  avec  $M = Ni$  ou  $Co$  et  $n$  un nombre pair ont été découvertes par Anne Carton [1] et Adel Mesbah [2]. Ils ont été obtenus par le chauffage hydrothermal ( $150^\circ C$ , 3 jours) d'une suspension résultant du mélange de l'acide alcanedioïque et du cation métallique en solution aqueuse à pH 8 (NaOH). Comme nous l'avons évoqué au chapitre précédent, ces



conditions de synthèse sont très proches de celles employées pour la formation du composé  $Co_4(OH)_2(C_{10}H_{16}O_4)_3$ . Lors de ces précédents travaux [1,2], les composés  $Ni_5(OH)_6(C_6H_8O_4)_2$ ,  $Ni_5(OH)_6(C_8H_{12}O_4)_2$  et  $Co_5(OH)_6(C_8H_{12}O_4)_2$  avaient été caractérisés d'un point de vue structural. Leurs propriétés magnétiques avaient également été abordées mais la présence d'impuretés dans les composés base nickel ( $Ni(OH)_2$ ,  $T_N = 25$  K [3]) faussait partiellement l'interprétation des résultats, notamment concernant la comparaison des deux composés au nickel ne variant que par la longueur de la chaîne carbonée du ligand dicarboxylate.

Les travaux présentés dans cette partie 5.1 ont d'abord pour but de présenter de nouveaux composés de la famille  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  avec  $M = Ni(II)$  et  $Co(II)$ .

De plus, nous nous attacherons à préciser l'évolution du magnétisme dans la série de composés à base de nickel grâce à la mesure d'échantillons exempts d'impureté pour les composés  $n = 6, 8, 10$  et  $12$ .

### 5.1.2 Structure cristallographique des composés $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$

La structure des composés  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  est formée de feuillets inorganiques entre lesquels les molécules dicarboxylates jouent le rôle de piliers. Tous les membres de cette famille ont la même structure, seule la nature du cation et la longueur de la chaîne carbonée saturée du dicarboxylate varient. Ces matériaux cristallisent dans le groupe d'espace triclinique  $P-1$ , les paramètres caractérisant les plans inorganiques valent approximativement  $6,8$  Å et  $6,4$  Å. Le paramètre d'empilement des plans inorganiques varie quant à lui avec la longueur de la chaîne carbonée du dicarboxylate. Les valeurs exactes des paramètres de maille de tous les composés ('nouveaux' et 'anciens') sont regroupées plus loin dans le Tableau 5.1. L'unité asymétrique comporte trois ions métalliques, une molécule dicarboxylate et trois groupements hydroxyde. Tous les atomes sont en position générale  $2i$  à l'exception d'un des ions métalliques qui est situé sur un centre de symétrie (position de Wyckoff  $1a$ ).

Le sous-réseau inorganique 2D de cet hybride est donc constitué de trois sites métalliques distincts dont les environnements octaédriques sont les suivants : les atomes métalliques M1 ( $1a$ ) et M2 ( $2i$ ) sont liés à 4 groupements hydroxydes formant le plan basal de leur octaèdre de coordination, et à deux atomes d'oxygènes de deux fonctions carboxylates constituant les ligands apicaux. L'atome métallique M3 ( $2i$ ) est également connecté à deux atomes d'oxygène de deux fonctions carboxylates et à 4 groupements hydroxydes, mais seulement 3 de ces ions  $OH^-$  appartiennent au plan basal du polyèdre de coordination.

La façon dont ces octaèdres  $MO_6$  se condensent dans les plans inorganiques (b,c) est peu commune (Figure 5.1). La connexion des 5 octaèdres de l'unité formulaire ' $(M_2O_6)_2(M_1O_6)(M_3O_6)_2$ ' forme un cluster en forme de croix représenté à gauche sur la Figure 5.1 : l'atome central M1 se trouve sur le centre de symétrie et forme le centre de la croix alors que les atomes M2 et M3 sont répétés de part et d'autre de M1, formant ainsi les deux branches. Le site M1 se connecte aux sites M2 et M3 par le partage des quatre arêtes de son plan basal. La connexion de ces clusters entre eux pour former le sous-réseau inorganique du matériau est représentée à droite sur la Figure 5.1. On remarque aisément que la connexion des unités en croix est responsable de la présence de trous dans les feuillets. Parmi les groupements hydroxydes contenus dans l'unité asymétrique deux sont pontant entre trois métaux ( $\mu_3-OH$ ) et le troisième est pontant entre quatre métaux ( $\mu_4-OH$ ).

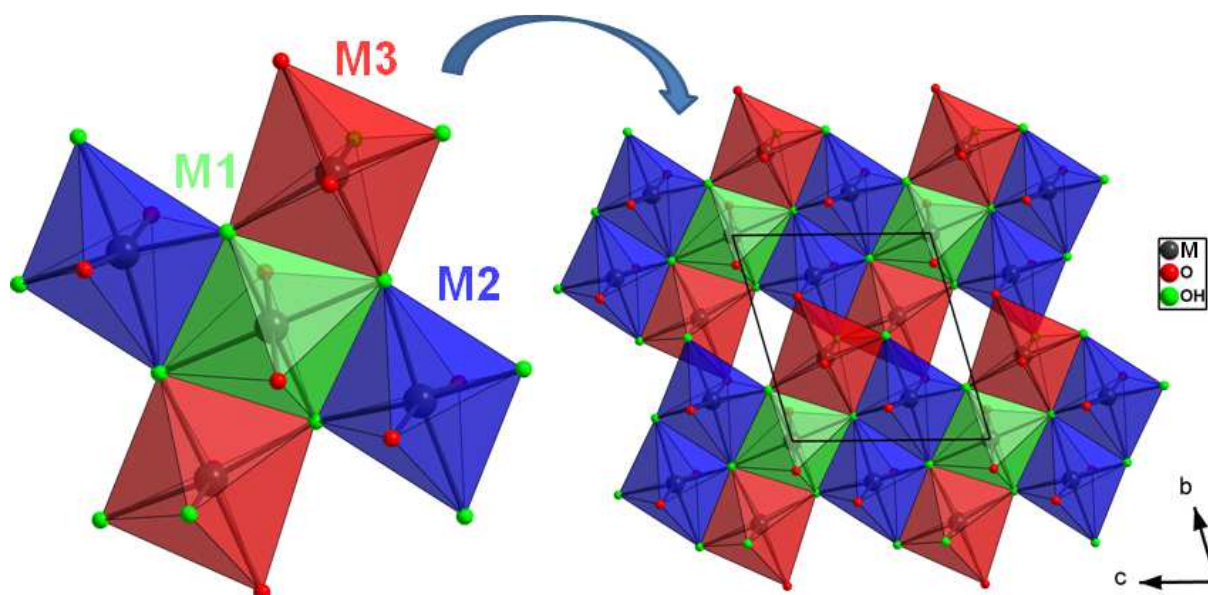


Figure 5.1. Vue du dessus du sous-réseau inorganique des composés  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  : unité formulaire ' $(M_2O_6)_2(M_1O_6)(M_3O_6)_2$ ' (gauche) et plans inorganique (b,c) (droite).

La Figure 5.2 présente l'empilement des feuillets décrits ci-dessus dans le cas d'un dicarboxylate saturé à 6 atomes de carbone ( $n = 6$ ).

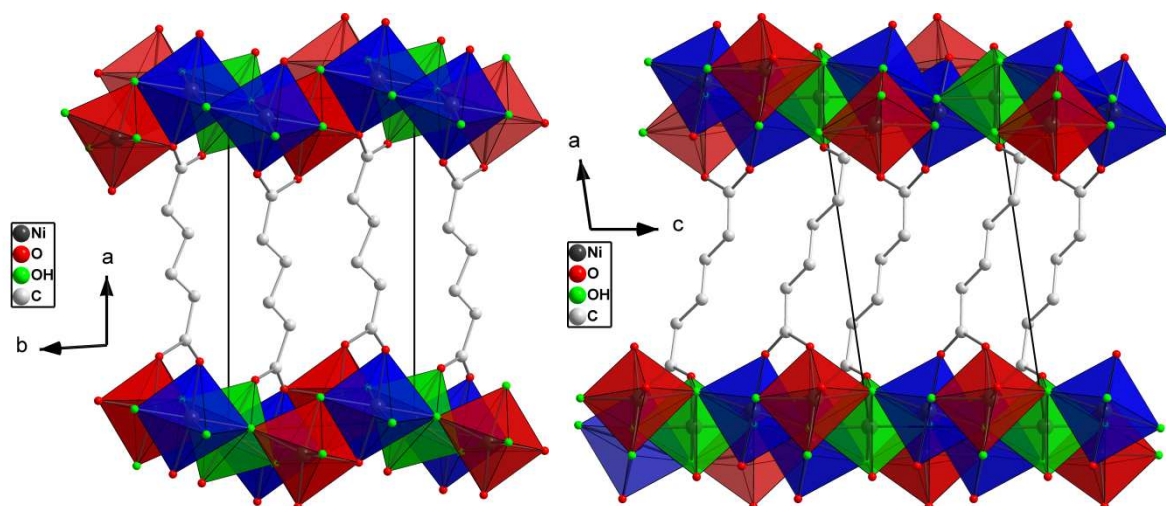


Figure 5.2. Structure du composé  $Ni_5(OH)_6(C_6H_8O_4)_2$  : vue le long de l'axe **c** (gauche) et vue le long de l'axe **b** (droite). VERT : Site M1 ( $1a$ ) ; ROUGE : Site M2 ( $2i$ ) ; BLEU : Site M3 ( $2i$ ).

### 5.1.3 Synthèse de nouveaux composés

Nous avons utilisé le système de synthèse employant les pompes péristaltiques pour les deux raisons ‘habituelles’ : la formation d’un échantillon monophasé grâce à la fine régulation du pH, et l’amélioration de la structuration des composés grâce au mélange lent des réactifs. L’emploi de cette méthode de synthèse s’est avéré particulièrement intéressant pour l’étude de la famille de composés  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$ . En effet, nous avons pu établir un protocole de synthèse permettant d’obtenir des échantillons exempts d’impuretés (c.f. la présence d’hydroxyde magnétiques dans une partie des échantillons précédemment étudiés), et également améliorer sensiblement la cristallinité des composés à longue chaîne carbonée. Ce second point est illustré sur la Figure 5.3 qui présente les diagrammes de diffraction des rayons X pour deux échantillons du composé  $Ni_5(OH)_6(C_{10}H_{16}O_4)_2$ . Le mélange des réactifs est réalisé ‘à la main’ dans un cas et par addition lente à pH contrôlé dans l’autre cas.

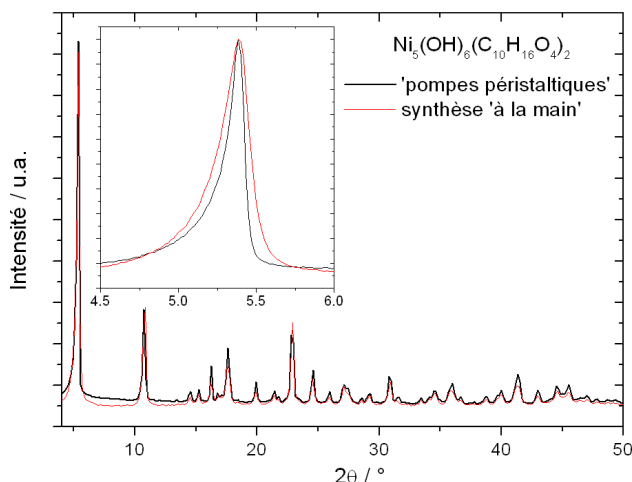


Figure 5.3. Diagrammes de diffraction des rayons X (laboratoire,  $\lambda_{Cu}$ ) pour deux préparations du composé  $Ni_5(OH)_6(C_{10}H_{16}O_4)_2$  à ‘longue’ chaîne carbonée.

Pour l'ensemble des composés étudiés les conditions de synthèse utilisées sont les suivantes : *i)* l'acide alcanedioïque (3 mmol) réagit avec une base forte (NaOH) dans 15 mL d'eau jusqu'à obtenir une solution parfaitement limpide dont le pH est ajusté à 7,7 ; *ii)* une solution de soude (0,1 M) et une solution du cation métallique (2 mmol) sont lentement ajoutées par l'intermédiaire des pompes péristaltiques et de manière à maintenir le pH de départ ; *iii)* une fois l'addition de la solution de cations terminée, la suspension obtenue est maintenue sous agitation pendant 15 minutes de manière à assurer la stabilité du pH avant la mise en bombe. L'étape de chauffage en réacteur hydrothermal se fait ensuite pendant 3 jours à 150°C et le produit est récupéré par centrifugation et lavé plusieurs fois avec un mélange eau – éthanol (1:1). Nous avons pu remarquer, pour les composés au cobalt comme pour ceux au nickel, qu'une valeur de pH constamment maintenue entre 7,7 et 7,8 permet la formation des phases voulues en évitant celle des hydroxydes  $Ni(OH)_2$  et  $Co(OH)_2$ .

Les composés suivants ont été préparés et étudiés au cours de cette thèse :

- pour la série au  $Ni(II)$ , les composés avec  $n = 10$  et  $12$  ont été préparés. La structure pour  $n = 10$  a été établie par diffraction des rayons X sur poudre. Seuls les paramètres de maille sont présentés pour  $n = 12$  (résolution structurale en cours).
- pour la série au  $Co(II)$ , les composés avec  $n = 4$  et  $6$  ont été préparés ; pour  $n = 4$  la structure a été établie sur monocristal et confirme celles établies sur poudre ; pour  $n = 6$  une première approche de sa résolution structurale sur poudre est présentée.

### 5.1.4 Résolution structurale

Le composé  $Co_5(OH)_6(C_4H_4O_4)_2$  impliquant le dicarboxylate le plus court (succinate) a été obtenu sous forme de monocristaux. Des données de diffraction des rayons X ont donc été collectées à partir d'un monocristal. La radiation de la microsource au molybdène a été utilisée. Les données permettent de positionner tous les atomes de Co, C et O par les méthodes directes. Toutes ces positions atomiques ont été affinées en incluant des facteurs d'agitation thermique anisotropes. Les atomes d'hydrogène ont été placés géométriquement grâce à la routine 'HFIX' lors de l'affinement de la structure.

Les autres structures ont été résolues selon la méthode résumée ci-après.

Un diagramme de diffraction des rayons X synchrotron a été enregistré en transmission avec un capillaire de diamètre interne 0,8 mm (lignes CRISTAL à SOLEIL ou MSX04SA au SLS). Parmi les réflexions de Bragg observées une vingtaine est sélectionnée et ce jeu de données

est ensuite utilisé pour l'indexation avec le programme X-Cell. Une décomposition de Le Bail en utilisant le logiciel Fullprof permet de confirmer et d'affiner la maille déterminée. La contribution de l'échantillon à la forme et à l'élargissement des raies Bragg a été traitée avec la fonction 'Thomson-Cox-Hasting' suite à l'évaluation de la contribution instrumentale par la mesure d'un standard de NAC ( $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ ). Le décalage de zéro et les paramètres de maille et de profil de raies sont affinés lors de cette première étape.

La 'résolution' de la structure consiste à établir 'à la main' un modèle de départ avec l'interface graphique du logiciel Materials Studio. Pour cela les positions atomiques des atomes métalliques et des atomes d'oxygène des groupements hydroxydes sont introduits à partir des valeurs connues pour un des autres composés de la même série (avec le même métal), et la molécule dicarboxylate est introduite comme un 'bloc rigide' de géométrie optimisée. L'orientation de la molécule est ajustée de manière à la positionner dans une orientation similaire à celle connue dans ces composés. Ce modèle de départ est ensuite affiné par la méthode Rietveld avec Fullprof. Lors de cet affinement, sont libérés : le facteur d'échelle, l'orientation préférentielle, les coordonnées des atomes métalliques en position générale et des atomes d'oxygène définissant les groupements hydroxyde et la position et les angles d'Euler de la molécule. Selon les cas, un facteur d'agitation thermique global ou un facteur d'agitation isotrope individuel pour chaque type d'atome est (sont) affiné(s).

#### 5.1.4.1 Résultats

Le Tableau 5.1 présente les paramètres cristallographiques de chacun des 8 composés dont la métrique est connue. Les paramètres des affinements pour les composés nouveaux sont donnés dans le Tableau 5.2. Les résultats structuraux présentés pour le composé ' $M=Co(II)$ ,  $n=6$ ' sont issus d'un affinement préliminaire qu'il faudra reprendre dans le futur. La maille du composé ' $M=Ni(II)$ ,  $n=12$ ' a été affinée à partir de données synchrotron (décomposition de Le Bail) et suggère la parenté structurale avec les autres composés de la série mais sa structure reste à établir. Les affinements des données de diffraction des rayons X (Rietveld ou décomposition de Le Bail) pour les trois nouveaux composés étudiés sur poudre sont présentés sur les Figures 5.4 à 5.6. Les Tableaux 5.3 à 5.5 donnent les coordonnées atomiques des 4 nouveaux composés. Les distances interatomiques  $M - O_i$  pour ces quatre composés sont données dans le Tableau 5.6.

Tableau 5.1. Paramètres cristallographiques des composés  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$ .

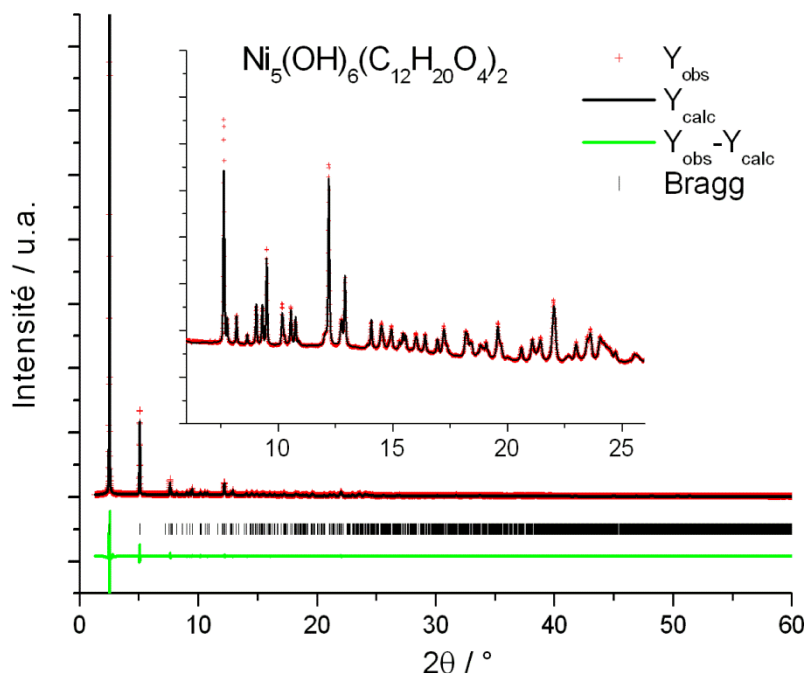
| <i>M(II)</i> | <i>n (C)</i> | M (g.mol <sup>-1</sup> ) | a (Å)      | b (Å)     | c (Å)     | α (°)     | β (°)     | γ (°)     | V (Å <sup>3</sup> ) | ρ (g.cm <sup>-3</sup> ) |
|--------------|--------------|--------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------|-------------------------|
| <i>Ni</i>    | <i>6</i>     | 685,09                   | 11,6528(3) | 6,8029(2) | 6,3611(1) | 73,522(1) | 99,687(2) | 96,151(1) | 457,69(2)           | 2,387                   |
| <i>Ni</i>    | <i>8</i>     | 741,20                   | 13,9349(1) | 6,7913(1) | 6,3548(2) | 73,631(2) | 95,143(1) | 91,852(1) | 574,69(3)           | 2,137                   |
| <i>Ni</i>    | <i>10</i>    | 788,21                   | 16,2626(2) | 6,8294(1) | 6,3496(1) | 105,97(1) | 91,62(1)  | 90,63(1)  | 677,59(2)           | 1,931                   |
| <i>Ni</i>    | <i>12</i>    | 846,02                   | 18,6481(5) | 6,8174(3) | 6,3343(3) | 74,06(1)  | 90,81(1)  | 92,71(1)  | 773,47(5)           | 1,815                   |
| <i>Co</i>    | <i>4</i>     | 626,83                   | 6,42020(1) | 7,0143(1) | 9,5360(2) | 77,79(1)  | 73,76(1)  | 73,18(1)  | 390,67(1)           | 2,664                   |
| <i>Co</i>    | <i>6</i>     | 678,92                   | 11,6663(2) | 6,9810(1) | 6,4078(2) | 73,09(1)  | 98,79(1)  | 97,10(1)  | 491,72(1)           | 2,293                   |
| <i>Co</i>    | <i>8</i>     | 741,05                   | 13,9806(1) | 6,9588(1) | 6,3967(1) | 73,05(,1) | 94,51(1)  | 92,19(1)  | 593,375(10)         | 2,074                   |

Tableau 5.2. Paramètres des affinements des nouvelles structures  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$ .

| $M(II)$                                        | $Ni$        | $Ni$        | $Co$      | $Co$       |
|------------------------------------------------|-------------|-------------|-----------|------------|
| $n (C)$                                        | 10          | 12          | 6         | 4          |
| $\lambda$ (Å)                                  | 0,77752     | 0,826875    | 0,799876  | 0,71073    |
| Mesure                                         | SOLEIL      | SLS         | SLS       | APEX II    |
| Gamme $2\theta$ (°)                            | 1,85 – 30,0 | 1,31-60,0   | 3,70-60,0 | 2,25-37,55 |
| Nombre de réflexions                           | 422         | 2878        | 1999      | 3961       |
| Nombre de paramètres dépendants de l'intensité | 16          | 0 (Le Bail) | 24        | 124        |

| FACTEURS DE CONFIANCE |         |          |                                                    |                    |        |
|-----------------------|---------|----------|----------------------------------------------------|--------------------|--------|
|                       |         |          |                                                    |                    |        |
| $M(II)$               | $Ni$    | $Ni$     | $Co$                                               | $M(II)$            | $Co$   |
| $n (C)$               | 10      | 12       | 6                                                  | $n (C)$            | 4      |
| $R_p$                 | 0,100   | 0,0432   | 0,105                                              | $R_{int}$          | 0,0203 |
| $(R_{wp})$            | (0,138) | (0,0735) | (0,153)                                            |                    |        |
| $R_{Bragg}$           | 0,0504  | -        | Affinement<br>préliminaire<br>(voir Figure<br>5.6) | $R_1 \forall I$    | 0,0199 |
|                       |         |          |                                                    | $(I > 2 \sigma_I)$ | 0,0184 |
| $R_F$                 | 0,0835  | -        |                                                    | $wR_2 \forall I$   | 0,0618 |
|                       |         |          |                                                    | $(I > 2 \sigma_I)$ | 0,0590 |

Figure 5.4. Décomposition de Le Bail des données SLS ( $\lambda = 0,826875$  Å) pour le composé  $Ni_5(OH)_6(C_{12}H_{20}O_4)_2$ .

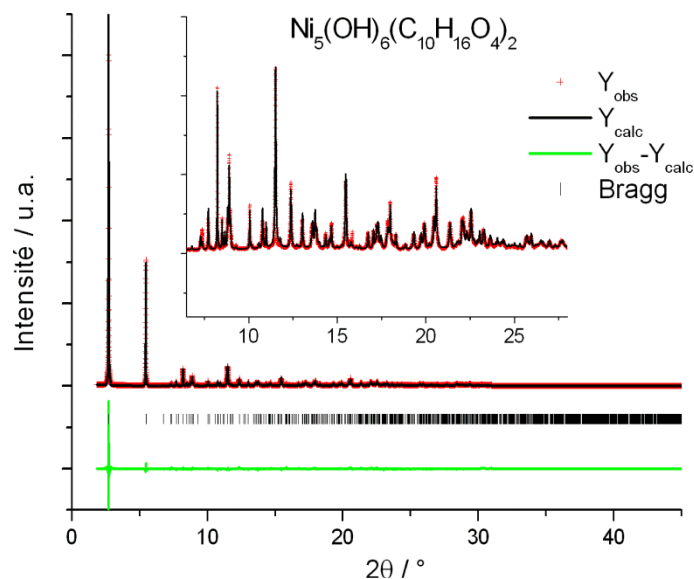


Figure 5.5. Affinement Rietveld des données SOLEIL ( $\lambda = 0,77752 \text{ \AA}$ ) pour le composé  $Ni_5(OH)_6(C_{10}H_{16}O_4)_2$ .

Tableau 5.3. Positions atomiques pour  $Ni_5(OH)_6(C_{10}H_{16}O_4)_2$  (données SOLEIL).

| Atome                    | x           | y           | z           | $B_{iso} (\text{\AA}^2)$ |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|
| Ni1                      | 0           | 0           | 0           | 0,9(3)                   |
| Ni2                      | 0,03439(35) | 0,8072(10)  | 0,3353(10)  | 3,0(2)                   |
| Ni3                      | 0,06050(33) | 0,61005(76) | 0,69203(80) | 2,6(2)                   |
| O1 (OH)                  | 0,001(1)    | -0,105(3)   | -0,360(3)   | -1,2(3)                  |
| O2 (OH)                  | -0,071(1)   | 0,240(2)    | -0,020(3)   | -1,2(-)                  |
| O3 (OH)                  | 0,056(1)    | 0,481(3)    | 0,351(3)    | -1,2(-)                  |
| O11 (COO <sup>-</sup> )  | 0,07862     | 0,36034     | -0,19511    | 2,1(2)                   |
| O12 (COO <sup>-</sup> )  | 0,10911     | 0,16880     | 0,03985     | 2,1(2)                   |
| O101 (COO <sup>-</sup> ) | 0,81805     | 0,30478     | 0,35204     | 2,1(2)                   |
| O102 (COO <sup>-</sup> ) | 0,85035     | 0,13738     | 0,59506     | 2,1(2)                   |
| C1                       | 0,13087     | 0,27588     | -0,08620    | 2,1(2)                   |
| C2                       | 0,22210     | 0,33230     | -0,09722    | 2,1(2)                   |
| C3                       | 0,27441     | 0,24225     | 0,05770     | 2,1(2)                   |
| C4                       | 0,36569     | 0,29854     | 0,04646     | 2,1(2)                   |
| C5                       | 0,41798     | 0,20855     | 0,20133     | 2,1(2)                   |
| C6                       | 0,50922     | 0,26492     | 0,19035     | 2,1(2)                   |
| C7                       | 0,56152     | 0,17492     | 0,34521     | 2,1(2)                   |
| C8                       | 0,65277     | 0,23128     | 0,33424     | 2,1(2)                   |
| C9                       | 0,70506     | 0,14129     | 0,48912     | 2,1(2)                   |
| C10                      | 0,79626     | 0,19762     | 0,47809     | 2,1(2)                   |



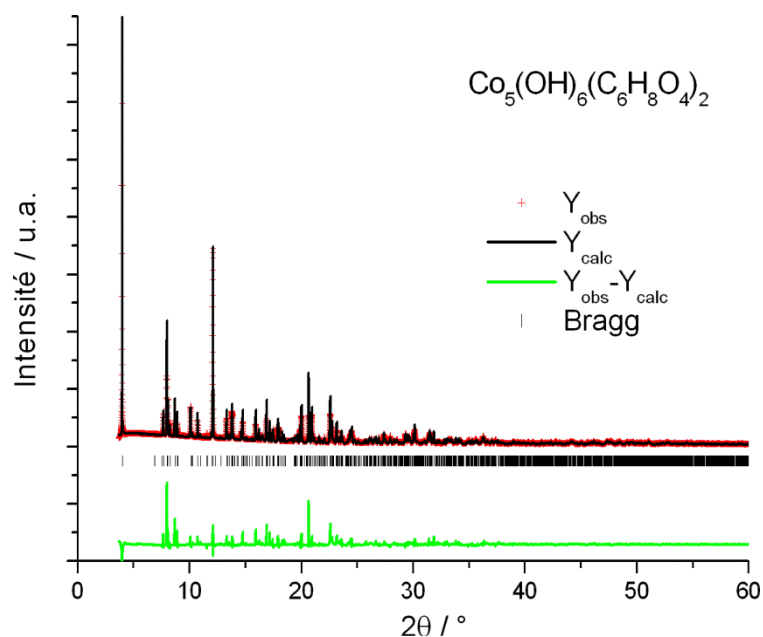


Figure 5.6. Affinement Rietveld préliminaire des données SLS ( $\lambda = 0,799876 \text{ \AA}$ ) pour le composé  $Co_5(OH)_6(C_6H_8O_4)_2$ .

Tableau 5.4. Positions atomiques pour  $Co_5(OH)_6(C_6H_8O_4)_2$  (données SLS).

| Atome                   | x         | y         | z         |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Co1                     | 0         | 0         | 0         |
| Co2                     | 0,9510(5) | 0,7917(7) | 0,6490(9) |
| Co3                     | 0,9093(4) | 0,5918(6) | 0,2924(7) |
| O1 (OH <sup>-</sup> )   | 0,999(2)  | 0,903(2)  | 0,326(2)  |
| O2 (OH <sup>-</sup> )   | 0,917(2)  | 0,774(2)  | 0,996(3)  |
| O3 (OH <sup>-</sup> )   | 0,915(2)  | 0,488(2)  | 0,643(2)  |
| O11 (COO <sup>-</sup> ) | 0,1282    | 0,6838    | -0,2592   |
| O12 (COO <sup>-</sup> ) | 0,16010   | 0,83404   | 0,01042   |
| O61 (COO <sup>-</sup> ) | 0,7365    | 0,66340   | 0,32470   |
| O62 (COO <sup>-</sup> ) | 0,7792    | 0,8389    | 0,5716    |
| C1                      | 0,1851    | 0,7405    | -0,1104   |
| C2                      | 0,3159    | 0,6871    | -0,0672   |
| C3                      | 0,3830    | 0,7664    | 0,1248    |
| C4                      | 0,5145    | 0,7362    | 0,2055    |
| C5                      | 0,5835    | 0,8267    | 0,3877    |
| C6                      | 0,7138    | 0,7706    | 0,4333    |

Tableau 5.5. Positions atomiques pour  $Co_5(OH)_6(C_4H_4O_4)_2$  (données APEX II).

| Atome                   | x            | y            | z            | $B_{iso} (\text{\AA}^2)$ |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------|
| Co1                     | 0.5          | 0.5          | 0.           | 0,820(4)                 |
| Co2                     | 0,14323(2)   | 0,28795(2)   | 0,06421(1)   | 0,807(4)                 |
| Co3                     | -0,22961(2)  | 0,08565(2)   | 0,11160(2)   | 0,879(4)                 |
| O1 (OH)                 | 0,15283(12)  | 0,60562(11)  | 0,01647(8)   | 0,939(9)                 |
| O2 (OH)                 | 0,44044(12)  | 0,23976(11)  | 0,12731(8)   | 0,963(9)                 |
| O3 (OH)                 | 0,11330(13)  | -0,00248(11) | 0,09529(8)   | 0,923(9)                 |
| O11 (COO <sup>-</sup> ) | 0,29662(14)  | 0,20971(12)  | -0,15342(9)  | 1,14(1)                  |
| O12 (COO <sup>-</sup> ) | 0,55878(15)  | 0,37894(14)  | -0,19927(9)  | 1,36(1)                  |
| O41 (COO <sup>-</sup> ) | -0,27251(15) | 0,14801(15)  | 0,31990(9)   | 1,51(1)                  |
| O42 (COO <sup>-</sup> ) | -0,01659(16) | 0,32513(15)  | 0,28163(9)   | 1,65(1)                  |
| C1                      | 0,46619(16)  | 0,27010(15)  | -0,23662(10) | 0,94(1)                  |
| C2                      | 0,55619(16)  | 0,20531(22)  | -0,38809(13) | 1,78(2)                  |
| C3                      | -0,23501(22) | 0,27123(23)  | 0,52383(12)  | 1,82(2)                  |
| C4                      | -0,17080(17) | 0,24638(16)  | 0,36202(11)  | 1,13(1)                  |

Tableau 5.6. Distances interatomiques dans  $M - O_i$  dans les nouveaux composés  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$ .

| M(II), n (C) | Ni, n = 10   | Co, n = 6 | Co, n = 4     |
|--------------|--------------|-----------|---------------|
| M1 – O12     | 2 × 2,0761   | 2 x 2,299 | 2 x 2,1378(8) |
| M1 – O1      | 2 × 2,206(2) | 2 x 2,003 | 2 x 2,1070(7) |
| M1 – O2      | 2 × 2,05(2)  | 2 x 1,90  | 2 x 2,0393(7) |
| M2 – O11     | 2,186(6)     | 2,154     | 2,1457(8)     |
| M2 – On2     | 1,923(6)     | 2,033     | 2,0745(8)     |
| M2 – O1      | 1,947(20)    | 2,125     | 2,1251(8)     |
| M2 – O1      | 2,09(3)      | 2,179     | 2,1933(8)     |
| M2 – O2      | 2,05(2)      | 2,285     | 2,0737(7)     |
| M2 – O3      | 2,28(2)      | 2,113     | 2,0528(8)     |
| M3 – O11     | 2,044(6)     | 1,980     | 2,1694(8)     |
| M3 – On1     | 2,101(5)     | 2,189     | 2,0505(8)     |
| M3 – O1      | 2,28(3)      | 2,353     | 2,1694(8)     |
| M3 – O2      | 2,059(18)    | 1,961     | 2,0602(7)     |
| M3 – O3      | 2,093(19)    | 2,146     | 2,0772(8)     |
| M3 – O3      | 1,986(19)    | 2,135     | 2,0497(8)     |

### 5.1.4.2 Commentaires

Les résultats présentés ci-dessous ainsi que ceux établis auparavant [1,2] montrent que le sous-réseau inorganique varie peu en fonction de la longueur du ligand dicarboxylate. Pour le nickel en particulier, nous disposons d'une série de composés dans laquelle l'espacement entre des plans magnétiques de structure bien définie est modulé entre environ 10 et 20 Å. La Figure 5.7 représente l'évolution de cet espacement à travers la variation du paramètre **a**.

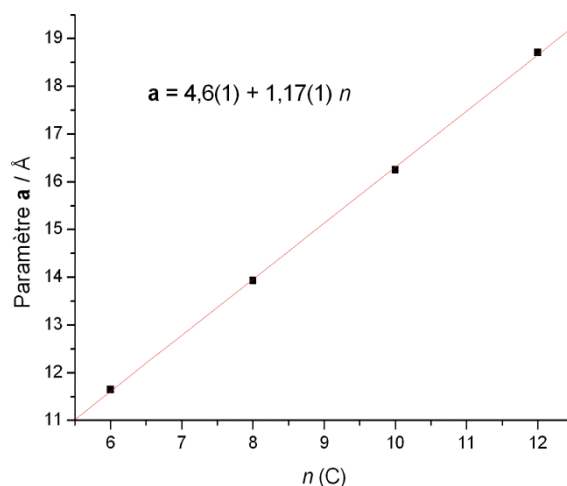


Figure 5.7. Evolution du paramètre de maille **a** dans la série de composés  $Ni_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  pour  $6 \leq n \leq 12$ .

L'existence du composé  $Co_5(OH)_6(C_4H_4O_4)_2$  mérite d'être soulignée car le système 'métal de transition 3d – succinate – OH<sup>-</sup> et/ou H<sub>2</sub>O' a été largement étudié par le passé [4-6], sans que ce dernier composé n'ait jamais été identifié. Le nombre et la diversité des composés appartenant à ce système constituent un des meilleurs exemples de la variabilité des architectures de solides hybrides obtenues à partir d'un même ligand organique [4-6].

## 5.1.5 Propriétés magnétiques des composés $Ni_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$

### 5.1.5.1 Résultats expérimentaux

Les quatre composés  $Ni_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  avec  $6 \leq n \leq 12$  ont été mesurés. Ils présentent des propriétés très similaires. La variation en température de la susceptibilité magnétique  $\chi_{dc}$  du composé  $n = 6$ , enregistrée sous un champ continu de 0,1 T, est représentée sur la Figure 5.8. L'ajustement à la loi de Curie-Weiss (c.f. chapitres précédents) y est représenté et conduit à une température paramagnétique  $\theta_P = -227(2)$  K, indiquant le caractère antiferromagnétique largement dominant des interactions magnétiques intraplanaires à haute

température. La constante de Curie  $C = 1,20(2) \text{ cm}^3 \cdot K \cdot Ni(II) \text{ mol}^{-1}$  conduit à un moment effectif de  $3,1 \mu_B$ , en accord avec la valeur attendue pour un ion libre  $Ni(II) S = 1$  ( $2,83 \mu_B$ ).

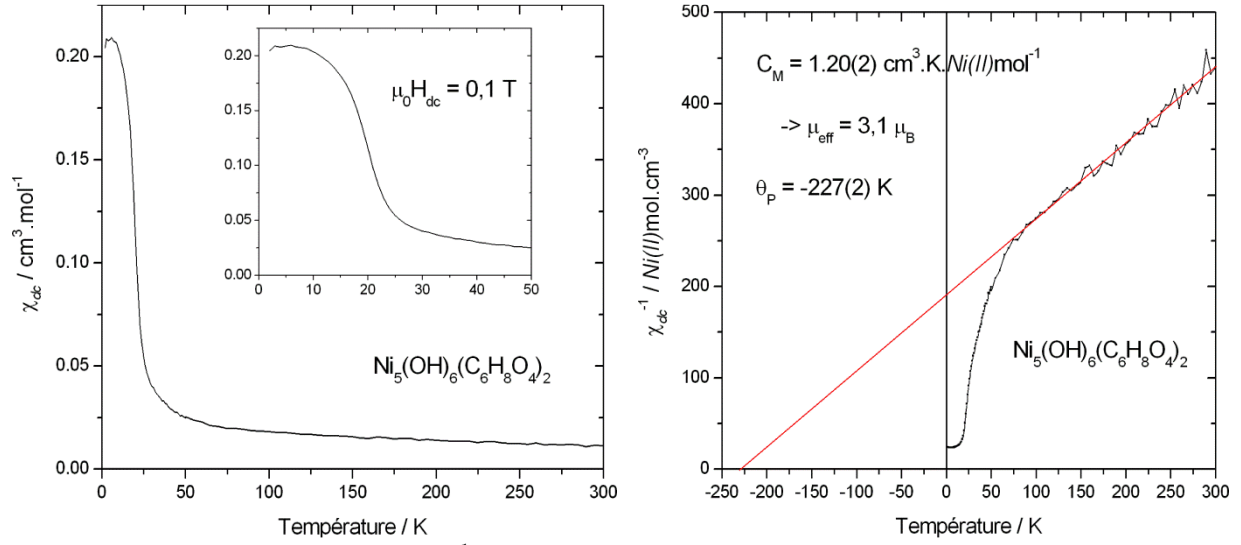


Figure 5.8. Courbes  $\chi_{dc}$  vs.  $T$  et  $\chi_{dc}^{-1}$  vs.  $T$  enregistrées sous un champ appliqué de 0,1 T pour le composé  $Ni_5(OH)_6(C_6H_8O_4)_2$ .

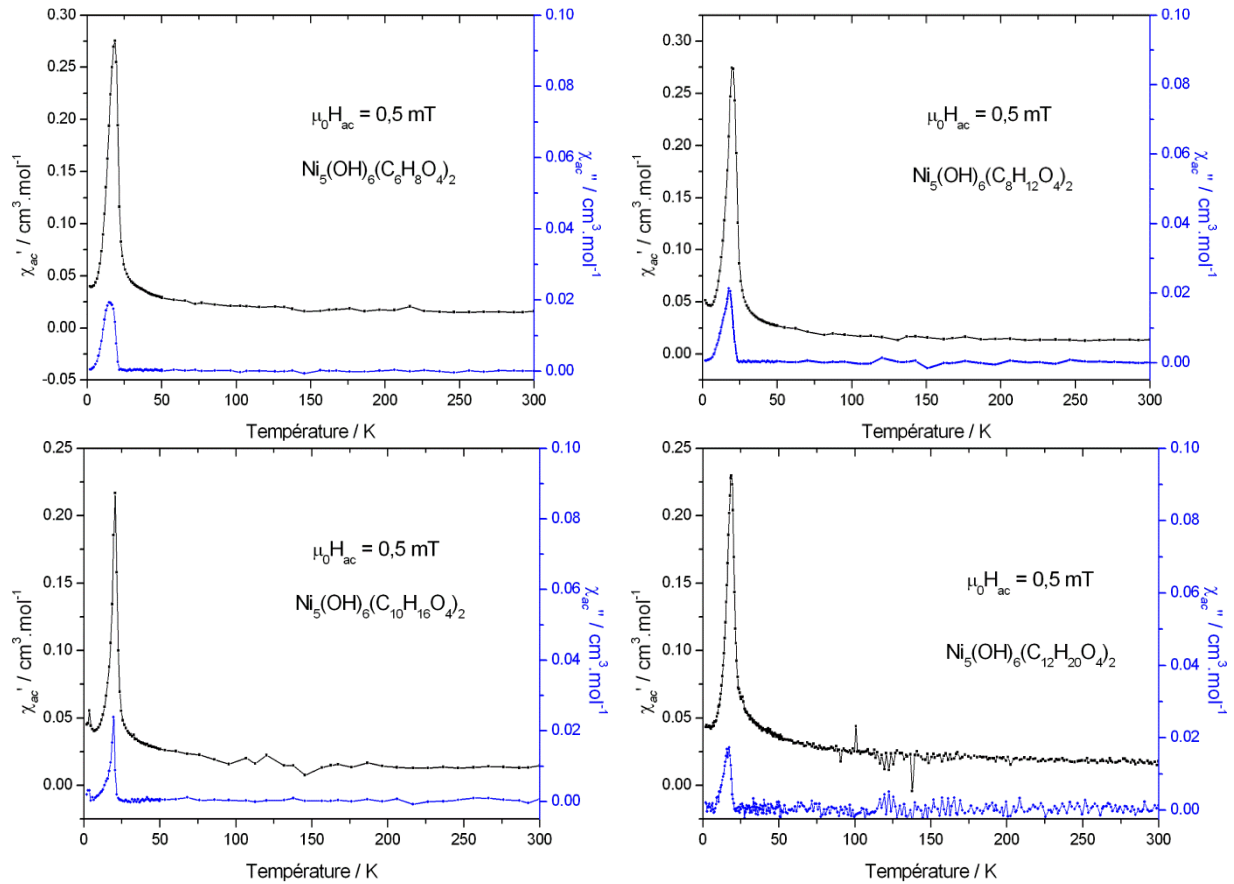


Figure 5.9. Susceptibilité alternative ( $\mu_0 H_{dc} = 0 \text{ T}$ ) pour les composés  $Ni_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  avec  $n = 6, 8, 10$  et  $12$ .

L'évolution thermique de la susceptibilité alternative est présentée pour chacun des quatre composés de la série au nickel sur la Figure 5.9. Tous présentent un maximum dans la partie réelle de leur susceptibilité alternative s'accompagnant d'un maximum dans la partie dissipative à une température légèrement inférieure. Les températures des maxima sont données dans le Tableau 5.7.

Tableau 5.7. Maxima des mesures de susceptibilité alternative des composés  $Ni_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$ .

| $n$ (C)                | 6    | 8    | 10   | 12   |
|------------------------|------|------|------|------|
| $T(\chi'_{\max})$ / K  | 18,3 | 20,2 | 20,6 | 18,8 |
| $T(\chi''_{\max})$ / K | 15,3 | 18,2 | 19,6 | 16,7 |

La Figure 5.10 présente les mesures d'aimantation isothermes (4 K) pour ces 4 composés.

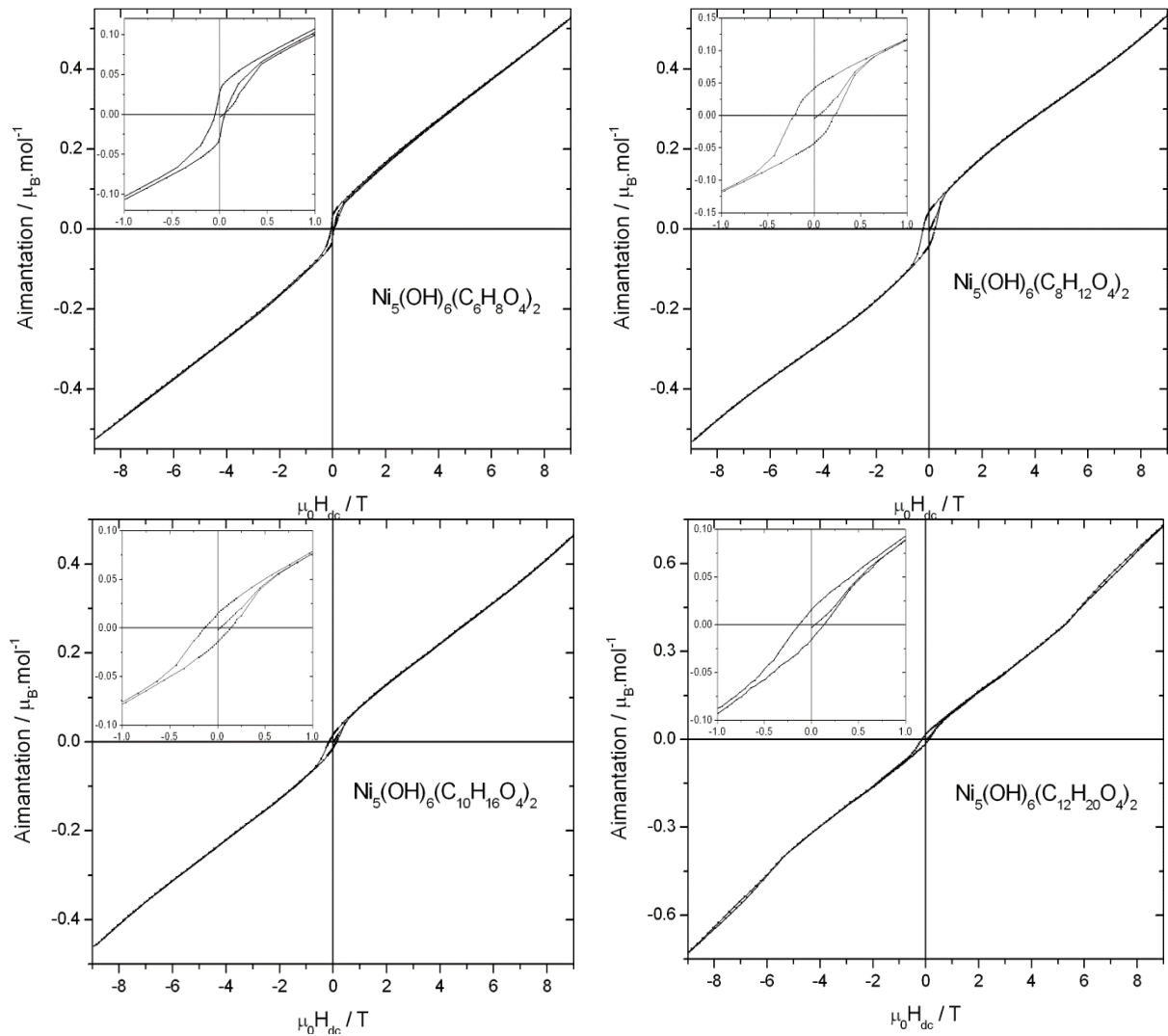


Figure 5.10. Cycles d'aimantation  $[-9 ; 9 \text{ T}]$  à  $T = 4 \text{ K}$  pour les composés  $Ni_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  avec  $n = 6, 8, 10$  et  $12$ .

Les mesures d'aimantation isothermes à une température inférieure à celles des transitions observées sont très similaires pour les quatre composés de la série. Le caractère antiferromagnétique dominant s'illustre par l'augmentation lente et linéaire observable pour des champs appliqués variant entre 0,5 et 9 T et par l'aimantation mesurée sous un champ de 9 T de l'ordre de  $0,5 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ , i.e. bien en dessous des  $10 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$  escomptés pour l'alignement ferromagnétique de cinq ions libres  $S = 1$ . L'évolution non linéaire de l'aimantation en champ faible corrobore l'existence de signaux dans la partie dissipative de la susceptibilité magnétique. Cette composante ferromagnétique donne lieu à l'ouverture d'un cycle d'hystérèse dont les valeurs de l'aimantation rémanente et du champ coercitif sont données dans le Tableau 5.8.

Tableau 5.8. Valeurs de l'aimantation rémanente ( $M_{\text{rem}}$ ) et du champ coercitif ( $H_c$ ) à  $T = 4$  K pour les composés  $Ni_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$ .

| $n$ (C)                                        | 6     | 8     | 10    | 12    |
|------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $M_{\text{rem}} / \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ | 0,028 | 0,043 | 0,015 | 0,016 |
| $H_c / \text{mT}$                              | 50    | 215   | 139   | 135   |

### 5.1.5.2 Discussion

Les quatre composés au nickel montrent que les propriétés magnétiques macroscopiques sont peu influencées par l'espace interplanaire pour des composés dans lesquels les plans magnétiques sont cristallographiquement très proches. Ils semblent tous s'ordonner en dessous d'une vingtaine de Kelvin et leur comportement macroscopique suggère un arrangement antiferromagnétique canté générant une faible composante ferromagnétique. Ce constat expérimental est en parfait accord avec le modèle de Drillon et Panissod décrivant le rôle essentiel des interactions dipolaires dans la mise en ordre magnétique 3D entre des couches 2D ferromagnétiques [7]. Ce modèle montre que la température de mise en ordre dépend peu de la distance interplanaire mais est proche de la température pour laquelle la longueur de corrélation magnétique intraplanaire diverge. Le comportement magnétique des composés  $Ni_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  peut être envisagé comme suit : *i*) le sous-réseau inorganique 2D se caractérise par des interactions antiferromagnétiques prédominantes, à mesure que la température diminue ces interactions deviennent de plus en plus efficaces et un léger écart à l'arrangement antiferromagnétique idéal provoque l'existence d'une faible composante ferromagnétique dans les plans magnétiques ; *ii*) la divergence de la longueur de corrélation

magnétique 2D  $\xi$  est responsable de la formation de blocs corrélés possédant une résultante ferromagnétique ; *iii*) la mise en ordre 3D entre ces couches magnétiques 2D non compensées prend place à une température proche de celle à laquelle  $\xi$  diverge et est donc peu influencée par l'espacement entre les plans magnétiques, en raison du caractère 'longue portée' des interactions dipolaires (c.f. §I.4.1.2).

Des études assez similaires ont déjà été réalisées pour des systèmes composés de couches magnétiques et d'espaces organiques de longueur variable [8-12]. Ces études portent sur des sels d'hydroxyde lamellaires [8,11,12] et sur des savons métalliques [9,10]. Ces derniers [9,10] peuvent également être vus comme des solides hybrides de type 'metal-organic framework'. Une étude récente porte sur l'intercalation entre des couches d'hydroxydes lamellaires de peptides dont la longueur de chaîne est variable [13]. Les composés  $Ni_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  possèdent l'avantage d'avoir une cristallographie bien définie et ouvertement peu variable lorsque  $n$  varie de 6 à 10 (la structure du composé  $n = 12$  est en cours de résolution).

## 5.2 Solides hybrides $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$

Dans la partie 5.1 nous avons étudié un système magnétique dans lequel le sous-réseau magnétique 2D est inchangé mais où la distance entre les plans varie d'un composé à l'autre. Dans cette seconde partie du chapitre 5 nous avons choisi un système à sous-réseau magnétique 2D dont l'espacement interplanar est invariable mais pour lequel nous étudierons l'effet de différents cations métalliques [ $Mn(II)$ ,  $Fe(II)$  et  $Co(II)$ ] sur les propriétés magnétiques, ainsi que la formation de solution solides.

De nombreux échantillons ont été synthétisés dans ce système au cours de cette thèse (composés purs et solutions solides Fe-Co, Fe-Mn et Co-Mn). Une bonne partie de ces composés méritent d'être étudiés plus en détail ; dans ce manuscrit nous nous limiterons à présenter les résultats obtenus les plus aboutis.

### 5.2.1 Introduction

La structure des composés de formule générale  $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  a dans un premier temps été découverte pour  $M = Co(II)$  par Férey et ses collaborateurs [14]. Comme nous l'avons déjà noté plus haut, le système 'métal de transition 3d – succinate –  $H_2O$  et/ou  $OH^-$ ' est d'une grande diversité. Nous avons choisi d'étudier plus en détail une des architectures

connues dans ce système pour trois raisons principales : *i)* les composés  $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  sont facilement obtenus sous forme de monocristaux dont la taille varie de quelques dizaines à quelques centaines de  $\mu m$  selon le métal considéré, *ii)* une étude a montré la possibilité de synthétiser des solutions solides avec les cations  $Mn(II)$ ,  $Fe(II)$  et  $Co(II)$  [15], *iii)* le sous-réseau inorganique est original et est constitué de trois sites métalliques.

Des mesures magnétiques assez succinctes apparaissent dans la référence [14] pour le composé au  $Co(II)$  ainsi que dans la référence [15] pour les trois composés homométalliques ainsi que pour quelques solutions solides Fe/Mn et Co/Mn. Les auteurs ont conclu que les composés base  $Co(II)$  et  $Fe(II)$  sont ‘de type ferrimagnétique en dessous de 10 K environ’ et que le composé au  $Mn(II)$  ‘pourrait avoir des interactions antiferromagnétiques à basse température’. Notre étude par diffraction des neutrons, ainsi que les mesures magnétiques présentées, tenteront d’apporter d’avantage de précisions à ces premières indications.

### 5.2.2 Structure et topologie des composés $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$

La structure des composés  $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  (Figure 5.11) est formée d’un sous-réseau inorganique 2D d’octaèdres d’atomes d’oxygène centrés sur les cations métalliques et reliés ensembles par le partage de certaines de leurs arêtes (Figure 5.12). L’unité asymétrique est formée de trois atomes métalliques, d’un groupement hydroxyde et de deux molécules de succinate. Parmi ces deux molécules, une sert de pilier le long de **a** pour relier les sous-réseaux inorganiques 2D entre eux. L’autre qui n’est pas représentée sur la Figure 5.11 pont des ions métalliques appartenant à un même plan inorganique (b,c).

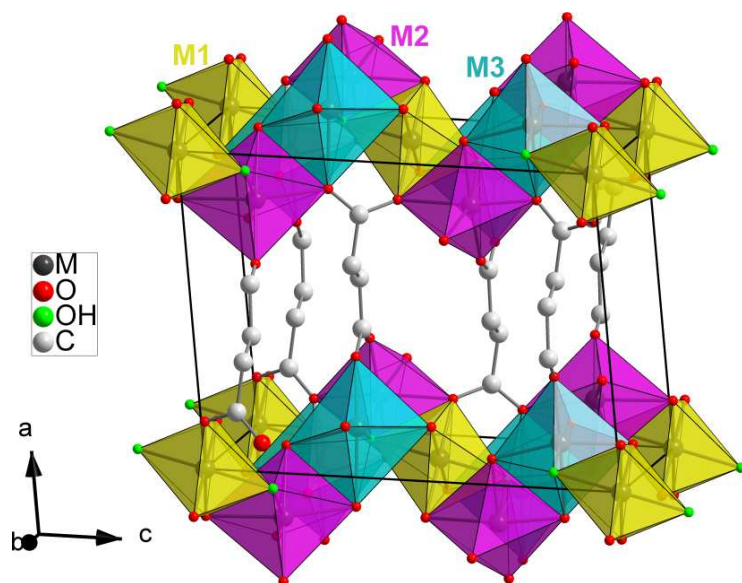


Figure 5.11. Vue générale de la structure des composés  $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  avec  $M = Mn(II)$ ,  $Fe(II)$  et  $Co(II)$ .

*Afin de clarifier ce dessin le dicarboxylate ‘intraplanaire’ n’y est pas représenté.*



Un des atomes métalliques est situé sur un centre d'inversion (site M1, position de Wyckoff 2a) et les deux autres sont en position générale (M2 et M3, position 4e). La géométrie des ligands autour des atomes métalliques M2 et M3 s'éloigne nettement de l'octaèdre parfait : il y a trois distances M – O assez courtes ( $\approx 2 \text{ \AA}$ ), deux distances M – O intermédiaires ( $\approx 2,15 \text{ \AA}$ ) et une distance M – O plus longue ( $\approx 2,3 \text{ \AA}$ ). Parmi ces atomes d'oxygène, cinq proviennent de cinq fonctions carboxylates distinctes et un seul est issu d'un groupement hydroxyde. L'octaèdre d'atomes d'oxygène autour du site M1 est quant à lui plus régulier (centre de symétrie) et formé de deux groupements hydroxyde et de quatre atomes d'oxygène de fonctions carboxylates distinctes. Les distances M1 – O sont toutes voisines de  $2,1 \text{ \AA}$ . Les distances métal – hydroxyde sont dans tous les cas plus courtes que les autres distances M – O. Les groupements hydroxyde relient les trois atomes métalliques ensemble ( $\mu_3\text{-OH}$ ).

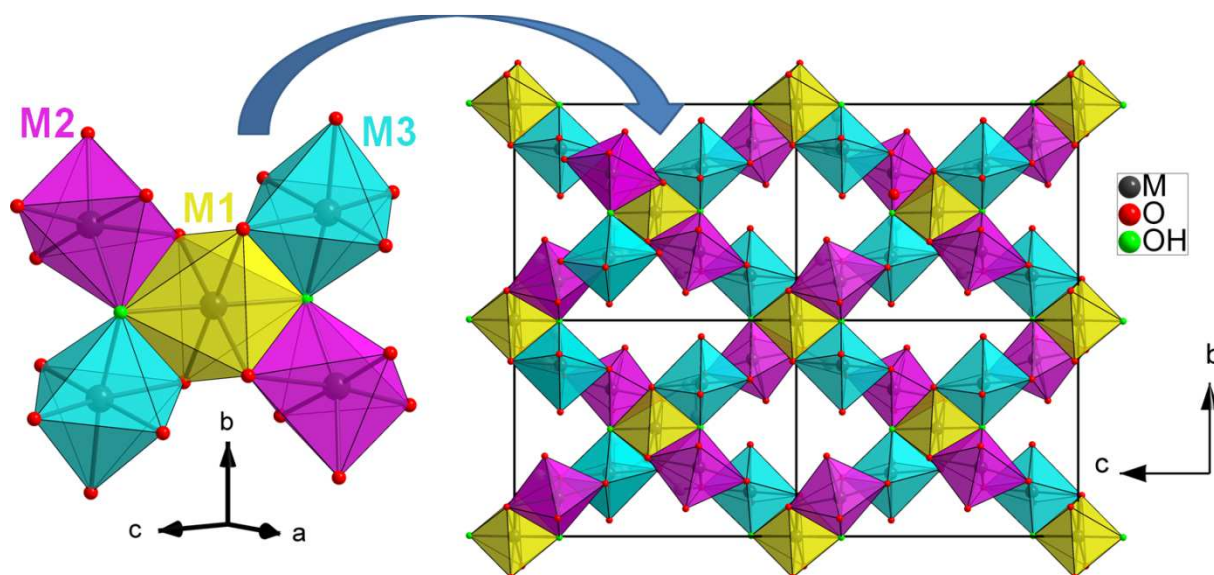


Figure 5.12. Vue du dessus du sous-réseau inorganique des composés  $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  : unité formulaire ' $(M_2O_6)_2(M_1O_6)(M_3O_6)_2$ ' (gauche) et plans inorganique (b,c) (droite).

On peut remarquer que, comme pour les composés  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$ , l'unité de base du sous-réseau inorganique est formée d'un métal en position spéciale partageant quatre de ses arêtes avec quatre atomes en position générale (2 M2 + 2 M3) pour former un pentamère en forme de croix (Figure 5.12). Les pentamères se connectent entre eux : les sites M2 et M3 de deux pentamères voisins partagent une arête.

La Figure 5.12 permet également de voir que, contrairement à la série de composés étudiés dans la partie 5.1, les quatre métaux en position générale ne sont pas liés au métal en position spéciale par les quatre arêtes de son plan basal. Ceci implique que, parmi les quatre atomes M2/M3 d'un pentamère, les chemins d'échange M2 – O – M3 n'existent que dans la

direction **b**. Cette particularité est mise en évidence sur la Figure 5.13 qui présente également la simplification topologique du sous-réseau inorganique 2D. Dans cette approche topologique binodale nous avons considéré chaque atome métallique comme un noeud et seul les chemins  $M - O - M$  ont été considérés comme des liens entre ces noeuds. L'atome métallique M1 est un noeud de symbole ponctuel  $3^2.10^2.11^2$  et les atomes métalliques M2 et M3 sont représentés par un seul et même noeud topologique de symbole ponctuel  $3.10^2$ . Le réseau 2D résultant peut donc être désigné par le symbole de Schläfli  $(3.10^2)_4(3^2.10^2.11^2)$ .

Ce réseau topologique 2D est formé de triangles connectés deux à deux par le partage d'un sommet. Des unités ainsi constituées de deux triangles représentent l'unité formulaire ' $(M_2O_6)_2(M_1O_6)(M_3O_6)_2$ ' (pentamère) et sont connectées entre elles par un lien représentant la connexion des atomes M2 et M3 (partage d'une arête). Notons que la topologie ainsi décrite peut être vue comme dérivant d'un réseau Kagomé : la suppression des liens séparant entre elles les unités formées de deux triangles conduit à cette topologie bien connue.

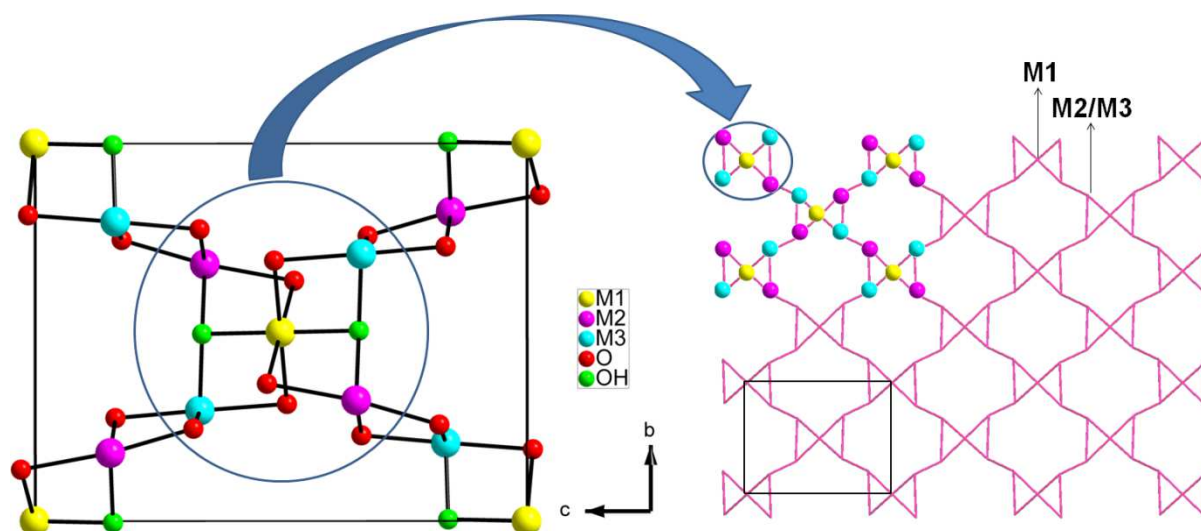


Figure 5.13. Atomes M et atomes d'oxygène du sous-réseau inorganique des composés  $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  (gauche) et sa représentation topologique de symbole  $(3.10^2)_4(3^2.10^2.11^2)$  (droite).

### 5.2.3 Synthèse des composés

L'ensemble des composés de formule générale  $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  a été synthétisé selon le protocole suivant : *i*) l'acide succinique (13,5 mmol ; 1,6 g) réagit avec une base forte (3,2 mmol ; 1,8 g ; KOH) dans 10 mL d'eau jusqu'à obtenir une solution parfaitement limpide à pH élevé ( $\approx 13$ ) ; *ii*) le ou les cation(s) métallique(s) sont directement ajoutés dans le milieu réactionnel en une seule fraction (8,2 mmol) ; *iii*) le pH est ajusté à 8,3 avec une solution molaire de potasse et la suspension obtenue est maintenue sous agitation pendant 15 minutes

de manière à s'assurer de la stabilité du pH avant la mise en bombe (5 jours à 150°C). Les produits sont obtenus sous forme de monocristaux de tailles assez importantes permettant une séparation aisée par quelques lavages avec un mélange eau – éthanol (1:1).

## 5.2.4 Le composé ferreux : mesures macroscopiques

### 5.2.4.1 Mesures magnétiques DC

Les Figures 5.14 et 5.15 présentent les mesures de susceptibilité isochamp réalisées sur un échantillon du composé ferreux. Le tracé de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température confirme ce qui avait été dit auparavant [15], à savoir que le régime paramagnétique ne suit pas une loi de Curie-Weiss (Figure 5.14). Un ajustement à une loi de ce type pour le régime linéaire pouvant être défini entre 200 et 300 K conduit à des constantes de Curie n'ayant aucun sens et à des températures de Weiss de -300 à -400 K. Notons que la valeur du produit  $\chi_{dc}T$  à température ambiante ( $5,77 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Fe(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$ , voir insert Figure 5.14) correspond à un moment effectif de  $6,79 \mu_B$ , ce qui est proche de la valeur attendue pour un ion libre  $Fe(II)$  avec  $L = 2$  et  $S = 2$  ( $6,71 \mu_B$ ). La spectrométrie Mössbauer (vide infra) met en évidence la présence d'une impureté de  $Fe(II)$  en très faible quantité. L'observation de l'échantillon en microscopie optique et la diffraction des rayons X ne permettent pas de desceller la présence d'impuretés.

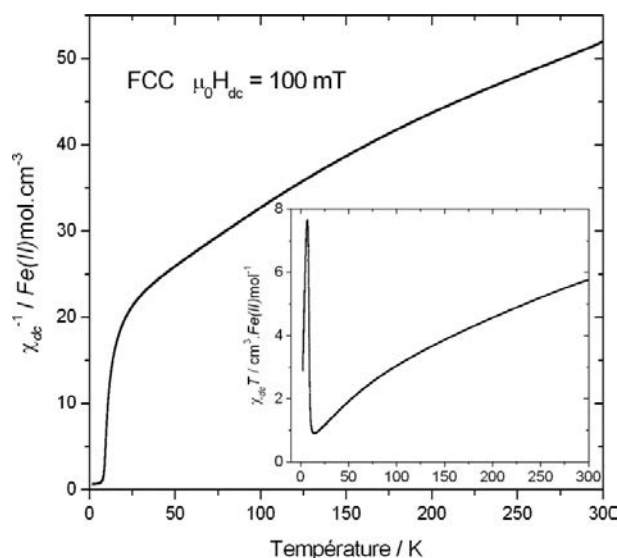


Figure 5.14.  $Fe_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ :  $\chi_{dc}^{-1}$  vs.  $T$  et  $\chi_{dc}T$  vs.  $T$  (insert).

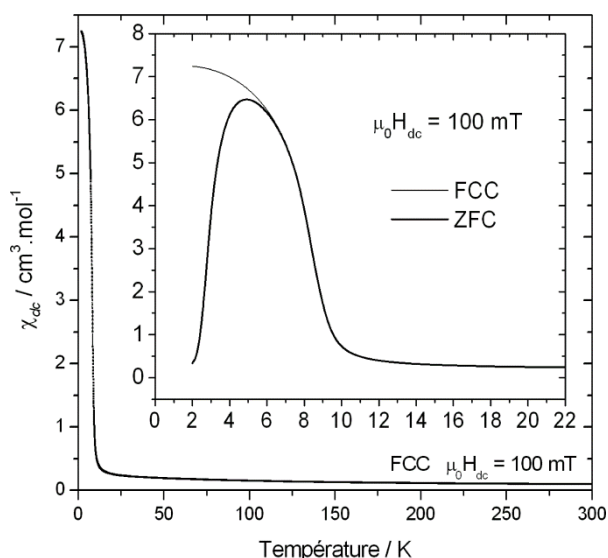


Figure 5.15.  $Fe_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ :  $\chi_{dc}$  vs.  $T$  enregistré en FCC et en ZFC.

La variation thermique de la susceptibilité à basse température (Figure 5.15) suggère l'existence d'une transition de l'état paramagnétique vers un état ordonné aimanté. En dessous de  $T = 7$  K, la courbe enregistrée selon une procédure ZFC se détache de celle enregistrée en FCC.

La Figure 5.16 présente un cycle d'aimantation enregistré dans la gamme de champ  $[-7 ; 7$  T] à  $T = 2$  K. Cette mesure montre l'ouverture d'un cycle, i.e. l'existence d'une aimantation rémanente et d'un champ coercitif, deux caractéristiques d'un système non compensé présentant une aimantation spontanée. En champ fort, l'aimantation augmente de façon linéaire et ne sature pas, ce qui exclue une mise en ordre ferromagnétique mais est compatible avec un arrangement ferrimagnétique ou antiferromagnétique canté. L'aimantation négative enregistrée au départ de la courbe de première aimantation est à attribuer au champ résiduel piégé dans la bobine supraconductrice [16,17]. Il serait intéressant de réaliser des mesures complémentaires afin de préciser l'origine de l'apparition d'aimantations négatives et de renversement de l'aimantation lors des mesures isochamp FCC et ZFC sous des champs appliqués positifs. Ces effets peuvent en effet être liés à des artefacts de mesure et/ou à une dépendance thermique différente de l'aimantation des trois sous-réseaux magnétiques (voir paragraphe 5.2.5).

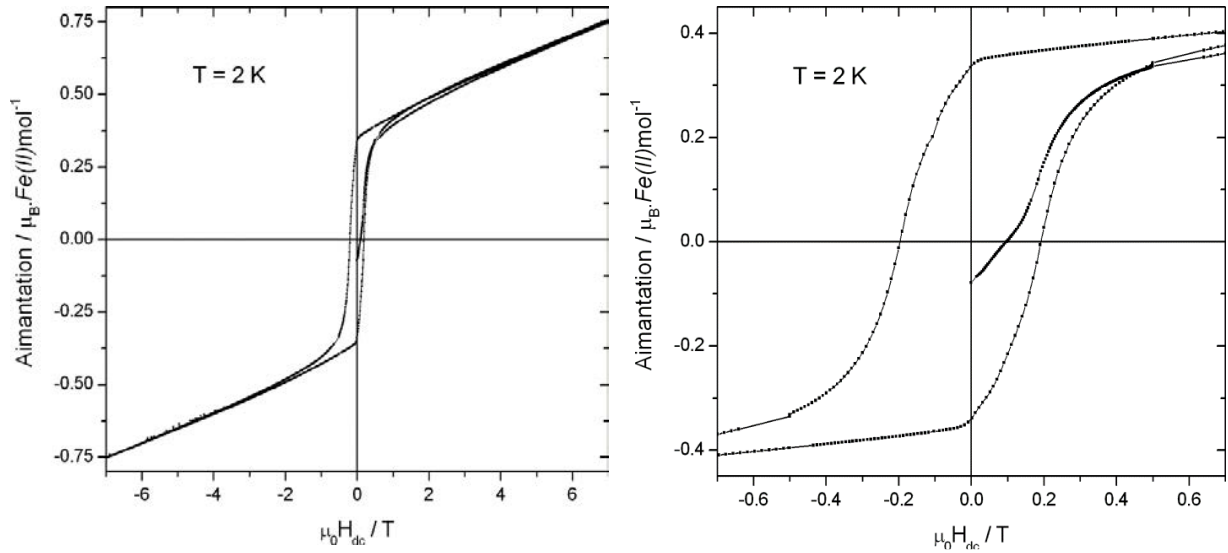


Figure 5.16. Cycle d'aimantation à 2 K pour le solide hybride  $Fe_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ .

### 5.2.4.2 Mesures magnétiques AC

Afin d'obtenir d'avantage d'informations sur la transition observée autour de 8 K nous avons réalisé des mesures de susceptibilité alternative  $\chi_{ac}$  à différentes fréquences  $f$ . Les parties réelle et imaginaire de  $\chi_{ac}$  sont présentées sur la Figure 5.17. Pour de faibles fréquences du champ alternatif (mesure 'à l'équilibre'), on distingue un pic dans la partie en phase à  $T = 8,9$  K, sans signal correspondant dans la partie dissipative, pouvant ainsi indiquer une transition de type antiferromagnétique. La position de ce premier signal ne dépend pas de la fréquence mais on observe son apparition dans la partie dissipative pour des fréquences supérieures à 2000 Hz environ. Quelques dixièmes de Kelvin plus bas, à  $T \approx 8,1$  K, un signal de forte amplitude est clairement visible dans les parties réelle et imaginaire. Ce signal présente un décalage positif en température à mesure que la fréquence du champ d'excitation augmente. Une analyse quantitative de ce décalage est donnée par le paramètre de Mydosh (c.f. chapitres 1 et 4) dont la valeur est égale à 0,13.

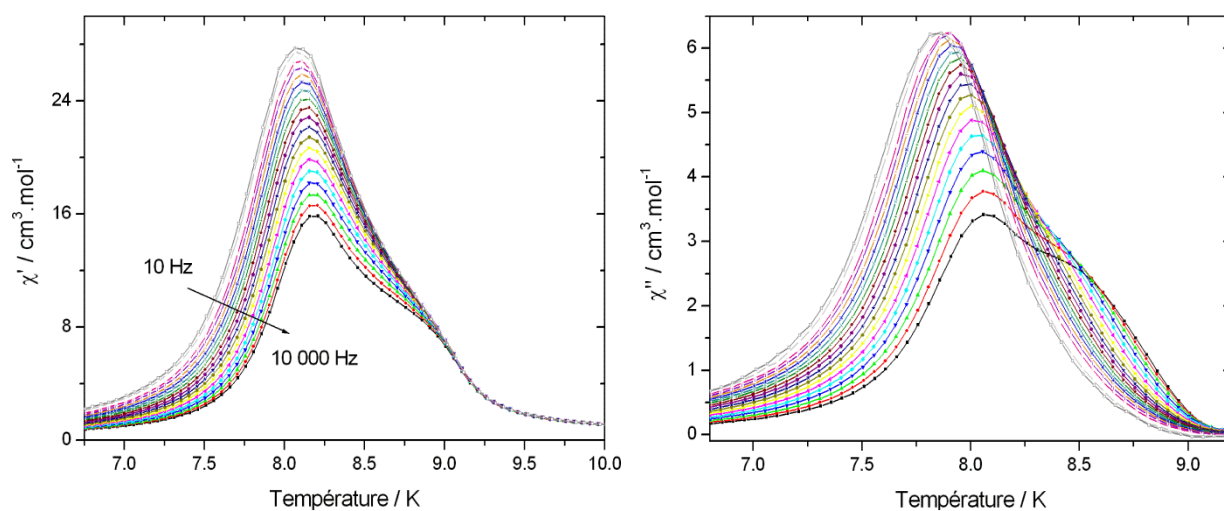


Figure 5.17. Parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative  $\chi_{ac}$  ( $\mu_0 H_{ac} = 0,5$  mT).

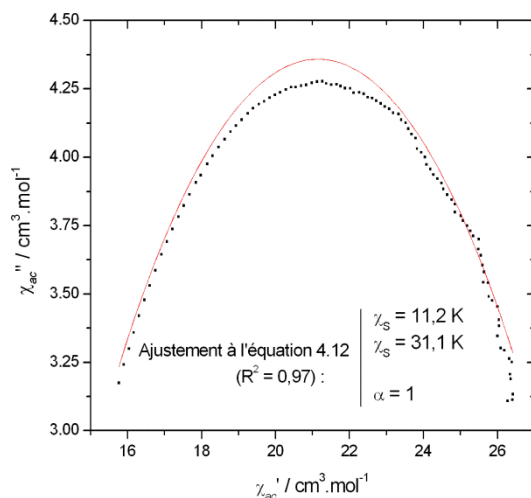


Figure 5.18. Tracé de Cole-Cole à  $T = 8,2$  K et tentative d'ajustement au modèle de Debye généralisé (c.f. chapitre 4).

Une analyse plus complète de ces phénomènes dynamiques reste à faire. L'ajustement à une loi d'Arrhénius (c. f. chapitre 4) conduit à des valeurs n'ayant pas sens. Une tentative d'analyse de type 'dynamic scaling' [18], généralement admise pour les transitions de type verre de spin [19], s'est également avérée infructueuse. Le tracé de Cole-Cole à  $T = 8,2$  K est présenté sur la Figure 5.18. Les points expérimentaux donnent un tracé assez symétrique mais dont la forme s'éloigne significativement du demi-cercle parfait attendu pour un temps de relaxation unique. Son ajustement au modèle de Debye généralisé est assez mauvais et conduit à une distribution de temps de relaxation infinie ( $\alpha = 1$  ; c.f. équation 4.12).

### 5.2.4.3 Relaxation de l'aimantation

Les phénomènes dynamiques observés en susceptibilité alternative se traduisent par une relaxation de l'aimantation rémanente. La Figure 5.19 présente l'évolution en temps de l'aimantation rémanente après une 'saturation' sous un champ de 100 mT. Ces mesures permettent de sonder la relaxation à des températures plus basses qu'en susceptibilité alternative. La relaxation en fonction du temps ne suit pas une fonction exponentielle décroissante simple. Le système apparaît quasiment gelé à 1,8 K : à cette température l'aimantation est réduite d'environ 0,7 % après 700 secondes. Ces mesures rapides mériteront d'être reprises avec des temps d'acquisition plus longs.

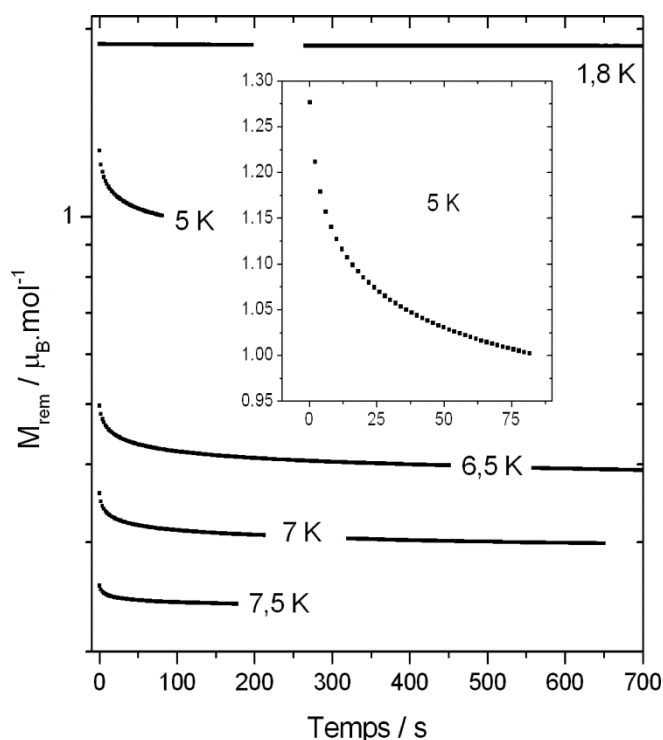


Figure 5.19. Evolution en temps de l'aimantation rémanente pour différentes températures après l'application d'un champ de 100 mT pendant une durée permettant d'atteindre une valeur d'aimantation stabilisée ('équilibre').



#### 5.2.4.4 Chaleur spécifique

Une mesure de chaleur spécifique a été réalisée sur un échantillon pastillé de 7 mg, à nouveau dans le but de mieux comprendre la transition observée à basse température (Figure 5.2). Le pic  $\lambda$  observable en champ nul s'étale et se décale vers les hautes températures à mesure que le champ appliqué est augmenté. Ce comportement en champ appliqué suggère une transition du second ordre vers un état aimanté. La température de transition peut être estimée par la position du point d'inflexion du pic  $\lambda$  mesuré en champ nul. La valeur ainsi obtenue (8,9 K) est en parfait accord avec la position du premier signal observé en susceptibilité alternative.

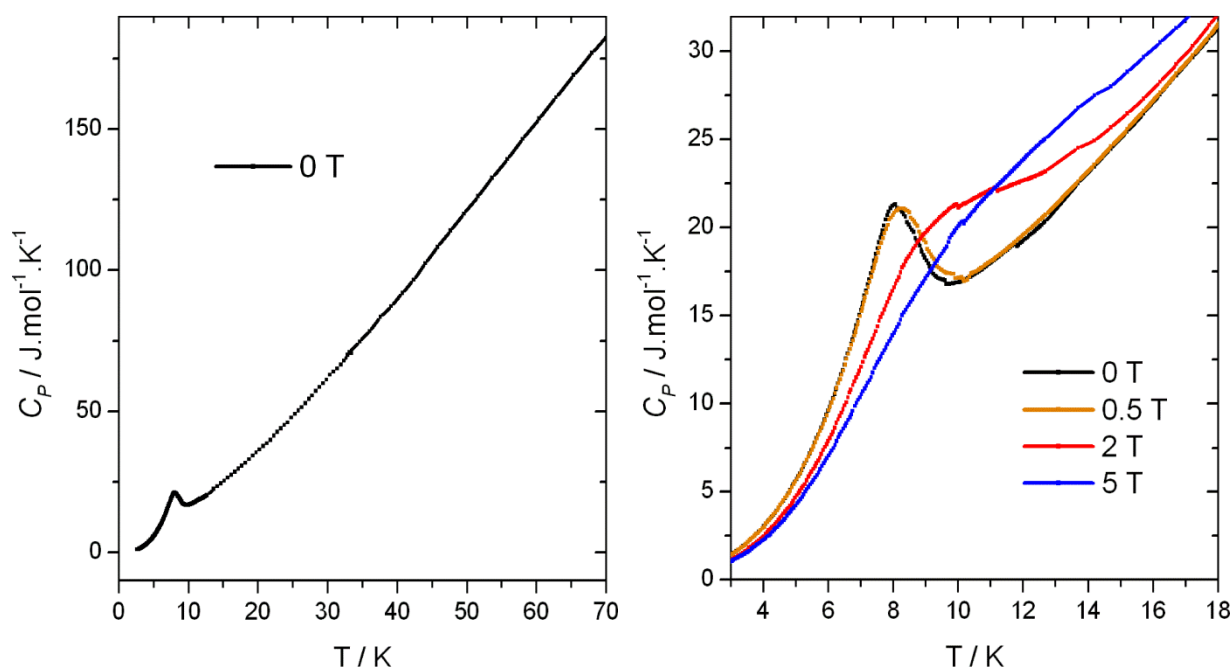


Figure 5.20. Evolution thermique de la chaleur spécifique du solide hybride  $Fe_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ .

### 5.2.5 Etude du composé ferreux par diffraction des neutrons

#### 5.2.5.1 Domaine paramagnétique

La Figure 5.21 présente l'affinement Rietveld d'un diagramme de diffraction des neutrons enregistré dans le domaine paramagnétique pour le composé ferreux. Les paramètres cristallographiques et les paramètres de confiance liés à cet affinement sont présentés dans le Tableau 5.9. Les atomes d'hydrogène sont positionnés géométriquement et l'affinement final est de très bonne qualité.

Tableau 5.9. Affinements Rietveld des données dans le domaine paramagnétique (D1B,  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ).

| Composé                                              | $Fe_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ |
|------------------------------------------------------|---------------------------|
| Gamme $2\theta$ ( $^\circ$ )                         | 3 – 88                    |
| <b>PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES</b>                |                           |
| a ( $\text{\AA}$ )                                   | 9,470(2)                  |
| b ( $\text{\AA}$ )                                   | 9,430(2)                  |
| c ( $\text{\AA}$ )                                   | 12,444(2)                 |
| $\beta$ ( $^\circ$ )                                 | 96,66(2)                  |
| V ( $\text{\AA}^3$ )                                 | 1103,8(1)                 |
| <b>FACTEUR STATISTIQUES</b>                          |                           |
| Paramètres affinés<br>(dépendants de<br>l'intensité) | 12<br>(3)                 |
| $R_p/R_{wp}$                                         | 0,153/0,108               |
| $R_{Bragg}/R_F$                                      | 0,103/0,949               |

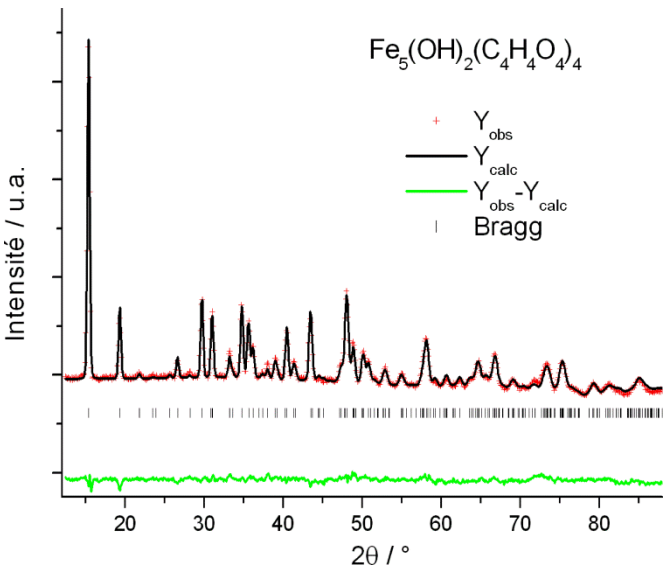


Figure 5.21.  $Fe_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  : affinement Rietveld (neutrons) dans le domaine paramagnétique (20 K).

5.2.5.2 Domaine magnétique

Un diagramme enregistré dans le domaine ordonné, à  $T = 1,7 \text{ K}$ , permet d’observer des contributions magnétiques apparaissant uniquement aux positions de Bragg nucléaires. Ces contributions magnétiques à la diffraction des neutrons sont donc aisément indexées dans la maille chimique ( $\mathbf{k} = \vec{0}$ ). Les intensités les plus fortes de ces raies magnétiques sont observées aux positions nucléaires suivantes :  $100$ ,  $011$ ,  $110$ ,  $-111$  et  $012$  (voir Figure 5.22).

5.2.5.3 Analyse représentationnelle

On a  $G = P 2_1/c$  ; les représentations irréductibles du groupe  $G_k$  laissant invariant le vecteur de propagation  $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$  sont celles du groupe  $G$ . Rappelons :

i) les opérateurs de symétrie  $g_i$  du groupe  $G_k$  (i.e. les générateurs de  $G$  lorsque  $\mathbf{k} = \vec{0}$ ) :

| $g_i$ : identité                     | $x$ | $y$    | $z$    |
|--------------------------------------|-----|--------|--------|
| $g_2$ : axe $2_1$ (0, y, 1/4)        | -x  | y+1/2  | -z+1/2 |
| $g_3$ : centre d’inversion (0, 0, 0) | -x  | -y     | -z     |
| $g_4$ : miroir c (x, 1/4, z)         | x   | -y-1/2 | z-1/2  |



ii) l'effet de ces 4 opérateurs sur les positions de Wyckoff  $4e$  des atomes magnétiques M2 et M3 ainsi que leur effet sur les composantes de l'aimantation de ces atomes s'écrivent (par exemple pour M2) :

| $g_1$ | M2_1 | M2_2 | M2_3 | M2_4 | $g_1$ | $m_x$  | $m_y$  | $m_z$  |
|-------|------|------|------|------|-------|--------|--------|--------|
| $g_2$ | M2_2 | M2_1 | M2_4 | M2_3 | $g_2$ | $-m_x$ | $m_y$  | $-m_z$ |
| $g_3$ | M2_3 | M2_4 | M2_1 | M2_2 | $g_3$ | $-m_x$ | $-m_y$ | $-m_z$ |
| $g_4$ | M2_4 | M2_3 | M2_2 | M2_1 | $g_4$ | $-m_x$ | $m_y$  | $-m_z$ |

Pour les atomes magnétiques M1 en position spéciale  $2a$  seuls  $g_1$  et  $g_2$  subsistent.

iii) la réduction des représentations magnétiques en sommes de représentations irréductibles pour les deux positions de Wyckoff considérées sont  $\Gamma_{4e} = 3 \tau_1 \oplus 3 \tau_2 \oplus 3 \tau_3 \oplus 3 \tau_4$  et  $\Gamma_{2a} = 3 \tau_1 \oplus 3 \tau_3$ . L'interprétation de ces résultats en terme de vecteurs de base  $\psi_i$  associés aux représentations irréductibles  $\tau_i$  est donnée ci-dessous (BasIreps) :

| $\Gamma_{4e}$ | $\tau_1$ |       |       | $\tau_2$ |       |       | $\tau_3$ |       |       | $\tau_4$ |       |       |
|---------------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
|               | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ |
| M2/3_1        | +        | +     | +     | +        | +     | +     | +        | +     | +     | +        | +     | +     |
| M2/3_2        | -        | +     | -     | -        | +     | -     | +        | -     | +     | +        | -     | +     |
| M2/3_3        | +        | +     | +     | -        | -     | -     | +        | +     | +     | -        | -     | -     |
| M2/3_4        | -        | +     | -     | +        | -     | +     | +        | -     | +     | -        | +     | -     |

| $\Gamma_{2a}$ | $\tau_1$ |       |       | $\tau_3$ |       |       |
|---------------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
|               | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ |
| M1_1          | +        | +     | +     | +        | +     | +     |
| M1_2          | -        | +     | -     | +        | -     | +     |

#### 5.2.5.4 Structure magnétique

L'exploration des solutions autorisées par la théorie des groupes en utilisant l'affinement des coefficients de mélange  $C(\psi_i)$  des vecteurs de base  $\psi_i$  nous a amené à considérer le mode magnétique décrit par la représentation irréductible  $\tau_1$  pour les 3 atomes magnétiques, en accord avec la théorie de Landau. L'affinement de la structure magnétique est ensuite réalisé en définissant les vecteurs axiaux 'moment magnétique' par leurs coordonnées sphériques (classe de Laue  $1\ 1\ 2/m$ , c.f. §I.4.5), avec les contraintes suivantes liées à  $\tau_1$  : i) si M1\_1 est

décrit par  $(R, \varphi, \theta)$  alors on impose  $(R, \varphi+180, \theta)$  à M1\_2 ; *ii*) si M2\_1 est décrit par  $(R, \varphi, \theta)$  alors on impose  $(R, \varphi, \theta)$  à M2\_2 et  $(R, \varphi+180, \theta)$  à M2\_3 et M2\_4. Cet affinement donne un ajustement satisfaisant des données expérimentales (Figure 5.22). Les paramètres magnétiques (moments et angles sphériques) sont donnés dans le Tableau 5.10. Le Tableau 5.11 donne les composantes de l'aimantation selon les trois axes pour chaque moment.

Tableau 5.10. Affinement Rietveld des données magnétiques (D1B,  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ).

| Composé                                      | Fe <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> |         |        |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------|
| Gamme 2θ (°)                                 | 0 – 50                                                                                         |         |        |
| PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES               |                                                                                                |         |        |
|                                              | M1                                                                                             | M2      | M3     |
| R  (μB)                                      | 4,0(4)                                                                                         | 3,7(4)  | 3,1(4) |
| φ (°)                                        | 73(28)                                                                                         | 111(16) | 66(22) |
| θ (°)                                        | 26(9)                                                                                          | 53(4)   | 43(7)  |
| FACTEUR STATISTIQUES                         |                                                                                                |         |        |
| Paramètres affinis dépendants de l'intensité | 9                                                                                              |         |        |
| R <sub>magn</sub>                            | 0,174                                                                                          |         |        |

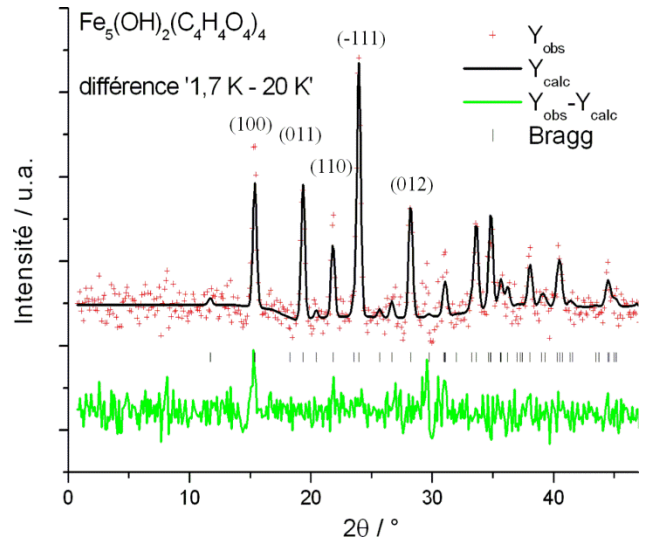


Figure 5.22.  $Fe_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  : affinement Rietveld de la diffusion magnétique des neutrons.

Tableau 5.11. Résultats de l'affinement de la diffusion magnétique à 1,7 K.

|      | $m_x$   | $m_y$  | $m_z$   |      | $m_x$   | $m_y$   | $m_z$   |      | $m_x$   | $m_y$  | $m_z$   |
|------|---------|--------|---------|------|---------|---------|---------|------|---------|--------|---------|
| M1_1 | 0,7(7)  | 3,5(3) | 1,7(7)  | M2_1 | 1,5(6)  | -2,3(2) | 2,8(5)  | M3_1 | -1,1(5) | 2,3(3) | -1,9(6) |
| M1_2 | -0,7(7) | 3,5(3) | -1,7(7) | M2_2 | 1,5(6)  | -2,3(2) | 2,8(5)  | M3_2 | -1,1(5) | 2,3(3) | -1,9(6) |
|      |         |        |         | M2_3 | -1,5(6) | -2,3(2) | -2,8(5) | M3_3 | 1,1(5)  | 2,3(3) | 1,9(6)  |
|      |         |        |         | M2_4 | -1,5(6) | -2,3(2) | -2,8(5) | M3_4 | 1,1(5)  | 2,3(3) | 1,9(6)  |

Les contributions ferromagnétiques sont dirigées le long de l'axe **b** (c.f.  $\tau_1$ ). On remarque que, en considérant cette composante, les sous-réseaux M2 et M3 se compensent puisqu'ils sont couplés de façon antiparallèle et que leurs composantes  $m_y$  sont égales. La contribution ferromagnétique pour le composé est donc liée au sous-réseau M1 dont la composante le long de l'axe **b** vaut environ  $3,5 \mu_B$ . Compte tenu de la multiplicité de la position M1, cette valeur correspond à  $3,5/5 \approx 0,7 \mu_B/Fe(II)$ .

La structure magnétique correspondant à l'affinement est représentée sur la Figure 5.23.

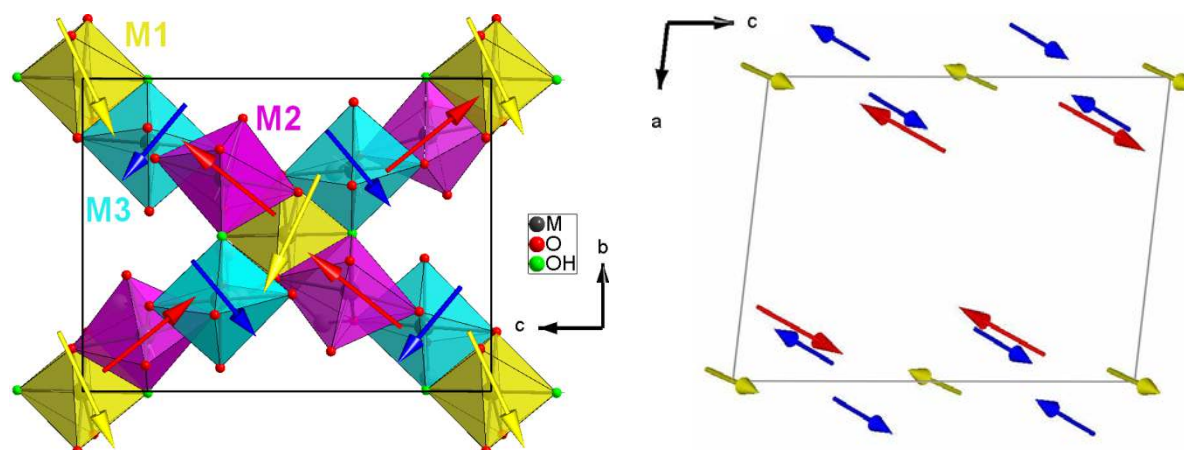


Figure 5.23. Structure magnétique de  $Fe_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  : projection le long de l'axe **a** superposée au sous-réseau inorganique 2D (gauche) et projection le long de l'axe **b**. Les repères correspondent à la maille cristallographique (classe de Laue  $1\ 2/m\ 1$ ).

#### 5.2.5.5 Discussion

La Figure 5.24 présente une projection de la structure magnétique superposée au réseau topologique que nous avons défini plus haut.

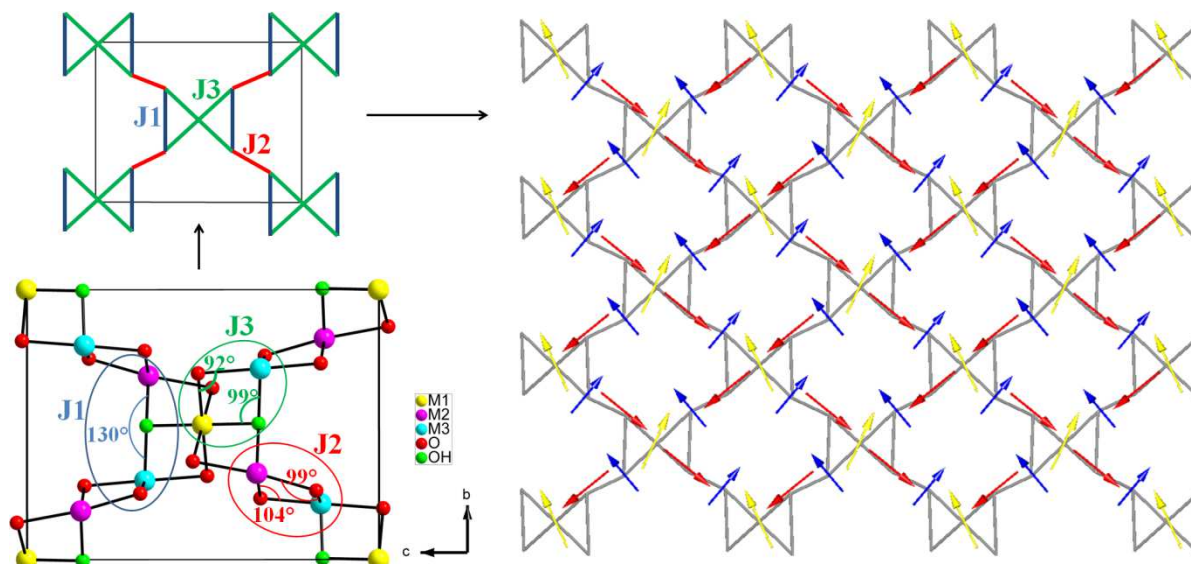


Figure 5.24. Chemins d'échange dans le sous-réseau inorganique des composés  $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  (gauche) et structure magnétique du composé ferreux (droite).

La Figure 5.24 présente également les trois chemins d'interaction (super-échange à travers des liaisons  $M - O - M$ ) à partir desquels le magnétisme du sous-réseau 2D peut être simplifié :

- le chemin J1 définit le couplage M2 – M3 à l'intérieur d'un pentamère ; l'angle M2 – O – M3 est de  $130^\circ$  (partage d'un sommet entre les deux octaèdres),
- le chemin J2 définit le couplage M2 – M3 inter-pentamères ; les angles M2 – O – M3 valent  $99^\circ$  et  $104^\circ$  (partage d'une arête entre les deux octaèdres),
- le chemin J3 définit le couplage inter-pentamère entre M1 et M2 ou M3 ; les angles M1 – O – M2/3 valent  $99^\circ$  et  $92^\circ$  (partage d'une arête entre les deux octaèdres).

Les règles de Goodenough [20], tout comme les signes de couplages déduits des structures magnétiques d'autres composés (c.f. composés  $M_2(OH)_2(bdc)$ , par exemple), suggèrent que le chemin J1 promeut une interaction antiferromagnétique assez forte et que les chemins J2 et J3 peuvent être responsables d'une interaction d'échange ferromagnétique assez faible.

La structure magnétique déduite de la diffraction des neutrons montre effectivement que le couplage J1 est antiferromagnétique et qu'il est le seul à être respecté.

Compte tenu de ce couplage antiferromagnétique J1, si on considère un triangle 'M1 M2 M3', le moment porté par l'atome M1 est nécessairement frustré puisqu'il est couplé aux moments portés par M2 et M3, par J3, et que ces couplages ne peuvent être satisfaits simultanément. Il résulte de cette situation frustrée que le moment porté par M1 est quasiment orthogonal à ses quatre voisins dans un pentamère.

De plus, la deuxième interaction de type ferromagnétique faible (J2) permettant le couplage des dimères entre eux est également frustrée (voir Figure 5.24), et conduit à des chaînes infinies 'M1 M2 M3' (direction [011] et [01-1]) selon lesquelles les moments magnétiques s'enchaînent avec des directions quasi orthogonales entre premiers voisins. D'autres interactions, plus faibles et liées à l'existence de chemins de super-échange à plus longue distance de type 'M – O – C – O – M', doivent également jouer un rôle dans la stabilisation de cette structure magnétique.

En résumé, combinaison du sous-réseau magnétique 2D de topologie  $(3.10^2)_4(3^2.10^2.11^2)$  et du signe des trois couplages conduit à une structure magnétique originale se caractérisant par un arrangement quasi orthogonal des moments.

Le réseau topologique est responsable d'une frustration géométrique [21] liée à la présence de triangles. Les réseaux 2D de triangles ainsi que ceux de type 'étoile' et Kagomé ont été largement étudiés dans le domaine de la frustration magnétique. Parmi les nombreux travaux existants dans ce domaine, nous n'avons en revanche pas trouvé de réseau 2D équivalent à celui que nous avons mis en évidence dans les composés  $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ .

Bien que les phénomènes magnétiques dynamiques décrits plus haut pour ce composé ferreux n'aient pu être entièrement analysés, nous pouvons penser qu'ils soient liés à la frustration.

La présence de deux signaux distincts en susceptibilité alternative, sans signal dans la partie dissipative pour le premier d'entre eux, ainsi que la mesure de la chaleur spécifique pourraient, par exemple, suggérer le scénario suivant : *i)* à mesure que la température diminue les sous-réseaux M2 et M3 se mettent en ordre à  $T_N = 8,9$  K via J1 et J2 pour former des chaînes infinies 'M2 – M3 – M2' le long de **b** et séparées entre elles par les cations du site M1 ; *ii)* lorsque la température diminue encore, les moments portés par les atomes M1 se gèlent progressivement selon une direction leur permettant de minimiser leur énergie et provoquant un réarrangement de l'orientation des moments portés par les atomes M2 et M3.

## 5.2.6 Spectroscopie Mössbauer du composé ferreux

### 5.2.6.1 Domaine paramagnétique ( $T > 9$ K)

Les spectres enregistrés à 300 K et 15 K sont présentés sur la Figure 5.25. Ils sont caractérisés par la présence de un ou deux doublets quadripolaires largement majoritaires ( $D_1$ ,  $D'_1$ ) et d'un doublet ( $D_2$ ) de très faible intensité. Leurs paramètres hyperfins sont regroupés dans le Tableau 5.12. Compte tenu de ses paramètres hyperfins, le doublet  $D_2$  correspond à une impureté ferreuse ( $\approx 4$  %) que nous n'avons su identifier.

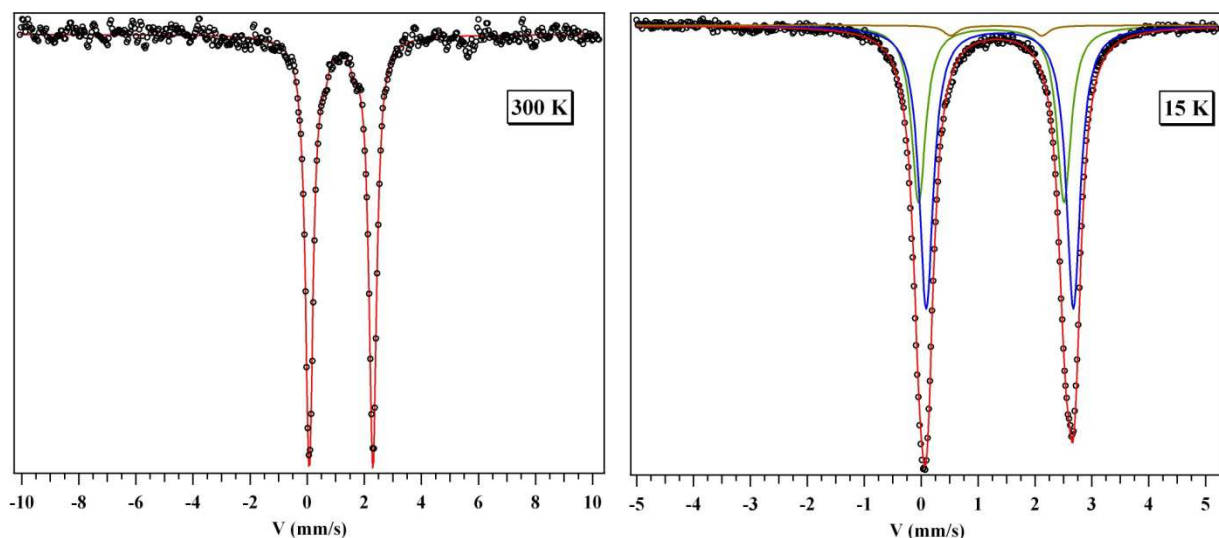


Figure 5.25. Spectres Mössbauer observés et calculés (courbes rouges) à 300 K et 15 K. Courbe verte =  $D_1$ , courbe bleue =  $D'_1$ , courbe brune =  $D_2$  (c.f. Tableau 5.12).

Tableau 5.12. Paramètres hyperfins du composé  $Fe_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  à 300 K et 15 K ( $\chi^2 \approx 1$ ).

| T (K) |                 | I (%) | $\Gamma \pm 0,05$<br>(mm/s) | $\delta \pm 0,05$<br>(mm/s) | $ \Delta_P  \pm 0,05$<br>(mm/s) |
|-------|-----------------|-------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 300 K | D <sub>1</sub>  | 96    | 0,32                        | +1,19                       | 2,23                            |
|       | D <sub>2</sub>  | 4     | 0,32                        | +1,14                       | 1,10                            |
| 15 K  | D <sub>1</sub>  | 37    | 0,30                        | +1,23                       | 2,55                            |
|       | D' <sub>1</sub> | 59    | 0,30                        | +1,38                       | 2,58                            |
|       | D <sub>2</sub>  | 4     | 0,30                        | +1,36                       | 1,58                            |

Pour D<sub>1</sub> et D'<sub>1</sub>, les valeurs observées de déplacement isomérique  $\delta$  et d'éclatement quadripolaire  $|\Delta_P|$  sont caractéristiques d'ions  $Fe(II)$  haut spin en site octaédrique. Ces valeurs augmentent, comme attendu, lorsque la température décroît.

A 15 K, les aires relatives de D<sub>1</sub> et D'<sub>1</sub> montrent que D<sub>1</sub> correspond à un site de multiplicité 4 (Fe2 ou Fe3) et D'<sub>1</sub> au site Fe1 et à l'autre site de multiplicité 4 (Fe3 ou Fe2). A ce stade, il n'est cependant pas possible de dire à quels doublets correspondent les sites (Fe2 et Fe3). On constate néanmoins que les deux sites Fe2 et Fe3 ont des paramètres hyperfins légèrement différents.

### 5.2.6.2 Domaine magnétiquement ordonné (T < 9 K)

Le spectre enregistré à 4,35 K est présenté sur la Figure 5.26. Bien que d'allure simple, il se révèle complexe à ajuster avec un modèle et seule une première approche sera présentée.

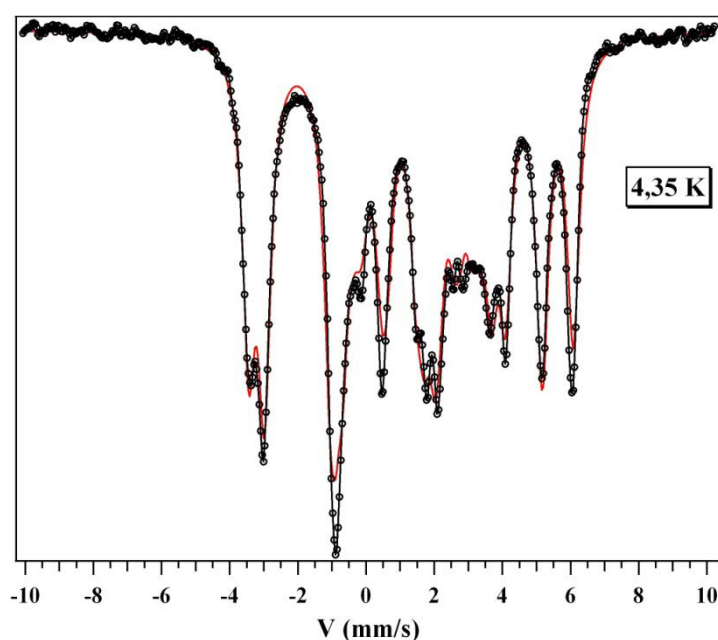


Figure 5.26. Spectre Mössbauer observé (noir) et calculé (rouge) à 4,35 K.

Les interactions magnétiques et quadripolaires étant du même ordre de grandeur, les paramètres hyperfins ont été évalués en ajustant le spectre à l'aide de trois octuplets (*compte tenu des trois sites de fer cristallographiquement indépendants dans le composé*). L'ajustement ainsi réalisé est raisonnable ( $\chi^2 \approx 4,5$ ) et est présenté sur la Figure 5.26.

Les paramètres hyperfins sont répertoriés dans le Tableau 5.13.

Tableau 5.13. Paramètres hyperfins du composé  $Fe_5(OH)_2[C_4H_4O_4]_4$  à 4,35 K.

| Site       | I   | $\Gamma \pm 0,03$ | $\delta \pm 0,03$ | $\Delta \pm 0,03$ | $H \pm 3$ | $\eta$ | $\theta$ | $\phi$ |
|------------|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-----------|--------|----------|--------|
|            | (%) | (mm/s)            | (mm/s)            | (mm/s)            | (kOe)     | (°)    | (°)      | (°)    |
| Fe1        | 23  | 0,45              | +1,28             | 2,52              | 53        | 0,70   | 66       | 21     |
| Fe2 ou Fe3 | 37  | 0,45              | +1,31             | 2,62              | 258       | 0,30   | 57       | 27     |
|            | 40  | 0,45              | +1,34             | 2,53              | 221       | 0,58   | 85       | 20     |

Bien que l'affinement soit loin d'être parfait, il permet néanmoins de tirer quelques conclusions importantes. On note d'abord que les valeurs des  $\delta$  et des  $\Delta$  restent homogènes et en bon accord avec celles obtenues dans le domaine paramagnétique. Les largeurs des raies d'absorption ( $\Gamma$ ) sont élevées, preuve qu'il y a probablement plus de trois sites de fer magnétiquement indépendants dans ce composé. En effet, compte tenu de la symétrie ponctuelle des sites et de la structure magnétique déduite de la diffraction des neutrons, chaque site 'cristallographique' peut conduire à un ou plusieurs sites 'Mössbauer'. La 'qualité' de notre affinement montre cependant que ces sites 'supplémentaires' doivent avoir des paramètres hyperfins relativement proches de ceux proposés dans le Tableau 5.13.

Le site Fe1, clairement identifié par l'aire de son octuplet, est caractérisé par un champ hyperfin de 53 kOe. Les deux autres sites sont caractérisés par des champs hyperfins beaucoup plus élevés (220 et 258 kOe). La différence d'environ 40 kOe entre ces deux champs est probablement liée aux environnements cristallographiques différents des sites Fe2 et Fe3. Il n'est cependant pas possible, à ce stade, de savoir à quel site parmi Fe2 et Fe3 correspondent ces champs. Comme nous l'avons déjà expliqué au chapitre 1, le champ hyperfin mesuré expérimentalement est la somme de deux termes de signes opposés :  $H_s$ , dû au moment de spin, avec un coefficient de transfert de l'ordre 100 kOe par  $\mu_B$  et  $H_{orb.}$ , dû au moment orbital, avec un coefficient de transfert de 500 à 1000 kOe par  $\mu_B$  et de signe opposé à  $H_s$ . Les valeurs des moments magnétiques déduites de la diffraction des neutrons ( $4 \mu_B$  pour

le site Fe1 ; 3,7 et 3,1  $\mu_B$  pour les sites Fe2 et Fe3) suggèrent des valeurs de champs hyperfins de plus de 300 kOe pour des ions  $Fe(II)$  haut spin en site octaédrique ayant un moment orbital ‘bloqué’. Nous pouvons en conclure que la valeur très fortement réduite du champ hyperfin observée pour le site Fe1 implique l’existence d’une forte contribution orbitale pour ces atomes de fer, en accord avec le fait que le moment porté par Fe1 tel qu’il a été déduit de la diffraction des neutrons est le plus élevé.

Les valeurs des champs hyperfins attribués aux sites Fe2 et Fe3, réduites d’une centaine de kOe par rapport à la valeur attendue pour un moment de spin seul, suggèrent l’existence d’une contribution orbitale également non nulle pour ces sites. Il faut cependant remarquer que les valeurs des moments magnétiques sont déterminées à 1,5 K alors que les champs hyperfins sont déterminés à 4,35 K. Compte tenu de la température de transition magnétique de 8,9 K, il est possible que les champs observés dans notre expérience correspondent à des valeurs de moments magnétiques plus faibles que ceux déduits de la diffraction des neutrons (courbe de Brillouin). Un rapide spectre Mössbauer enregistré à 2,2 K a permis d’infirmier cette hypothèse.

Notons enfin que l’existence d’une contribution orbitale pour chaque site est en accord avec la valeur du produit  $\chi T$  à température ambiante, puisque proche de la valeur théorique calculée pour un ion libre avec  $S = 2$  et  $L = 2$ .

## 5.2.7 Propriétés macroscopiques des composés au manganèse et au cobalt

### 5.2.7.1 $Mn_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$

La Figure 5.27 présente l’évolution thermique de la susceptibilité d’un échantillon du composé  $Mn_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ . La présence de carbonate de manganèse ( $MnCO_3$ , antiferromagnétique colinéaire en dessous de  $T_N = 34,3$  K puis canté en dessous de 20 K) limite l’analyse des données. Nous pouvons cependant remarquer la présence d’un pic à plus basse température (environ 6,5 K) pouvant correspondre à la mise en ordre du composé étudié. Le tracé de l’aimantation en fonction du champ appliqué à  $T = 2$  K  $< 6,5$  K (Figure 5.28) indique un comportement antiferromagnétique, comme il est souvent le cas avec les solides hybrides à base d’ions  $Mn(II)$ . L’écart de cette courbe au comportement linéaire attendu pour un composé antiferromagnétique est attribuable au comportement de type ferromagnétique faible de l’impureté  $MnCO_3$  à cette température.



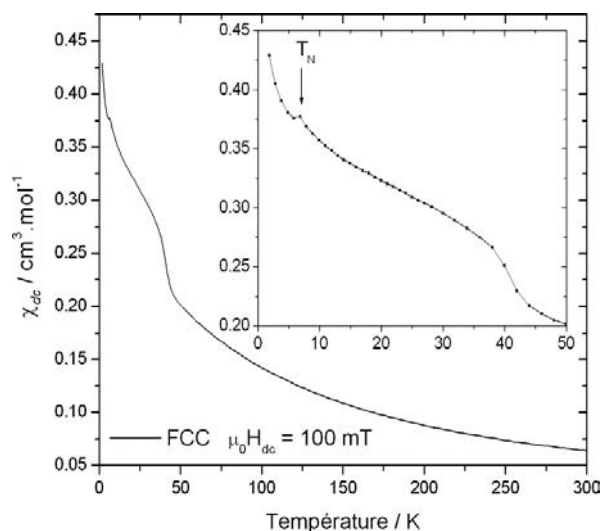


Figure 5.27. Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $Mn_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ .

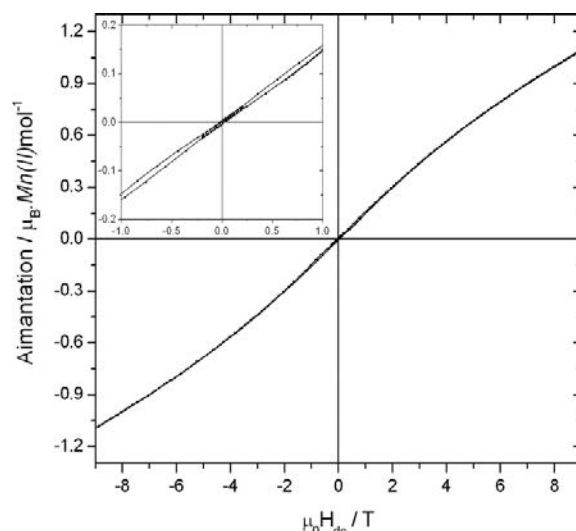


Figure 5.28. Cycle d'aimantation isotherme à  $T = 2$  K pour le composé  $Mn_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ .

### 5.2.7.2 $Co_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$

La Figure 5.29 présente l'évolution thermique de la susceptibilité  $\chi_{dc}$  ainsi que celle de la susceptibilité alternative  $\chi_{ac}$  pour le composé  $Co_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ . La susceptibilité  $\chi_{dc}$  ainsi que les composantes réelle et imaginaire de  $\chi_{ac}$  présentent une forte augmentation en dessous de 10 K, cependant la température la plus basse (1,8 K) ne permet pas l'observation d'une transition magnétique. La valeur du produit  $\chi_{dc}T$  à température ambiante vaut  $3,06 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot Co(II) \cdot \text{mol}^{-1}$  (Figure 5.30) et le moment magnétique effectif associé à cette valeur est de  $4,95 \mu_B$ . Cette valeur est nettement plus élevée que celle attendue pour un ion  $S = 3/2$  en configuration haut spin ( $3,87 \mu_B$ ) mais est en bon accord avec la valeur du moment effectif

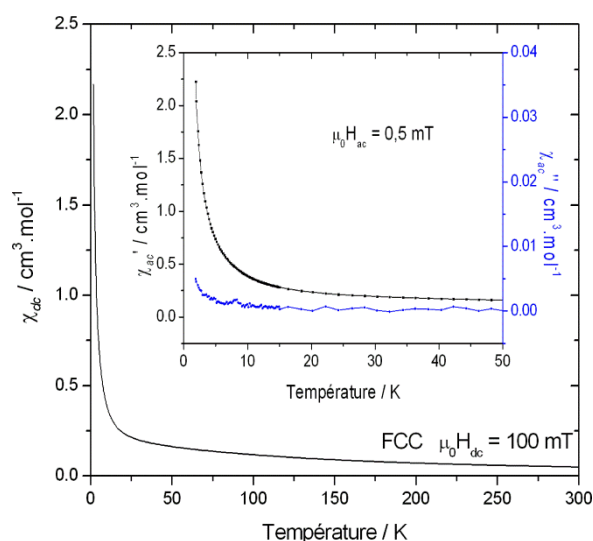


Figure 5.29. Evolution thermique de  $\chi_{dc}$  pour  $Co_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ .

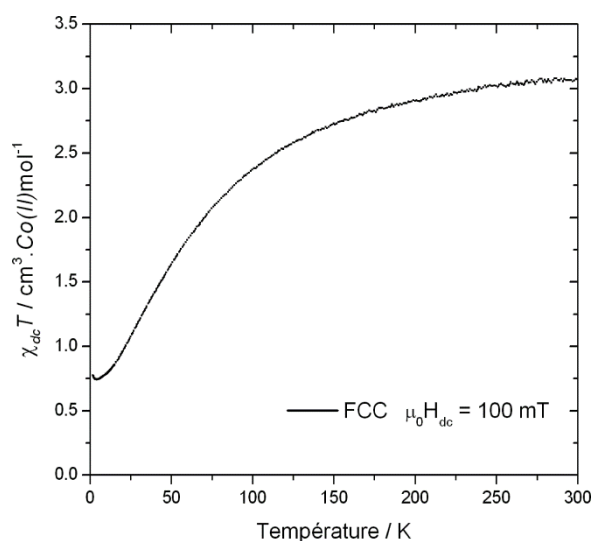


Figure 5.30.  $\chi_{dc}T$  vs.  $T$  pour le composé  $Co_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ .

calculable par la formule de van Vleck prenant en compte une contribution orbitale ( $4,68 \mu_B$ ). La diminution continue du produit  $\chi_{dc}T$  à mesure que l'échantillon est refroidi, ainsi que la valeur de la température paramagnétique obtenue par l'ajustement à la loi de Curie-Weiss des données  $\chi_{dc}^{-1}$  vs.  $T$  ( $\theta_P = -49$  K, Figure 5.31) indiquent la présence d'interactions antiferromagnétiques (2D) dominantes dans le domaine paramagnétique. La constante de Curie ( $3,61 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et le moment magnétique effectif qui lui est associé ( $5,37 \mu_B$ ) sont en accord raisonnable avec la présence d'ions  $\text{Co(II)}$  haut spin.

La mesure de l'aimantation en fonction du champ appliqué à  $T = 1,8$  K (Figure 5.32) suggère que la transition magnétique vers laquelle nous semblons nous diriger à basse température correspond à la stabilisation d'un état aimanté.

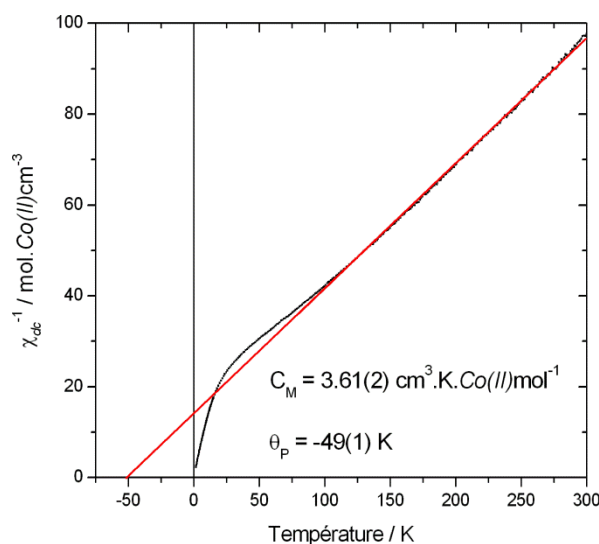


Figure 5.31. Evolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4$ .

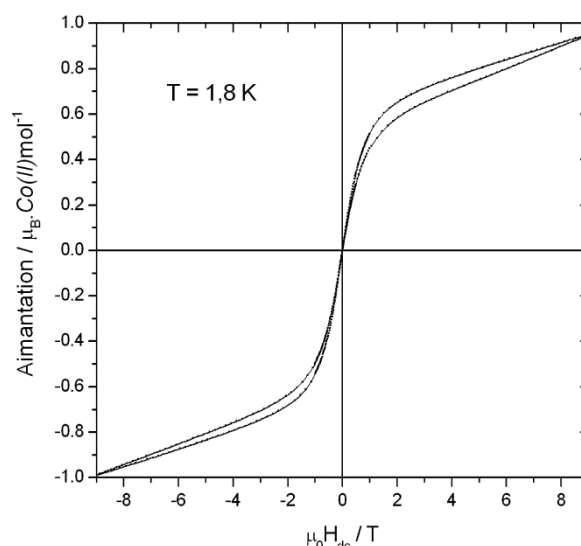


Figure 5.32.  $\chi_{dc}T$  vs.  $T$  pour le solide hybride  $\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4$ .

## 5.2.8 Etude neutronique des composés au manganèse et au cobalt

### 5.2.8.1 $\text{Mn}_5(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4$

La Figure 5.33 présente les diagrammes de diffraction des neutrons à  $T = 60$  K (affinement Rietveld) et à  $T = 2$  K, ainsi que la différence entre les deux mesures. La diffusion magnétique des neutrons se caractérise par l'apparition de contributions magnétiques en dehors des pics de Bragg nucléaires, en accord avec le comportement macroscopique antiferromagnétique du composé. Les réflexions magnétiques sont indexées avec un vecteur de propagation  $\mathbf{k} = (1/2, 0, 0)$ , i.e. en doublant le paramètre  $\mathbf{a}$  de la maille chimique.

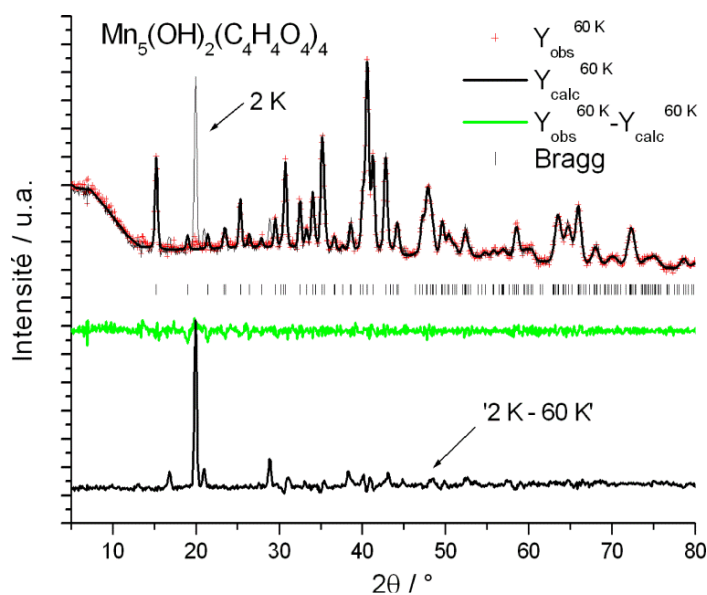


Figure 5.33.  $Mn_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  : affinement Rietveld des données de diffraction des neutrons dans le domaine paramagnétique (60 K) superposées au diagramme enregistré à 2 K ainsi qu'au diagramme 'différence 2 K - 60 K'.

Les premiers essais d'affinement de la structure magnétique indiquent que les couplages – prévus par la théorie des groupes – à retenir, sont les suivants :

| $\Gamma_{4e}$ | $\tau_1$ |       |       | $\Gamma_{2a}$ | $\tau_1$ |       |       |
|---------------|----------|-------|-------|---------------|----------|-------|-------|
|               | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ |               | $m_x$    | $m_y$ | $m_z$ |
| M2/3_1        | +        | +     | +     | M1_1          | +        | +     | +     |
| M2/3_2        | +        | -     | +     | M1_2          | -        | +     | -     |
| M2/3_3        | -        | -     | -     |               |          |       |       |
| M2/3_4        | -        | +     | -     |               |          |       |       |

Quelques diffractogrammes enregistrés à différentes températures confirment la transition vers un état ordonné à  $T_N \approx 6,5$  K pour ce composé à base de  $Mn(II)$  (Figure 5.34).

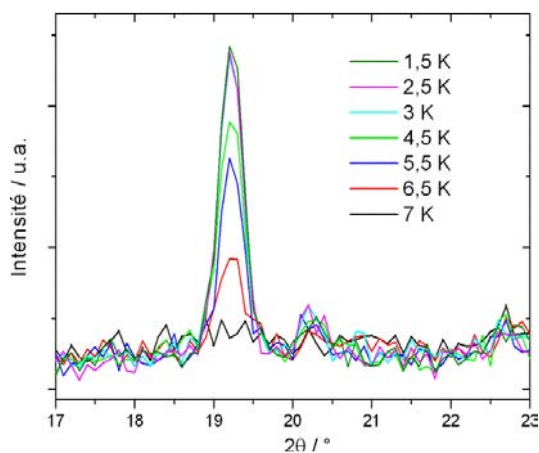


Figure 5.34.  $Mn_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  : évolution thermique d'une réflexion purement magnétique entre 7 K et 1,5 K.

### 5.2.8.2 $Co_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$

La Figure 5.35 présente l'affinement Rietveld de la diffraction neutronique à 50 K et le diagramme 'différence 1,6 K – 50 K'. Les données enregistrées à 1,6 K montrent de faibles contributions magnétiques. Bien que ces données soient insuffisantes pour résoudre la structure magnétique nous pouvons néanmoins dire que le composé s'ordonne à  $T \approx 1,7$  K.

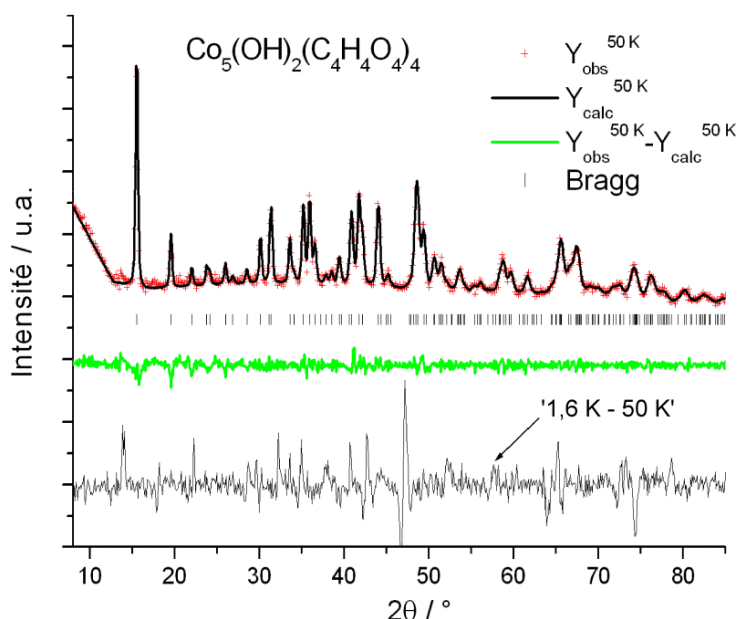


Figure 5.35.  $Co_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  : affinement Rietveld des données de diffraction des neutrons dans le domaine paramagnétique (50 K) superposées au diagramme 'différence 1,6 K – 50 K'.

### 5.2.9 Commentaires sur le magnétisme des composés $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$

Les valeurs des températures de Weiss obtenues pour les composés au manganèse ( $\theta_p = -61$  K, c.f. référence [15]) et au cobalt ( $\theta_p = -49$  K, c.f. paragraphe 5.2.5) sont bien supérieures aux températures d'ordre observées pour ces composés. Ce rapport traduit un haut degré de frustration pour le magnétisme bidimensionnel de ces composés. Le paramètre  $f = |\theta_p|/T_C$ , avec  $T_C$  la température de mise en ordre magnétique, est généralement utilisé pour caractériser le degré de frustration d'un composé [21]. La valeur de  $f$  vaut donc environ 10 pour le composé au manganèse et environ 30 pour le composé au cobalt en considérant une mise en ordre à  $T \approx 1,5$  K pour ce dernier. Ces valeurs correspondent à celles obtenues pour des systèmes dits fortement frustrés. Il faut noter que, dans le cas de nos composés, le caractère 'basse dimensionnalité' du magnétisme peut également contribuer au fait que les constantes caractérisant l'échange soient supérieures aux températures critiques observées. La structure magnétique déduite de la diffraction des neutrons pour le composé ferreux

corrobore les valeurs très élevées du rapport  $f$ , et nous pouvons penser que la valeur de ce paramètre doit également être très élevée (supérieure à 10) dans le cas de ce composé.

### 5.2.10 Distribution des cations dans la solution solide Co/Mn

Dans l'esprit des travaux précédents de l'équipe concernant la distribution des cations métalliques dans des solutions solides de composés hybrides (chapitre 1 et références [22,23]), nous avons choisi de réaliser une étude du même type pour les composés bimétalliques de la famille  $(M'_{1-x}M''_x)_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ . Des échantillons ont été synthétisés pour les trois familles Co/Mn, Fe/Co et Fe/Mn avec  $x = 0,20 ; 0,33 ; 0,50 ; 0,66 ; 0,80$ . Nous nous limiterons ici à présenter les résultats pour les composés Co/Mn. Ce choix est notamment justifié par le fait que le couple Co/Mn est le plus contrasté pour la diffraction (normale) des rayons X ('2 électrons de différence'). Ces composés étant obtenus sous forme de monocristaux de bonne qualité nous souhaitons ainsi voir si la distribution des cations  $Co(II)$  et  $Mn(II)$  est mesurable, et si oui avec quelle précision, grâce à un diffractomètre de laboratoire pour monocristaux moderne comme celui dont nous disposons (Bruker APEX II, c.f. §I.3.1).

Ainsi, nous présenterons ici de façon succincte les résultats de l'affinement des facteurs d'occupation des sites M1, M2 et M3 pour quatre échantillons  $(Co_{1-x}Mn_x)_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  avec  $x(Mn) = 0,20 ; 0,50 ; 0,66$  et  $0,80$ , à partir de trois techniques : *i*) la diffraction des rayons X sur monocristal, *ii*) la diffraction résonante des rayons X synchrotron sur poudre, et *iii*) la diffraction des neutrons sur poudre.

*Les résultats des trois techniques sont présentés dans le Tableau 5.14.*

Les mesures sur monocristal ont été collectées avec la radiation de la microsource au molybdène. Les données ont été traitées avec SHELX en libérant l'ensemble des positions atomiques, leurs facteurs d'agitation anisotrope et le taux d'occupation en manganèse et en cobalt des sites M1, M2 et M3. Pour le traitement de ces données il s'est avéré nécessaire de fixer la composition globale à la valeur de la composition nominale.

Les mesures de diffraction des neutrons ont été réalisées sur le diffractomètre D1B à l'ILL. Les affinements Rietveld des données issues de cet instrument (domaine paramagnétique) pour les composés  $(Co_{1-x}Mn_x)_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  sont d'une qualité équivalente à celui déjà présenté sur la Figure 5.21 et nous présenterons uniquement les résultats des taux d'occupation. Le décalage de zéro de l'instrument, les paramètres de maille et les paramètres

de profil sont affinés dans un premier temps par une décomposition de Le Bail et sont ensuite fixés pour l'affinement (Rietveld) du facteur d'échelle, de l'orientation préférentielle, du facteur d'agitation thermique global et des taux d'occupation des trois sites métalliques.

Les mesures synchrotron au seuil des éléments sont issues de mesures sur la ligne MSX04SA, comme cela a déjà été présenté au chapitre 1. Trois diffractogrammes ont été enregistrés pour chaque échantillon : un à 'haute énergie' i.e. loin des seuils des éléments ; et deux à des énergies proches des seuils du cobalt et du manganèse respectivement, i.e. à des énergies inférieures d'environ 10 eV aux seuils des éléments déterminés par la mesure de l'absorption d'une feuille métallique. Lors de l'affinement de ces données, les coordonnées atomiques ont été fixées aux valeurs déduites des mesures sur monocristal. Une décomposition de Le Bail est d'abord réalisée pour déterminer les paramètres habituels (maille, divers paramètres de profil selon l'échantillon...) en utilisant la fonction 'Thomson-Cox-Hasting' avec le logiciel Fullprof, grâce à la mesure d'un standard de NAC. Un total de 13 paramètres dépendants de l'intensité est ensuite affiné par la méthode Rietveld en utilisant conjointement les données enregistrées aux trois énergies : 3 facteurs d'échelle (un pour chaque énergie), 3 taux d'occupation (un pour chaque site métallique), 7 facteurs de température (3 pour les sites métalliques, 1 pour chaque molécule de succinate et un pour chaque hydroxyde). Un exemple d'affinement Rietveld de ces données synchrotron est présenté sur la Figure 5.36.

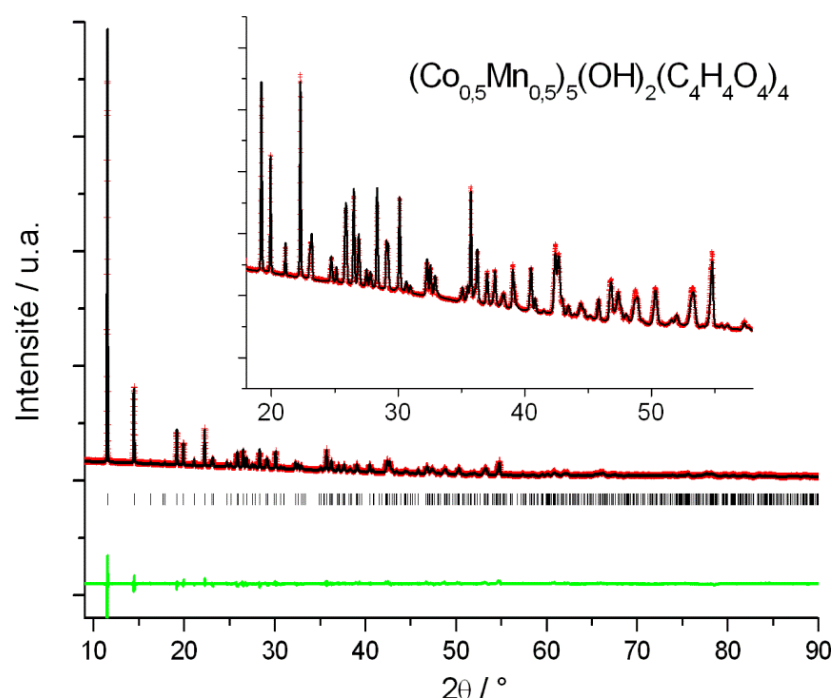


Figure 5.36. Affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X synchrotron sur poudre à 'haute énergie' (loin des seuils) pour le composé  $(Co_{0,5}Mn_{0,5})_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ .

$$\lambda = 0,826875 \text{ \AA}$$

L'accord des taux d'occupation déterminés avec les trois techniques est excellent. Nous pouvons donc dire que, à condition de contraindre la composition globale, il est possible de localiser avec précision des éléments assez lourds n'ayant que deux électrons de différence par des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal.

Tableau 5.14. Facteurs d'occupation des sites métalliques déterminés par les trois techniques pour les composés  $(Co_{1-x}Mn_x)_2(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  avec  $x(Mn) = 0,20 ; 0,50 ; 0,66 ; 0,80$ .

| Composé                            | x(Mn) = 0,20                                |         | x(Mn) = 0,50                                |         | x(Mn) = 0,66                                |         | x(Mn) = 0,80                                |         |
|------------------------------------|---------------------------------------------|---------|---------------------------------------------|---------|---------------------------------------------|---------|---------------------------------------------|---------|
| DIFFRACTION X MONOCRISTAL          |                                             |         |                                             |         |                                             |         |                                             |         |
| a (Å)                              | 9,4427(1)                                   |         | 9,5092(1)                                   |         | 9,5376(3)                                   |         | 9,5632(1)                                   |         |
| b (Å)                              | 9,3732(1)                                   |         | 9,4843(1)                                   |         | 9,5266(3)                                   |         | 9,5665(1)                                   |         |
| c (Å)                              | 12,3909(2)                                  |         | 12,4522(2)                                  |         | 12,4771(3)                                  |         | 12,5036(1)                                  |         |
| β (°)                              | 96,822(1)                                   |         | 96,874(1)                                   |         | 96,938(1)                                   |         | 96,994(1)                                   |         |
| Volume (Å <sup>3</sup> )           | 1088,93                                     |         | 1114,97                                     |         | 1125,38                                     |         | 1135,34                                     |         |
| Résolution (Å)                     | 0,58                                        |         | 0,68                                        |         | 0,52                                        |         | 0,63                                        |         |
| R1                                 | 0,0285                                      |         | 0,0187                                      |         | 0,025                                       |         | 0,0241                                      |         |
| wR2                                | 0,0579                                      |         | 0,0511                                      |         | 0,0604                                      |         | 0,0619                                      |         |
| Nbre de réflexions                 | 5826                                        |         | 3736                                        |         | 7925                                        |         | 4749                                        |         |
|                                    | Co                                          | Mn      | Co                                          | Mn      | Co                                          | Mn      | Co                                          | Mn      |
| M1                                 | 0,47(1)                                     | 0,03(1) | 0,44(1)                                     | 0,06(1) | 0,42(1)                                     | 0,08(1) | 0,32(1)                                     | 0,18(1) |
| M2                                 | 0,82(1)                                     | 0,18(1) | 0,51(1)                                     | 0,49(1) | 0,32(1)                                     | 0,68(1) | 0,12(1)                                     | 0,88(1) |
| M3                                 | 0,70(1)                                     | 0,29(1) | 0,30(1)                                     | 0,70(1) | 0,10(1)                                     | 0,90(1) | 0,06(1)                                     | 0,94(1) |
| Composition fixée                  | Co <sub>0,80</sub> Mn <sub>0,20</sub>       |         | Co <sub>0,50</sub> Mn <sub>0,50</sub>       |         | Co <sub>0,34</sub> Mn <sub>0,66</sub>       |         | Co <sub>0,20</sub> Mn <sub>0,80</sub>       |         |
| DIFFRACTION X RESONANTE (POUDRES)  |                                             |         |                                             |         |                                             |         |                                             |         |
| Volume (Å <sup>3</sup> )           | 1085,0                                      |         | 1118,24                                     |         | 1125,90                                     |         | 1137,43                                     |         |
|                                    | Co                                          | Mn      | Co                                          | Mn      | Co                                          | Mn      | Co                                          | Mn      |
| M1                                 | 0,47(1)                                     | 0,03(1) | 0,47(2)                                     | 0,03(2) | 0,45(1)                                     | 0,05(1) | 0,40(1)                                     | 0,10(1) |
| M2                                 | 0,85(2)                                     | 0,15(2) | 0,52(3)                                     | 0,48(3) | 0,31(2)                                     | 0,69(2) | 0,17(2)                                     | 0,83(2) |
| M3                                 | 0,68(2)                                     | 0,32(2) | 0,27(2)                                     | 0,73(2) | 0,11(2)                                     | 0,89(2) | 0,09(1)                                     | 0,91(1) |
| Composition libre                  | Co <sub>0,80(2)</sub> Mn <sub>0,20(2)</sub> |         | Co <sub>0,49(3)</sub> Mn <sub>0,51(3)</sub> |         | Co <sub>0,35(2)</sub> Mn <sub>0,65(2)</sub> |         | Co <sub>0,26(2)</sub> Mn <sub>0,74(2)</sub> |         |
| DIFFRACTION DES NEUTRONS (POUDRES) |                                             |         |                                             |         |                                             |         |                                             |         |
|                                    | Co                                          | Mn      | -                                           | -       | Co                                          | Mn      | Co                                          | Mn      |
| M1                                 | 0,39(2)                                     | 0,11(2) | -                                           | -       | 0,44(2)                                     | 0,06(2) | 0,33(2)                                     | 0,17(2) |
| M2                                 | 0,85(3)                                     | 0,15(3) | -                                           | -       | 0,37(4)                                     | 0,63(4) | 0,14(4)                                     | 0,86(4) |
| M3                                 | 0,71(4)                                     | 0,29(4) | -                                           | -       | 0,03(5)                                     | 0,97(5) | 0,01(5)                                     | 0,99(5) |
| Composition libre                  | Co <sub>0,78(4)</sub> Mn <sub>0,22(4)</sub> |         | -                                           |         | Co <sub>0,34(5)</sub> Mn <sub>0,66(5)</sub> |         | Co <sub>0,19(5)</sub> Mn <sub>0,81(5)</sub> |         |

Pour en revenir au système étudié, on constate que les cations  $Co(II)$  ont une très nette tendance à remplir le site M1 de façon quasi exclusive et que les ions  $Mn(II)$  ont montré une préférence assez marquée pour le site M3.

L'affinement des données de diffraction sur monocristal permet également de donner une évaluation précise de la variation des distances M – O dans ces solutions solides (Tableau 5.15). Ces distances augmentent à mesure que la teneur en manganèse croît, en accord avec le rayon plus élevé des ions  $Mn(II)$  par rapport aux ions  $Co(II)$ .

Tableau 5.15. Distances M – O déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal pour les composés  $(Co_{1-x}Mn_x)_2(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  avec  $x(Mn) = 0,20 ; 0,50 ; 0,66 ; 0,80$ .

| M1                     | $x(Mn) = 0,2$ | $x(Mn) = 0,5$  | $x(Mn) = 0,66$ | $x(Mn) = 0,80$ | Variation relative (%) entre $x(Mn) = 0,2$ et $x(Mn) = 0,8$ |
|------------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------------------------------------|
| -O8                    | 2 x 2,0418(8) | 2 x 2,0643(10) | 2 x 2,0686(7)  | 2 x 2,0902(11) | 2,4                                                         |
| -O1 (OH <sup>-</sup> ) | 2 x 2,0740(8) | 2 x 2,0670(9)  | 2 x 2,0619(7)  | 2 x 2,0762(10) | 0,1                                                         |
| -O7                    | 2 x 2,1374(8) | 2 x 2,1677(10) | 2 x 2,1781(7)  | 2 x 2,2003(10) | 2,9                                                         |
|                        |               |                |                |                | Moyenne = 1,8%                                              |
| M2                     |               |                |                |                |                                                             |
| -O1 (OH <sup>-</sup> ) | 2,0014(8)     | 2,0353(9)      | 2,0512(6)      | 2,0724(10)     | 3,5                                                         |
| -O4                    | 2,0431(9)     | 2,0719(11)     | 2,0874(8)      | 2,1043(12)     | 3,0                                                         |
| -O3                    | 2,0740(9)     | 2,0977(11)     | 2,1091(8)      | 2,1199(12)     | 2,2                                                         |
| -O6                    | 2,1484(8)     | 2,1671(10)     | 2,1765(7)      | 2,1860(11)     | 1,7                                                         |
| -O7                    | 2,1946(8)     | 2,2128(10)     | 2,2198(7)      | 2,2281(11)     | 1,5                                                         |
| -O2                    | 2,3572(8)     | 2,4158(10)     | 2,4386(7)      | 2,4656(11)     | 4,6                                                         |
|                        |               |                |                |                | Moyenne = 2,75%                                             |
| M3                     |               |                |                |                |                                                             |
| -O9                    | 2,0217(9)     | 2,0598(11)     | 2,0739(8)      | 2,0796(12)     | 2,9                                                         |
| -O5                    | 2,0422(10)    | 2,0740(12)     | 2,0836(9)      | 2,0865(13)     | 2,2                                                         |
| -O1 (OH <sup>-</sup> ) | 2,0626(8)     | 2,1107(9)      | 2,1280(7)      | 2,1330(11)     | 3,4                                                         |
| -O2                    | 2,1782(8)     | 2,2035(10)     | 2,2157(7)      | 2,2176(11)     | 1,8                                                         |
| -O6                    | 2,2073(9)     | 2,2684(10)     | 2,2900(8)      | 2,3137(11)     | 4,8                                                         |
| -O8                    | 2,2776(8)     | 2,2820(10)     | 2,2861(7)      | 2,2897(11)     | 0,5                                                         |
|                        |               |                |                |                | Moyenne = 2,6%                                              |



## 5.3 Conclusion

Dans ce chapitre 5 nous avons présenté de nouveaux résultats concernant deux familles de composés lamellaires de structure connue employant des acides alcanedioïques en guise de piliers entre les plans inorganiques :  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  et  $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ .

Pour la famille  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$ , nous avons établi les structures cristallographiques des composés ‘M=Co, n=4’ et ‘Mn=Ni, n=10’. Nous avons également pu présenter une première approche en ce qui concerne celle du composé ‘M=Co, n=6’. L’existence du composé ‘M=Co, n=4’ est à noter puisque, malgré les précédentes investigations détaillées des solides hybrides à base de succinate et d’ions *Co(II)*, cette phase n’avait jamais été identifiée [4-6].

Le magnétisme des hybrides  $Ni_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  avec  $n = 6, 8, 10, 12$  a été investigué au moyen d’échantillons purs. Nous avons pu quelque peu affiner les conclusions faites précédemment [1,2] et, en particulier, observer la faible influence de l’espace interplanaire. Le lien a été fait entre ce comportement dans la série et le modèle [7] concernant le rôle des interactions dipolaires dans la mise en ordre magnétique entre couches ferromagnétiques.

En ce qui concerne la seconde famille de solides hybrides, nous nous sommes dans un premier temps attachés à préciser le comportement magnétique des composés purs. Nous avons pu attribuer une température de mise en ordre magnétique aux matériaux à base de manganèse ou de cobalt. Il faudra poursuivre leur étude par diffraction des neutrons. Une attention plus particulière a été portée au composé ferreux  $Fe_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ . Nous avons proposé une simplification topologique de son sous-réseau inorganique sur la base de chemins d’échange magnétiques, et sa structure magnétique déduite des données de diffraction des neutrons a permis de confirmer la forte frustration géométrique induite par cette topologie. Les phénomènes de relaxation observés à basse température pour ce composé ferreux ont de grandes chances d’être imputables à la frustration. D’autres expériences sont en cours afin d’améliorer notre compréhension de ce système.

Dans une dernière partie nous avons évalué la capacité d’un appareil moderne de diffraction des rayons X sur monocristal à acquérir des données permettant de localiser des éléments de numéros atomiques très proches. Ces expériences ont permis de mettre en évidence une quasi mise en ordre des cations sur certains sites cristallographiques de la structure  $M_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$ . Cette particularité sera mise à profit par la suite afin d’étudier les propriétés magnétiques de composés bimétalliques appartenant à cette famille de solides hybrides.

## Références

- [1] Anne Carton, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, **2006**.
- [2] Mesbah, A.; Carton, A.; Aranda, L.; Mazet, T.; Porcher, F.; François, M. *J. Sol. State Chem.* **2008**, *181*, 3229-3235.
- [3] Rall, J. D.; Seehra, M. S.; Shah, N.; Huffman, G. P. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 09B511.
- [4] Guillou, N.; Livage, C.; Férey, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4963-4978.
- [5] Livage, C.; Forster, P. M.; Guillou, N.; Tafoya, M. M.; Cheetham, A. K.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5877-5879.
- [6] Livage, C.; Egger, C.; Férey, G. *Chem. Mat.* **2001**, *13*, 410-414.
- [7] Drillon, M.; Panissod, P. *J. Magn. Magn. Mat.* **1998**, *188*, 93-99.
- [8] Rabu, P.; Rouba, S.; Laget, V.; Hornick, C.; Drillon, M. *Chem. Commun.* **1996**, 1107.
- [9] Rueff, J. M.; Masciocchi, R.; Rabu, P.; Sironi, A.; Skoulios, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2843-2848.
- [10] Rueff, J. M.; Masciocchi, R.; Rabu, P.; Sironi, A.; Skoulios, A. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1813-1820.
- [11] Taibi, M.; Ammar, S.; Jouini, N.; Fiévet, F.; Molinié, P.; Drillon, M. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3238-3244.
- [12] Park, S. H.; Lee, C. H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1118-1124.
- [13] Si, S.; Taubert, A.; Manntion, A.; Rogez, G.; Rabu, P. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1945-1957.
- [14] Livage, C.; Egger, C.; Nogues, M.; Férey, G. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2743-2747.
- [15] Kim, Y. J.; Jung, D. Y.; Hong, K. P.; Demazeau, G. *Sol. State. Sci.* **2001**, *3*, 837-846.
- [16] Kumar, N.; Sundaresan, A. *Sol. State. Commun.* **2010**, *150*, 1162-1164.
- [17] Svitlyk, V.; Russell, T.; Kolodiazhnyi, T.; Mozharivskyj, Y. *J. Magn. Magn. Mat.* **2012**, *324*, 1419-1424.
- [18] Hohenberg, P. C.; Halperin, B. I. *Rev. Mod. Phys.* **1977**, *49*, 435.
- [19] Souletie J.; Tholence, J. L. *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 416.
- [20] Goodenough, J. B. dans *Magnetism and the Chemical Bond*; John Wiley & Sons, **1963**.
- [21] Ramirez, A. P. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1994**, *24*, 453-480.
- [22] Adel Mesbah, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, **2008**.
- [23] Mesbah, A.; Malaman, B.; Mazet, T.; Sibille, R.; François, M. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1326-1331.



# Chapitre 6 : Composés $\text{Ln}(\text{HCOO})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ : cristallochimie, luminescence, magnétisme et effet magnétocalorique

Dans ce dernier chapitre nous étudions une série de nouveaux composés de formule générale  $\text{Ln}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  avec  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$  et  $\text{bdc} = 1,4$ -benzènedicarboxylate. Nous présentons la cristallochimie de ces composés à partir de mesures de diffraction des rayons X sur poudre et/ou sur monocristal. Les propriétés de luminescence des composés  $\text{Eu}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  et  $\text{Tb}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  sont ensuite succinctement abordées. Enfin, les propriétés magnétiques et magnétocaloriques du composé au gadolinium sont examinées. Dans cette dernière partie, après un bref rappel concernant les matériaux magnétofrigorifères pour les très basses températures, nous évoquons l'intérêt que peuvent présenter de tels hybrides pour cette application.

## 6.1 Synthèse des composés $\text{Ln}(\text{HCOO})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$

Les 12 composés étudiés ont été synthétisés selon un protocole identique exposé ci-dessous. L'acide téréphtalique ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ , Aldrich, 0,1 g, 0,6 mmol) est dissous dans 15 mL de diméthylformamide (DMF), et, séparément, l'oxyde de terre rare ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , 0,3 mmol) est dissous dans 15 mL d'acide chlorhydrique 6 M en chauffant si nécessaire. L'oxyde de terre rare utilisé a pu être commercial ou préparé très simplement par calcination à  $800^\circ\text{C}$  sous air du métal. Les deux solutions sont ensuite mélangées ensemble et le tout est chauffé à ébullition jusqu'à l'obtention d'une solution parfaitement limpide. Quelques millilitres de DMF ou d'HCl 6M peuvent être éventuellement ajoutés lors du chauffage afin de faciliter la dissolution du précipité formé lors du mélange des deux solutions. L'ensemble est

immédiatement placé dans un autoclave et chauffé à 180°C pendant 8 jours. Après refroidissement à l'air ambiant le produit est séparé du milieu réactionnel par centrifugation et de nombreux lavages sont effectués avec une solution hydro-alcoolique à 50 %. La cristallinité des composés est variable selon le métal considéré mais est, dans tous les cas, excellente. Des monocristaux de très bonne qualité et dont la taille atteint plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  ont été obtenus pour les composés à base de Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm et Lu.

## 6.2 Analyse thermogravimétrique

La Figure 6.1 présente l'analyse thermogravimétrique sous air pour le composé au gadolinium ( $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ). La stabilité thermique est excellente jusqu'à 350°C. Une perte de masse totale de 47 % est observée en deux étapes : environ 1,5 % de la masse est perdue entre 375 et 400°C, puis une seconde étape de décomposition, brutale et conséquente, est enregistrée entre 425 et 500°C. Le composé formé à 650°C est identifié par diffraction des rayons X ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ).

La perte de masse théorique pour la réaction  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) \rightarrow \frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3$  est de 50,53 %, en accord satisfaisant avec la valeur expérimentale (- 47%).

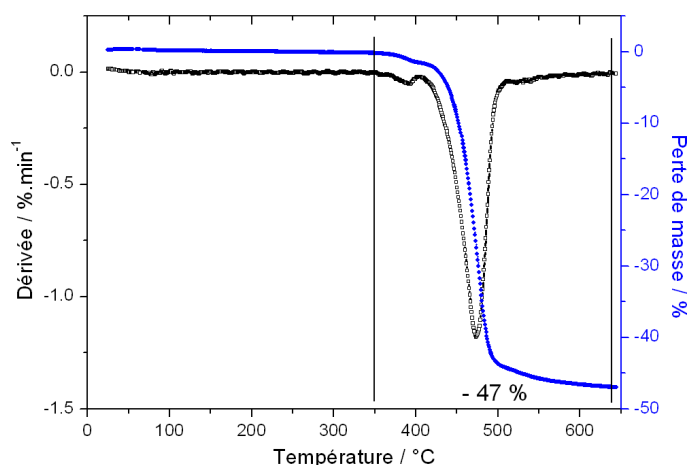


Figure 6.1. Analyse thermogravimétrique sous air du composé  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{bdc})$ .

Des tests de solubilité ont également été réalisés pour le composé  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{bdc})$ . Ils indiquent que ce dernier est insoluble dans l'eau, l'éthanol, le méthanol, le DMF ou encore l'acétone. Ceci, ainsi que l'excellente stabilité thermique indiquée par l'analyse thermogravimétrique sous air, nous amène à qualifier ces matériaux de solides hybrides robustes. Nous reviendrons au paragraphe 6.5 sur l'importance de ces qualités pour la potentielle utilisation du composé au gadolinium dans des applications.

## 6.3 Cristallochimie

Nous présentons ici la résolution structurale et la description de la structure dans le cas du composé au gadolinium dont les propriétés seront plus amplement commentées pour celles des autres membres de la série. Dans une seconde partie (6.3.2), nous donnerons l'évolution des paramètres cristallographiques pour l'ensemble des composés synthétisés tels qu'ils ont été déterminés par diffraction des rayons X sur monocristal ou, à défaut, sur poudre.

### 6.3.1 Structure cristallographique

#### 6.3.1.1 Résolution structurale

Un monocristal de forme isotrope et de dimensions approximatives  $90 \times 80 \times 70 \mu\text{m}$  a été sélectionné. Un total de 22 908 réflexions, dont 6683 indépendantes, a été collecté sur le diffractomètre BRUKER APEX II en utilisant la radiation de la microsource au molybdène ( $2\theta_{\text{max}} = 86,22^\circ$ ). Le fichier de réflexions ainsi créé a permis de positionner tous les atomes de

Tableau 6.1. Paramètres de l'affinement sur monocristal (296 K).

| Composé                                            | Gd(HCOO)(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) |
|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| M (g.mol <sup>-1</sup> )                           | 366,38                                                  |
| Système cristallin                                 | Monoclinique                                            |
| Groupe d'espace (numéro)                           | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14)                 |
| a (Å)                                              | 10,6681(5)                                              |
| b (Å)                                              | 12,9404(5)                                              |
| c (Å)                                              | 6,6476(3)                                               |
| $\beta$ (°)                                        | 95,084(2)                                               |
| V (Å <sup>3</sup> )                                | 914,09(7)                                               |
| Z                                                  | 4                                                       |
| $\rho_{\text{calculé}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )      | 2,662                                                   |
| Longueur d'onde $\lambda$ (Å)                      | 0,71073                                                 |
| Coefficient d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> ) | 7,265                                                   |
| Nombre de réflexions (indépendantes)               | 22 908 (6683)                                           |
| Nombre de paramètres                               | 145                                                     |
| $R_1 \forall I$ ( $I > 2 \sigma_I$ )               | 0,0205 (0,0173)                                         |
| $wR_2 \forall I$ ( $I > 2 \sigma_I$ )              | 0,0417 (0,0405)                                         |

Gd, C et O par méthodes directes (SIR92). Toutes ces positions atomiques ont été affinées avec SHELX en incluant des facteurs d'agitation thermique anisotropes. Les atomes d'hydrogène ont été placés géométriquement grâce à la routine 'HFIX' lors de l'affinement de la structure. L'ensemble des paramètres relatifs à la structure et à son affinement est présenté dans les Tableaux 6.1 et 6.2.

Tableau 6.2. Positions atomiques pour Gd(HCOO)(bdc).

| Atome | x           | y           | z           | $U_{eq} (\text{\AA}^2)$ |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------------------|
| Gd1   | 0,574230(5) | 0,372371(3) | 0,899217(7) | 0,00440(1)              |
| O1    | 0,36263(9)  | 0,38738(7)  | 0,77006(16) | 0,01125(14)             |
| O2    | 0,67361(8)  | 0,38356(6)  | 0,61080(14) | 0,00784(12)             |
| O3    | 0,74229(8)  | 0,25824(6)  | 0,96412(14) | 0,00869(13)             |
| O4    | 0,50917(9)  | 0,28799(6)  | 1,21831(14) | 0,00841(12)             |
| O5    | 0,71332(9)  | 0,46249(7)  | 1,12188(15) | 0,01008(14)             |
| O6    | 0,44965(9)  | 0,44897(6)  | 1,17702(14) | 0,00904(13)             |
| C1    | 0,72612(11) | 0,54996(8)  | 1,20483(18) | 0,00831(15)             |
| C2    | 0,76120(10) | 0,32575(8)  | 0,55536(17) | 0,00695(14)             |
| C3    | 0,89460(11) | 0,35926(8)  | 0,60790(17) | 0,00784(15)             |
| C4    | 0,99455(11) | 0,29550(9)  | 0,56347(19) | 0,00969(16)             |
| C5    | 1,11801(11) | 0,32439(9)  | 0,62234(19) | 0,00973(16)             |
| C6    | 0,85775(11) | 0,58238(8)  | 1,27538(18) | 0,00835(15)             |
| C7    | 1,04238(11) | 0,48201(8)  | 0,76583(18) | 0,00918(16)             |
| C8    | 0,91919(11) | 0,45253(8)  | 0,70906(19) | 0,00904(16)             |
| C9    | 0,45655(11) | 0,36797(8)  | 1,28101(18) | 0,00789(15)             |

### 6.3.1.2 Description structurale

Le composé Gd(HCOO)(bdc) cristallise dans le groupe d'espace  $P 2_1/c$  et l'unité asymétrique est formée d'un ion  $Gd(III)$ , d'une molécule de formiate ( $HCOO^-$ ) et d'une molécule de téréphtalate ( $C_8H_4O_4^{2-}$ ). Les molécules de formiate sont considérées comme venant de la décomposition du DMF dans les conditions solvothermales employées, comme il est indiqué dans la littérature concernant d'autres composés obtenus par cette méthode de synthèse [1-4].

L'ion  $Gd(III)$  est coordonné à 8 atomes d'oxygène dans une géométrie dodécaédrique trigonale déformée. Les distances Gd – O varient entre 2,276(2) et 2,568(2) Å et sont données dans le Tableau 6.4. Parmi ces atomes d'oxygène, deux atomes proviennent de deux molécules de

formiate qui sont partagées avec un second dodécaèdre, formant ainsi des unités contenant deux ions  $Gd(III)$  (Figure 6.2, droite). Dans ces dimères formés par le partage d'une arête entre deux dodécaèdres, la distance Gd – Gd est de 3,948(1) Å. La liaison entre deux ions gadolinium d'un dimère est également assurée par deux ponts O – C – O provenant de deux molécules bdc. Ainsi, dans cette unité homodinuéculaire, le motif de connexion entre les ions  $Gd(III)$  est constitué de quatre groupements carboxylates : deux provenant des ligands bdc avec un mode de coordination bidentate de type ( $\kappa^1-\kappa^1-\mu_2$ ), et deux autres issus des molécules de formiate avec un mode de coordination tridentate de type ( $\kappa^2-\kappa^1-\mu_2$ ).

Les dimères adjacents dans le plan (b,c) sont connectés entre eux par le partage d'un sommet, générant ainsi le sous-réseau inorganique 2D de la structure des composés  $Ln(HCOO)(bdc)$  (Figure 6.2, gauche). Un pont O – C – O venant d'une molécule bdc vient également ponter ces dimères entre eux. La distance la plus courte entre deux ions gadolinium issus de deux dimères distincts est de 4,591 Å.

Les plans inorganiques (b,c) sont reliés ensemble selon le paramètre **a** par l'intermédiaire des molécules bdc. Le réseau métallo-organique tridimensionnel ainsi formé est caractérisé par une distance interplanaire d'une dizaine d'Angströms (Figure 6.3). Les deux fonctions carboxylates bidentate reliant les deux cations d'un dimère sont respectivement issues de molécules bdc connectées au plan inorganique (b,c) suivant dans la direction [100] ou [-100].

Une structure identique à celle de nos composés a déjà été publiée pour l'acide biphenyléthène-4,4'-dicarboxylique et les cations trivalents de Sm, Eu, Gd, Tb et Er [4]. Les auteurs ont proposé une description topologique dans laquelle les cations et le ligand dicarboxylate sont considérés comme des nœuds 4-connectés. Le réseau topologique est de type  $SrAl_2$  et son symbole de Schläfli est  $(4^2.6^3.8)$ .

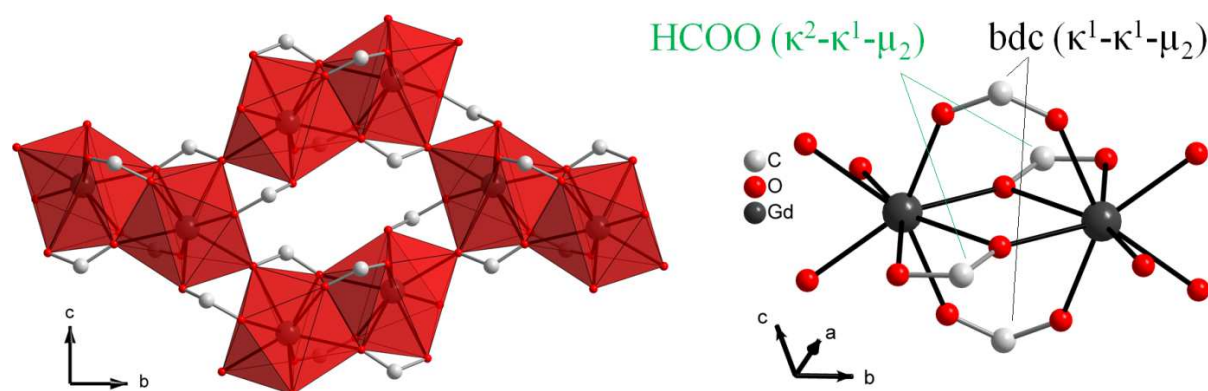
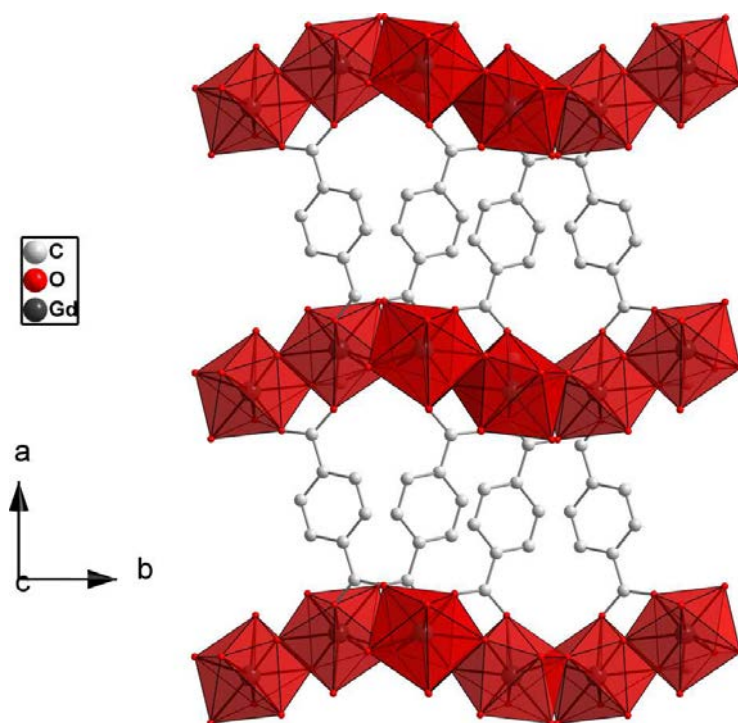


Figure 6.2. Sous-réseau inorganique du composé  $Gd(HCOO)(bdc)$  : les dimères d'ions  $Gd(III)$  (droite) sont connectés entre eux par le partage d'un sommet, formant ainsi des plans (b,c) infinis (gauche).



Figure 6.3. Réseau métal-organique du composé  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{bdc})$ .

### 6.3.2 Cristallochimie dans la série $\text{Ln}(\text{HCOO})(\text{bdc})$

Les paramètres de maille des 11 composés avec  $\text{Ln} = \text{Y}$  et  $\text{Nd} - \text{Lu}$  sont donnés dans le Tableau 6.3 tels qu'ils ont été déterminés par diffraction des rayons X sur monocristal et/ou sur poudre. Les composés avec  $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$  et  $\text{Er}$ , i.e. les quatre composés pour lesquels les rayons ioniques des cations 4f sont compris entre 1,167 et 1,144 Å (rayons ionique des ions trivalents en coordination 8 d'après [5]), se caractérisent par l'apparition d'une modulation du paramètre **a** de leur structure cristallographique. Seuls les paramètres de maille ont été déterminés pour ces quatre composés. La modulation (d'ordre 3) du paramètre **a** est, par exemple, mise en évidence par l'apparition de satellites sur les rangées *h* des images de précession du composé  $\text{Er}(\text{HCOO})(\text{bdc})$ , en comparaison avec celles du composé  $\text{Lu}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  ne présentant pas de modulation (Figure 6.4). Pour les autres membres de la série, les structures ont été entièrement résolues et le Tableau 6.4 donne les distances  $\text{Ln} - \text{O}$  de chaque composé. L'évolution des paramètres de maille et du volume de maille dans la série  $\text{Nd} - \text{Lu}$  sont représentées sur les graphiques de la Figure 6.5. La diminution des paramètres de maille et des distances  $\text{Ln} - \text{O}$  de  $\text{Nd}$  à  $\text{Lu}$  est en accord avec la contraction des lanthanoïdes. On peut cependant remarquer une anomalie de l'angle  $\beta$  pour les composés présentant la modulation du paramètre **a**.

| Ln (Z)  | $r_{Ln(III)}$<br>(Å) | T<br>(K) | a (Å)      | b (Å)      | c (Å)       | $\beta$ (°) | V (Å <sup>3</sup> ) | Rés.<br>(Å) | N <sub>total</sub> | N <sub>ind</sub><br>(I>2 $\sigma_1$ ) | R <sub>int</sub> | R <sub>1</sub><br>(I>2 $\sigma_1$ ) | wR <sub>2</sub><br>(I>2 $\sigma_1$ ) |
|---------|----------------------|----------|------------|------------|-------------|-------------|---------------------|-------------|--------------------|---------------------------------------|------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Nd(60)  | 1,249                | 296      | 10,7300(2) | 13,1368(2) | 6,8052(1)   | 95,386(1)   | 955,01              | 0,62        | 60804              | 4187<br>(3530)                        | 0,0513           | 0,0269                              | 0,0685                               |
| Sm-(62) | 1,219                | 296      | 10,6903(4) | 13,0181(5) | 6,7619(3)   | 95,327(2)   | 936,97(7)           | 0,52        | 58969              | 3104<br>(3104)                        | 0,0381           | 0,0673                              | 0,1904                               |
| Eu (63) | 1,206                | 100      | 10,6708(3) | 12,9609(4) | 6,7247(2)   | 95,283(3)   | 926,09(5)           | 0,70        | 14884              | 2827<br>(2827)                        | 0,0861           | 0,0479                              | 0,1174                               |
| Gd (64) | 1,193                | 296      | 10,688(4)  | 12,936(8)  | 6,724(2)    | 95,27(1)    | 925,72(5)           | 0,52        | 22908              | 6683<br>(6683)                        | 0,0233           | 0,0173                              | 0,0405                               |
| Tb (65) | 1,18                 | 296      | 10,6466(4) | 12,8713(4) | 6,7044(2)   | 95,258(2)   | 914,87(5)           | 0,6         | 72716              | 4439<br>(4439)                        | 0,043            | 0,0283                              | 0,0855                               |
| Dy (66) | 1,167                | 296      | 10,6741(7) | 12,9675(8) | 6,7367(4)   | 95,318(3)   | 928,46(7)           |             |                    |                                       |                  |                                     |                                      |
| Y (39)  | 1,159                | 296      | 10,6364(5) | 12,7779(3) | 6,6527(2)   | 96,264(3)   | 898,78(7)           |             |                    |                                       |                  |                                     |                                      |
| Ho (67) | 1,155                | 100      | 10,6165(2) | 12,7960(3) | 6,5984(1)   | 95,056(1)   | 892,90(7)           |             |                    |                                       |                  |                                     |                                      |
| Er (68) | 1,144                | 296      | 10,6054(7) | 12,7363(8) | 6,6273(5)   | 95,280(4)   | 891,37(7)           |             |                    |                                       |                  |                                     |                                      |
| Tm (69) | 1,134                | 296      | 10,5814(4) | 12,6998(5) | 6,6205(2)   | 95,212(2)   | 886,00(6)           | 0,62        | 40482              | 3622<br>(3622)                        | 0,028            | 0,0232                              | 0,0500                               |
| Yb (70) | 1,125                | 296      | 10,5644(2) | 12,6585(2) | 6,6156(1)   | 95,233(1)   | 881,01(3)           | 0,66        | 24112              | 2819                                  | 0,0286           | 0,0129                              | 0,0294                               |
| Lu (71) | 1,117                | 296      | 10,5581(2) | 12,6309(2) | 6,58510(10) | 95,218(1)   | 874,54(3)           | 0,62        | 47117              | 3842<br>(3842)                        | 0,0198           | 0,0104                              | 0,0307                               |

Tableau 6.3. Paramètres de maille des composés Ln(HCOO)(bdc).

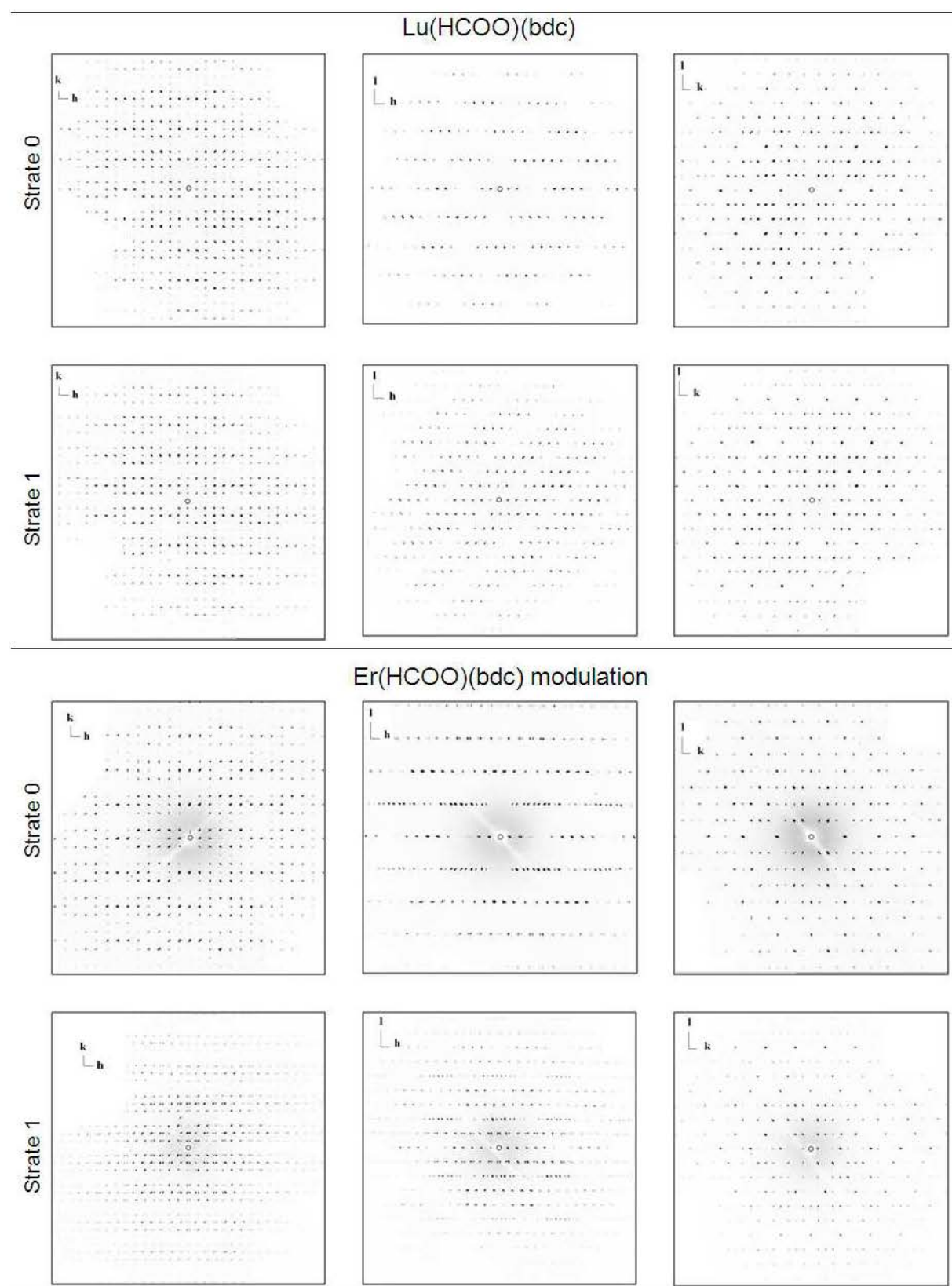
Figure 6.4. Images de précession des composés  $\text{Lu}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  et  $\text{Er}(\text{HCOO})(\text{bdc})$ .

Tableau 6.4. Distances Ln – O (Å) dans la série Ln(HCOO)(bdc).

| Ln    | Nd         | Sm         | Eu         | Gd         | Tb         | Tm         | Yb         | Lu         |
|-------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| O2    | 2,2576(20) | 2,2404(47) | 2,2350(42) | 2,2762(9)  | 2,2276(12) | 2,2160(19) | 2,2086(13) | 2,1959(12) |
| O5    | 2,2999(20) | 2,2859(44) | 2,2757(47) | 2,3159(9)  | 2,2677(12) | 2,2527(21) | 2,2434(13) | 2,2353(12) |
| O3    | 2,3254(19) | 2,3099(41) | 2,2971(46) | 2,3334(8)  | 2,2877(12) | 2,2527(21) | 2,2595(13) | 2,2529(11) |
| O1    | 2,3563(21) | 2,3324(46) | 2,3387(53) | 2,3509(9)  | 2,3120(13) | 2,2871(23) | 2,2740(14) | 2,2675(13) |
| O6i   | 2,3446(19) | 2,3348(42) | 2,3308(42) | 2,3757(8)  | 2,3220(11) | 2,3224(19) | 2,3137(12) | 2,2997(11) |
| O4iii | 2,4296(19) | 2,4214(42) | 2,4217(43) | 2,4670(8)  | 2,4131(11) | 2,4133(19) | 2,4019(12) | 2,4028(11) |
| O4    | 2,5228(22) | 2,5124(50) | 2,5083(45) | 2,5366(9)  | 2,4990(13) | 2,5013(19) | 2,4931(14) | 2,4780(12) |
| O6    | 2,5646(22) | 2,5456(50) | 2,5472(45) | 2,5679(10) | 2,5182(17) | 2,5011(20) | 2,4957(14) | 2,4867(16) |

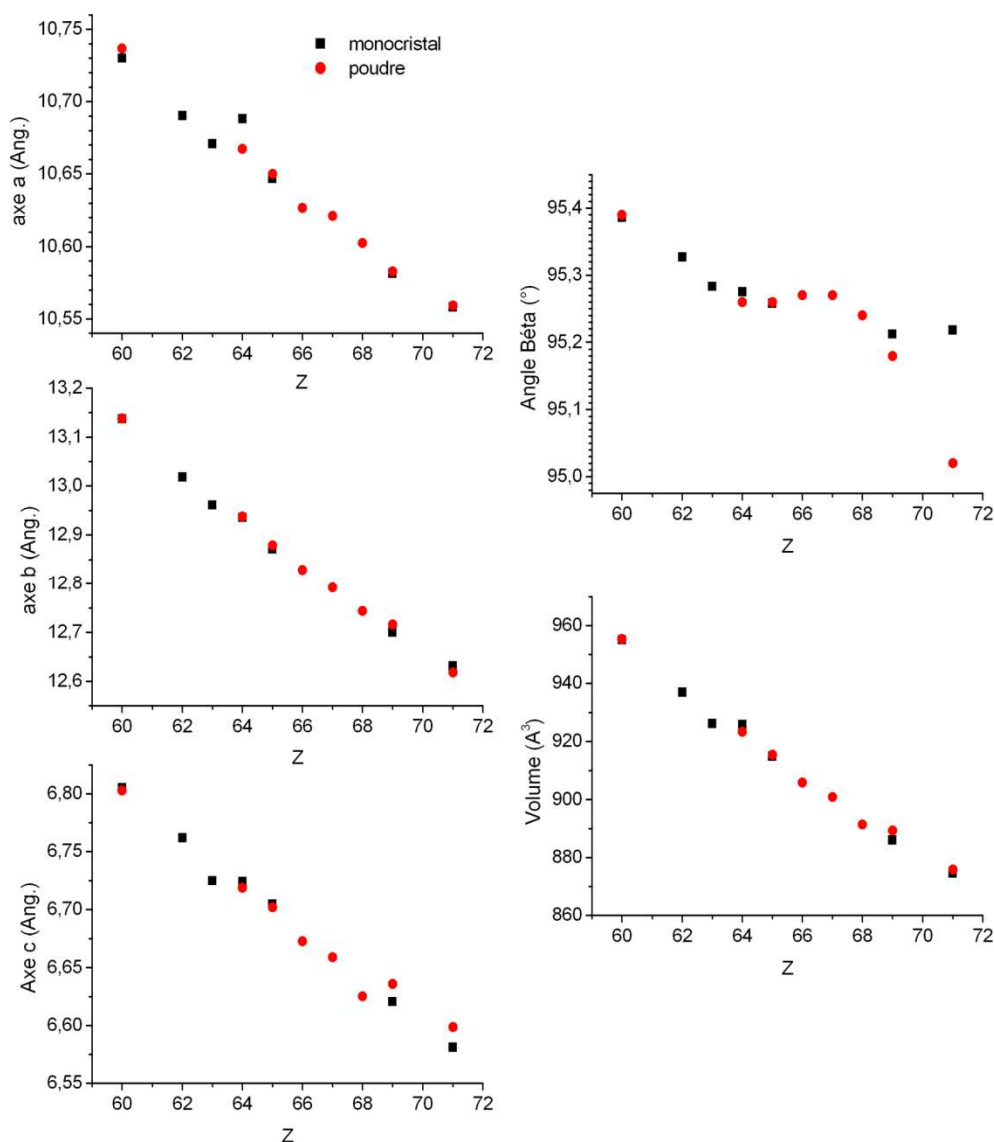


Figure 6.5. Evolution des paramètres de maille dans la série de composés Ln(HCOO)(bdc).

## 6.4 Propriétés de luminescence

### 6.4.1 Introduction

Certains cations de lanthanides sont connus pour leur capacité à absorber des photons dans le domaine de l'ultraviolet puis à restituer cette énergie sous forme de lumière visible. Ces propriétés sont l'une des raisons du fort intérêt technologique suscité par les terres rares. Bon nombre de dispositifs d'affichage et de laser emploient ces cations. Ils peuvent être simplement utilisés comme dopants tout en conférant d'excellentes propriétés de luminescence au matériau qui les accueille.

Les solides hybrides de type MOFs basés sur ces cations lanthanides sont d'excellents candidats pour la synthèse de nouveaux matériaux luminescents dans lesquels ces propriétés peuvent être ajustées grâce au zoo de ligands permettant de modifier à la fois la structure et les propriétés électroniques de l'édifice entier. En effet, l'intégration possible dans les solides hybrides de molécules organiques conjuguées pour lesquelles les spectres d'absorption peuvent être ajustés selon l'étendue de la délocalisation électronique et selon les fonctions chimiques présentes permet d'ajuster les propriétés d'absorption de ces hybrides. La bonne connexion chimique entre ligands et centres métalliques dans ces matériaux permet d'envisager un transfert de l'énergie absorbée par la molécule vers le cation. Ces phénomènes sont appelés 'effets d'antenne'. Les propriétés de nombreux solides hybrides luminescents ont été récemment regroupées dans un article de revue [6].

### 6.4.2 Luminescence des composés $\text{Eu}(\text{HCOO})(\text{bdc})$ et $\text{Tb}(\text{HCOO})(\text{bdc})$

La Figure 6.6 présente les spectres d'émission des composés à base d'euprimum et de terbium, enregistrés sur les composés à l'état solide avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm. Une photographie de ces composés éclairés par une lampe UV est présentée Figure 6.7.

Le composé  $\text{Eu}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  présente les bandes caractéristiques de luminescence dans le rouge provenant des transitions f – f des ions  $\text{Eu(III)}$ . Les bandes centrées autour de 578, 587, 593, 611, 614, 620, 652 et 668 nm correspondent aux transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0 - 4$ ). Parmi ces bandes d'émission, celle autour de 578 nm assignée à la transition interdite par symétrie  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  est presque invisible, celles d'intensité moyenne enregistrées à 587 et 593 nm sont attribuées à la transition dipolaire magnétique  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , et les transitions prépondérantes à 611, 614 et 620 nm sont attribuées à la transition dipolaire électrique  $^5\text{D}_0$

$\rightarrow {}^7F_2$  [7]. De plus, les pics de faible intensité enregistrés à 652 et 668 nm sont également attribuables à des transitions dipolaires magnétiques ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ ) [8]. La transition dipolaire électrique  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  est connue pour son hypersensibilité à l'environnement de coordination du cation alors que la transition dipolaire magnétique  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  y est parfaitement insensible. Ainsi, l'intensité bien plus forte de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  dans le composé  $\text{Eu}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  [Intensité( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ )  $\approx$  3,3 Intensité( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ )] indique que l'ion  $\text{Eu(III)}$  adopte un environnement de coordination non-centrosymétrique, en accord avec la structure cristallographique présentée plus haut. Le dédoublement des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  est également utilisé pour sonder la symétrie de l'environnement de coordination du cation. Le dédoublement des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , en 2 et 3 pics respectivement, est généralement attribué à la basse symétrie du champ de ligand autour de l'ion  $\text{Eu(III)}$  [9].

Le spectre d'émission du composé au terbium présente les bandes d'émission attribuables aux transitions  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 3 - 6$ ) à 487, 490, 495, 541, 545, 583, 589, 618 et 621 nm. Le spectre est dominé par les bandes  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  à 514 et 545 nm, donnant ainsi lieu à l'émission de couleur verte visible sur le Figure 6.7.

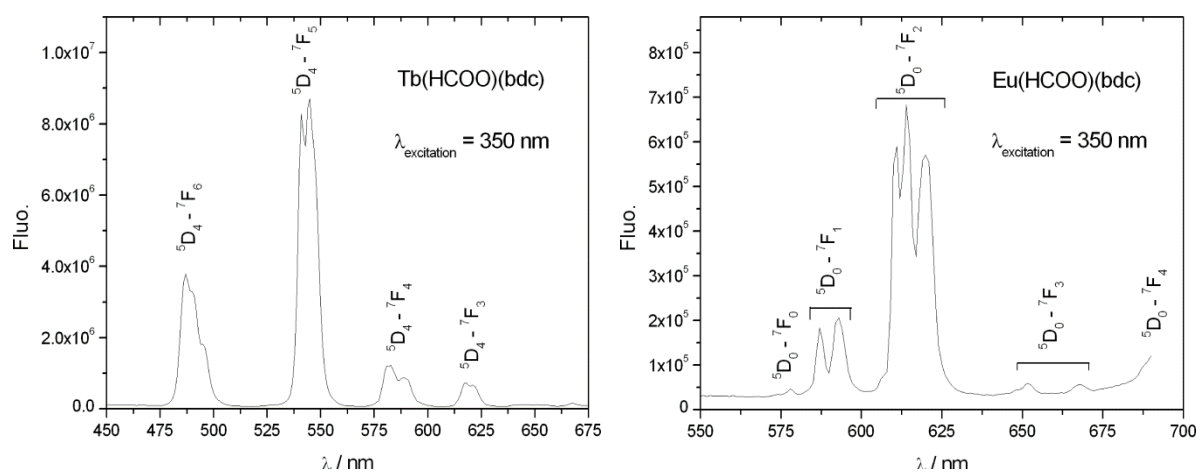


Figure 6.6. Spectres d'émission des composés  $\text{Tb}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  et  $\text{Eu}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  enregistrés à l'état solide pour une longueur d'onde d'excitation de 350 nm.

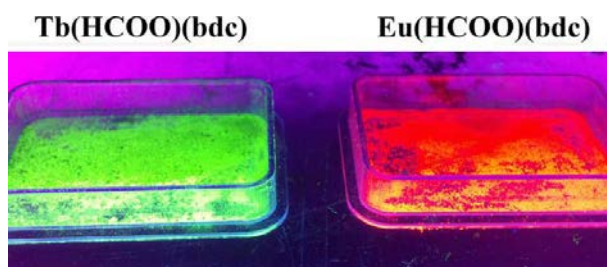


Figure 6.7. Photographie de  $\text{Tb}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  et  $\text{Eu}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  prise sur une lampe UV.

## 6.5 Propriétés magnétiques et magnétocaloriques du composé au gadolinium

### 6.5.1 La réfrigération magnétique sub-kelvin

#### 6.5.1.1 Introduction

Le domaine des très basses températures fut celui des toutes premières expériences de désaimantation adiabatique par Giauque et McDougall dès 1933 [10-11]. C'est la première fois dans l'histoire que ces températures étaient atteintes, ce qui ouvrait la porte à un nouveau champ d'étude pour la physique. Les expériences réalisées en 1933 permirent d'atteindre des températures d'environ 250 mK à partir de différentes températures comprises entre 1 et 4 K. Le dispositif utilisé employait 61 grammes de sulfate de gadolinium hydraté  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Le principe de la réfrigération magnétique est présenté §I.4.4.

Les technologies cryogéniques classiques sont basées sur l'utilisation de l'hélium liquide ( $^4\text{He}$ , liquide à 4,2 K) avec lequel il est possible de descendre jusqu'à 700 mK en abaissant sa pression de vapeur ( $^4\text{He}$  pompé, réfrigérateur à adsorption). L'utilisation d'un autre isotope de l'hélium ( $^3\text{He}$ , liquide à 3,2 K) permet d'atteindre environ 200 mK par la même technique. Encore à l'heure actuelle, les technologies capables de produire des températures inférieures à la centaine de mK sont peu nombreuses [12,13]. Les jonctions SINIS (Supraconducteur/Isolant/métal Normal/Isolant/Supraconducteur) permettent d'atteindre la centaine de mK par un effet thermoélectrique mais leur utilisation nécessite un point de départ de l'ordre de 300 mK [14,15]. La cellule de Pomeranchuk permet de refroidir à partir d' $^3\text{He}$  solide créé à partir d'un bain de liquide sur lequel on augmente la pression (entropie du solide supérieure à l'entropie du liquide pour l' $^3\text{He}$ ) [16]. Elle permet d'atteindre des températures de quelques mK mais n'est efficace qu'à partir de températures de 100 à 150 mK [13]. La technologie la plus couramment utilisée en laboratoire pour la production de très basses températures est le réfrigérateur à dilution dans lequel le froid est issu de la dilution de l' $^3\text{He}$  dans l' $^4\text{He}$ .

La désaimantation adiabatique fait ainsi partie des rares techniques permettant d'atteindre des températures inférieures à 100 mK. La technique possède notamment l'avantage de pouvoir être utilisée pour le refroidissement à partir de températures assez 'élevées' ( $> 1$  K), ainsi que celui de ne pas être dépendante de fluides cryogéniques parfois rares et très coûteux

( $^3\text{He}$ ). Notons que la désaimantation adiabatique dont nous parlons communément concerne l'utilisation de spins électroniques mais que la technique a également été appliquée aux spins nucléaires. Ces techniques permettent d'atteindre les températures les plus froides au monde, de l'ordre de  $10\ \mu\text{K}$  pour des échantillons métalliques à l'état massif.

### 6.5.1.2 Applications dans le domaine du spatial

Outre les cryostats sub-Kelvin 'terrestres' pour la recherche, les méthodes permettant d'atteindre des températures de l'ordre de la centaine de mK sont d'un grand intérêt dans le domaine du spatial. En effet, des équipements de cryogénie sont nécessaires au fonctionnement des satellites dédiés à l'observation de la Terre ou à des missions d'astrophysique. Les expériences emportées par ces satellites sont en partie basées sur la mesure de radiations cosmiques pour lesquelles des températures d'une centaine de mK sont nécessaires afin d'obtenir de bonnes performances en terme de détection. La température de l'espace étant d'environ 3 K, il est donc nécessaire d'embarquer des dispositifs permettant d'atteindre les très basses températures à partir de telles conditions.

Compte tenu du contexte, les réfrigérateurs doivent répondre à certaines exigences comme la capacité à fonctionner dans des conditions de microgravité, une fiabilité à toute épreuve, une longue durée de vie ou encore un poids et un encombrement réduits.

Le principe de la réfrigération magnétique est illustré sur la Figure 6.8 dans le cas du refroidissement d'un détecteur spatial.

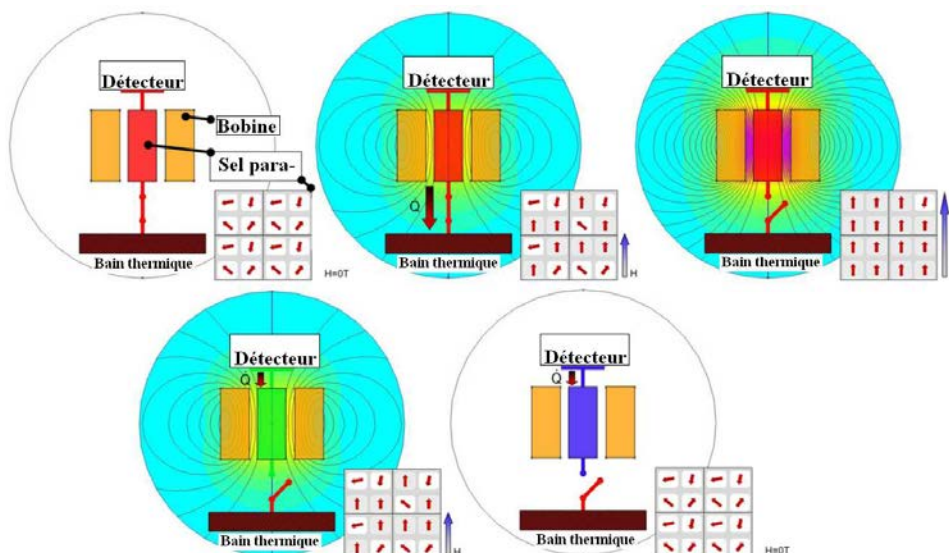


Figure 6.8. La réfrigération magnétique appliquée aux détecteurs satellitaires d'après [13]. Un interrupteur thermique permet de connecter l'ensemble 'sel paramagnétique + détecteur à refroidir' au bain thermique afin d'évacuer la chaleur, ou de les en isoler (conditions adiabatiques).



### 6.5.2 Propriétés magnétiques de $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$

Les propriétés magnétiques du composé au gadolinium ont été évaluées sur un échantillon pulvérulent de 10 mg (mesures PPMS) dont l'homogénéité a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre. La Figure 6.9 montre la dépendance thermique de la susceptibilité magnétique  $\chi$  enregistrée sous un champ continu  $\mu_0 H_{\text{dc}} = 100$  mT. La valeur à température ambiante du produit  $\chi T$  vaut  $7,83 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , proche de la valeur de  $7,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  attendue pour un ion  $\text{Gd(III)}$  libre ( $S = 7/2$ ) avec un facteur de Landé  $g = 2$ . A mesure que la température diminue,  $\chi$  reste à peu près constant jusqu'à une centaine de Kelvin, puis augmente de façon continue. Aucune mise en ordre n'est détectée, le composé est paramagnétique jusqu'à la température la plus basse de la mesure (1,8 K).

Etant donné l'existence de dimères  $\text{Gd(III)} - \text{Gd(III)}$  dans le sous-réseau inorganique de notre composé (vide supra), nous avons choisi d'ajuster les données de la susceptibilité magnétique  $\chi(T)$  avec l'Hamiltonien de spin isotrope (Heisenberg)  $\mathbf{H} = -J \mathbf{S}_{\text{Gd1}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Gd2}}$  avec  $J$  le paramètre d'échange isotrope et  $\mathbf{S}_{\text{Gd1}} = \mathbf{S}_{\text{Gd2}} = 7/2$  [17].

Une solution analytique est connue pour cet Hamiltonien de spin [17] :

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B T} \times \frac{e^{2x} + 5e^{6x} + 30e^{12x} + 55e^{30x} + 91e^{42x} + 140e^{56x}}{1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x} + 9e^{20x} + 11e^{30x} + 13e^{42x} + 15e^{56x}} \quad (6.1)$$

avec  $x = J/k_B T$  ;  $N_A$  la constante d'Avogadro ;  $g$  le facteur de Landé et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr.

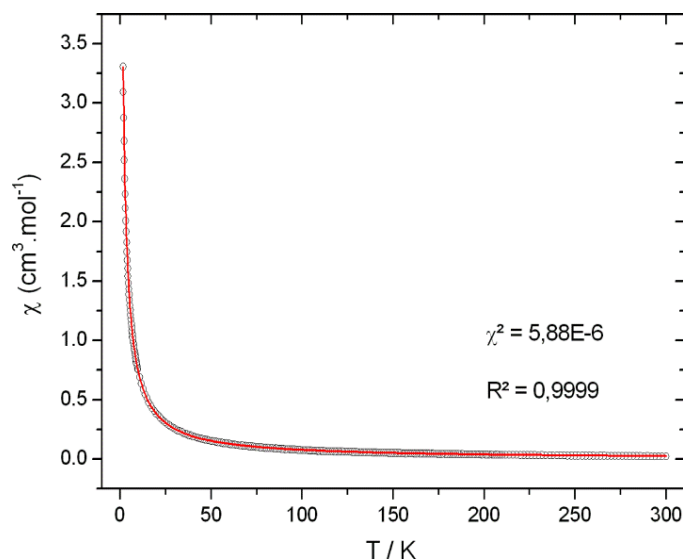


Figure 6.9. Evolution thermique de la susceptibilité magnétique du composé  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ . Le trait rouge correspond à l'ajustement des données à l'équation (6.1).

L'ajustement des données expérimentales à l'équation (6.1) conduit à un paramètre d'interaction isotrope entre ions  $Gd(III)$  de 0,043(1) K. Le facteur de Landé, supposé isotrope, est égal à 2,00(1). Un échange faiblement antiferromagnétique est en accord avec ce qui est attendu pour le mode de connexion  $(\kappa^1-\kappa^1-\mu_2)(\kappa^2-\kappa^1-\mu_2)$  entre les ions  $Gd(III)$  de notre solide hybride, en comparaison avec ce qui a déjà été observé pour des dimères isolés dans lesquels la connexion entre les cations est similaire [18].

En résumé, le composé  $Gd(HCOO)(C_8H_4O_4)$  est donc paramagnétique jusqu'à la température la plus basse investiguée (1,8 K) et se caractérise par de faibles interactions antiferromagnétiques entre les cations  $Gd(III)$  plus proches voisins. Notons que l'emploi de ce modèle signifie que les interactions d'échange interdimères dans le plan (b,c) sont négligées devant les interactions intradimère.

### 6.5.3 Effet magnétocalorique de $Gd(HCOO)(C_8H_4O_4)$

#### 6.5.3.1 Calcul de l'effet magnétocalorique à partir des isothermes d'aimantation

Des courbes d'aimantation isothermes ont été enregistrées entre 1,8 et 20 K pour des champs appliqués jusqu'à 9 T (Figure 6.10). Pour la température la plus basse possible (1,8 K), l'aimantation sature autour de 7,05  $\mu_B \cdot mol^{-1}$ . La variation d'entropie magnétique a été calculée à partir de ces données en utilisant la relation de Maxwell

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH$$

et en intégrant pour différentes variations de champ magnétique  $\mu_0 \Delta H = H_f - 0$ . Les résultats sont présentés sur la Figure 6.11 et les données y sont présentées en  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$  (variation d'entropie massique).

Pour une forte variation de champ magnétique ( $\mu_0 \Delta H = 9$  T), la variation d'entropie magnétique  $-\Delta S_M$  augmente continument entre 20 K et 2,25 K, température pour laquelle un maximum est observable et atteint 47,0  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ . Cette valeur est donc quasiment équivalente à celle de l'entropie maximale attendue pour un ion  $Gd(III)$  isolé pour lequel  $S_M^{\max} = R \ln(2S+1) = 2,08R$ , soit 47,2  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ . Le maximum à  $T \approx 2,25$  K est observé pour les variations de champ magnétique supérieures ou égales à 3 T. La variation d'entropie magnétique pour  $\mu_0 \Delta H = 5$  T, généralement utilisée comme référence dans la littérature, est de 42,4  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ .

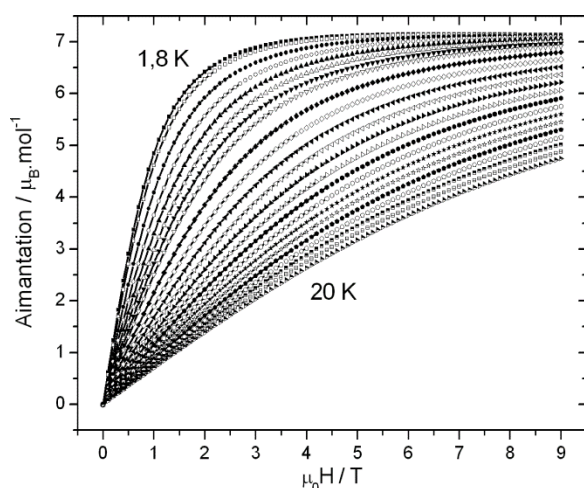


Figure 6.10. Courbes d'aimantation isothermes enregistrées en champ croissant entre 1,8 K et 20 K pour le composé  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ .

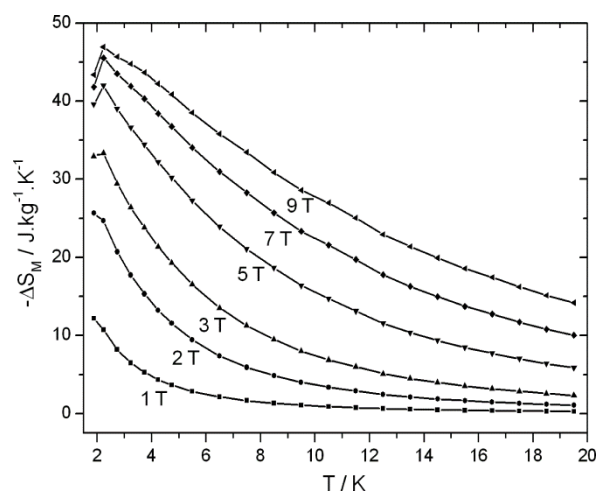


Figure 6.11. Evolution thermique de la variation d'entropie magnétique de  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$  calculée à partir des données de la Figure 6.10.

### 6.5.3.2 Comparaison à d'autres matériaux magnétoréfrigérants cryogéniques

Les composés à base de gadolinium sont d'excellents candidats pour la réfrigération magnétique, aussi bien pour les températures cryogéniques que pour les températures proches de l'ambiante. Le fort moment de spin des ions  $\text{Gd(III)}$  ( $S = 7/2$ ) favorise une large variation d'entropie magnétique [le maximum d'entropie magnétique vaut  $R \ln(2S+1)$ ], et son caractère isotrope lui permet d'être facilement polarisable par un champ magnétique externe. Ce dernier point est crucial pour les applications en réfrigération magnétique pour deux raisons. D'une part une polarisation aisée des spins par le champ limitera l'utilisation de champs magnétiques très intenses, permettant ainsi de réduire le poids, l'encombrement, la complexité et le coût de l'installation. D'autre part, l'absence d'hystérèse magnétique lors de la désaimantation de composés contenant de tels ions est évidemment un point essentiel car, en pratique, les cycles aimantation / désaimantation sont réalisés en continu et doivent permettre une variation d'aimantation la plus large possible à chaque cycle. L'ensemble de ces particularités explique le choix du matériau au gadolinium parmi les composés de la série pour l'étude des propriétés magnétocaloriques.

Différentes familles de matériaux ont été étudiées pour leurs propriétés magnétocaloriques cryogéniques. Comme nous l'avons évoqué en introduction, les sels paramagnétiques de gadolinium ont été les premiers utilisés pour les expériences de désaimantation adiabatique. L'intérêt de ces sels réside dans la présence de molécules d'eau structurales permettant d'isoler les centres paramagnétiques les uns des autres et ainsi d'empêcher la mise en ordre magnétique à longue distance jusqu'aux températures les plus basses. Outre le composé

historique  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  utilisé par Giauque et McDougall, l'acétate de gadolinium tétrahydraté  $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a récemment été étudié en détails [19]. Dans ce sel, les ions  $\text{Gd(III)}$  sont associés sous forme de dimères comme dans notre composé mais le mode de connexion est différent et génère une faible interaction ferromagnétique. Cette interaction ferromagnétique a été désignée comme responsable de l'effet magnétocalorique très élevé observé pour des variations de champ magnétique d'amplitude réduite dans ce composé [pour  $\mu_0\Delta H = 1 \text{ T} : 27 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  vs.  $12 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  dans le cas du solide hybride  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ ]. Les auteurs [19] ont attribué le fort EMC en champ faible à l'augmentation de la valeur totale du spin du dimère. La Figure 6.12 compare l'évolution de la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique ( $-\Delta S_M^{\max}$ ) en fonction de la variation de champ magnétique pour le cas des 'dimères antiferromagnétiques' [ $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ ] et pour le cas des 'dimères ferromagnétiques' [ $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ].

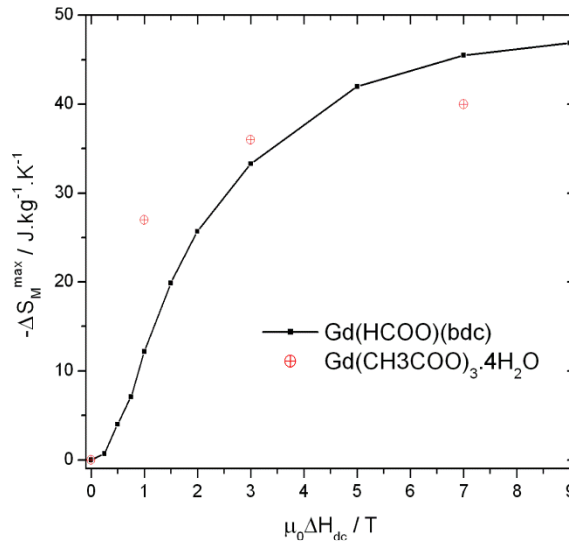


Figure 6.12. Diagramme ( $-\Delta S_M^{\max}$ ,  $\mu_0\Delta H$ ) du solide hybride  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$  (dimères antiferromagnétiques). Les symboles rouges sont les points de mesure disponibles pour l'acétate de gadolinium tétrahydraté  $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (dimères ferromagnétiques) [19].

D'autres composés ont été étudiés pour leur effet magnétocalorique cryogénique, parmi lesquels *i)* des alliages intermétalliques (dont l'intérêt est souvent limité pour les très basses températures en raison de leur mise en ordre magnétique, voir par exemple [20]), *ii)* le grenat  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  qui est le matériau de référence pour les applications à très basse température (mise en ordre à 25 mK [21]), ou encore *iii)* les aimants moléculaires [22-29]. Cette dernière voie a connue un grand intérêt au cours des toutes dernières années. Les clusters moléculaires contenant des ions  $\text{Gd(III)}$  peuvent être modifiés par l'utilisation de ligands organiques variés dans le but de maximiser le spin de l'état fondamental (i.e. en synthétisant des clusters

dans lesquels des interactions ferromagnétiques existent entre les ions  $Gd(III)$  afin d'améliorer l'EMC en champ faible). Les clusters magnétiques de type SMMs sont en général synthétisés de manière à maximiser l'anisotropie magnétique afin d'augmenter les températures de blocage superparamagnétique. La conception d'amas moléculaires pour la réfrigération magnétique diverge donc en ce point des composés SMMs puisqu'il s'agit au contraire de minimiser l'anisotropie magnétique pour les raisons déjà évoquées.

Le Tableau 6.5 permet de comparer les performances en termes d'EMC pour les différentes catégories de matériaux évoquées. Nous nous sommes concentrés sur les composés pour lesquels la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique ( $-\Delta S_M^{\max}$ ) est obtenue pour des températures inférieures à 10 K. Une variation de champ magnétique de 2 T (i.e. pouvant être obtenue avec des aimants permanents) est considérée, excepté lorsque les données ne sont pas disponibles. Les variations d'entropie magnétique volumiques sont également données dans ce tableau car elles sont technologiquement plus significatives (la région pour laquelle le champ est maximal a un volume limité).

Tableau 6.5. Température ( $T_m$ ) et valeurs ( $-\Delta S_M^{\max}$ ) du maximum de la variation d'entropie magnétique pour une variation de champ ( $\mu_0 \Delta H$ ) de 2 T (sauf cas contraire mentionné) parmi les meilleurs matériaux magnéto­réfrigérants pour lesquels  $T_m < 10$  K.

| Matériau                                                                      | T <sub>m</sub> | (-ΔS <sub>M</sub> <sup>max</sup> )     |                                                        | référence |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|
|                                                                               | (K)            | (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | (mJ.cm <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup> ) <sup>[a]</sup> |           |
| <i>Grenats</i>                                                                |                |                                        |                                                        |           |
| Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                               | 1,1            | 20,2                                   | 143                                                    | [21]      |
| <i>Alliages intermétalliques</i>                                              |                |                                        |                                                        |           |
| HoCuSi                                                                        | 8,3            | 16,7                                   | 130,8                                                  | [20]      |
| <i>Composés moléculaires</i>                                                  |                |                                        |                                                        |           |
| Gd <sup>III</sup> <sub>36</sub> Ni <sup>II</sup> <sub>12</sub> <sup>[b]</sup> | 2              | 10                                     | 23                                                     | [22]      |
| Ni <sup>II</sup> <sub>6</sub> Gd <sup>III</sup> <sub>6</sub> <sup>[b]</sup>   | 3              | 12                                     | 19,8                                                   | [23]      |
| Cu <sup>II</sup> <sub>5</sub> Gd <sup>III</sup> <sub>4</sub> <sup>[b]</sup>   | 1,3            | 23 <sup>[3 T]</sup>                    | 45,7 <sup>[3 T]</sup>                                  | [24]      |
| Gd(OAc) <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O                                       | 1,2            | 36 <sup>[3 T]</sup>                    | 71,6 <sup>[3 T]</sup>                                  | [19]      |
| Gd(HCOO)(bdc)                                                                 | 1,9            | 25,7; 33,3 <sup>[3 T]</sup>            | 68,4; 88,8 <sup>[3 T]</sup>                            | [30]      |

[a] Variations d'entropie volumiques évaluées à partir des données massiques et des valeurs de densité. [b] Stœchiométries des métaux (voir références pour les formules complètes).

Les composés intermétalliques et les grenats se caractérisent par des variations d'entropie magnétique massiques plus faibles et des variations d'entropie magnétique volumiques plus élevées que celles des composés moléculaires en raison de leurs densités plus élevées.

Parmi les composés moléculaires, seuls les sels paramagnétiques ont des propriétés comparables à celles du solide hybride  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{bdc})$ . Ce premier point s'explique principalement par le fait que ces matériaux se caractérisent par un rapport massique métal/ligands particulièrement faible (centres paramagnétiques très (trop) dilués). Pour une variation de champ magnétique  $\mu_0\Delta H = 3 \text{ T}$ , la valeur massique de  $-\Delta S_{\text{M}}^{\text{max}}$  du solide hybride reste légèrement inférieure à celle du dimère ferromagnétique  $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Cette tendance s'inverse nettement lorsqu'une variation d'entropie volumique est considérée : la valeur pour  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  prend alors plus rapidement l'avantage sur celle de  $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à mesure que  $\mu_0\Delta H$  augmente. Cette différence est attribuable au rapport massique métal/ligands plus élevé pour  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  (42,9 % vs. 38,7 % pour l'acétate) ou, autrement dit, à la masse molaire plus faible de notre composé (366,38 g.mol<sup>-1</sup> pour un ion  $\text{Gd(III)}$  vs. 812,50 pour deux ions  $\text{Gd(III)}$  dans l'acétate).

En résumé, pour de fortes variations de champ magnétique, l'hybride  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  présente une variation d'entropie magnétique massique parmi les plus élevées, voire la plus élevée jamais mesurée. Parmi les composés moléculaires déjà étudiés pour leurs propriétés magnétocaloriques,  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  possède la masse volumique la plus élevée. Il en résulte d'excellentes valeurs volumiques pour  $-\Delta S_{\text{M}}^{\text{max}}$  (125 mJ.cm<sup>-3</sup>.K<sup>-1</sup> pour  $\mu_0\Delta H = 9 \text{ T}$ ).

### 6.5.3.3 Intérêt des solides hybrides en comparaison avec les sels paramagnétiques

Au cours de ce travail [30], nous avons montré que certains solides hybrides de type MOFs peuvent disposer d'excellentes propriétés magnétocaloriques. En particulier, les valeurs obtenues sont comparables avec celles des sels paramagnétiques utilisés dans les réfrigérateurs à désaimantation adiabatique pour la production des très basses températures [12,13,31,32].

Il faut souligner un certain nombre d'avantages importants du composé  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{bdc})$ . Contrairement aux sels hydratés au sein desquels les cations peuvent perdre leur cage de solvant à des températures inférieures à 100 °C, notre composé présente une excellente stabilité thermique jusqu'à 350°C (c.f. §6.2). Il est également insoluble dans les solvants les plus courants. Ces caractéristiques peuvent présenter un intérêt en termes de facilité de manipulation durant l'assemblage des réfrigérateurs à désaimantation adiabatique, ou simplement en raison du fait qu'une bonne résistance thermique au-delà de la température

ambiante peut être nécessaire à certaines applications comme le spatial. La déshydratation des sels paramagnétiques est un problème technologique déjà évoqué [12,13,31].

En somme,  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  peut être considéré comme combinant les avantages des sels paramagnétiques (ions  $\text{Gd(III)}$  magnétiquement isolés entre eux par des molécules de faible masse molaire) à celles d'un matériau dans lequel de fortes connexions chimiques sont présentes selon les trois dimensions.

## 6.6 Conclusion et perspectives

Dans ce dernier chapitre nous avons présenté l'étude d'une série de composés de formule générale  $\text{Ln}(\text{HCOO})(\text{bdc})$ . Leur structure est équivalente à celle déjà obtenue avec le ligand dicarboxylate biphenyléthène-4,4'-dicarboxylique [4]. Une modulation de la structure, qu'il reste à étudier plus précisément, est apparue pour quatre composés voisins dans la série. Les composés à base d' $\text{Eu(III)}$  et de  $\text{Tb(III)}$  présentent des propriétés de luminescence dans la partie visible du spectre électromagnétique, comme attendu pour ces ions.

Nous avons présenté les propriétés magnétiques et magnétocaloriques du composé au gadolinium. Par le biais de mesures d'aimantation nous avons pu évaluer son effet magnétocalorique jusqu'à 1,8 K et ainsi montrer que les solides hybrides de type MOFs sont de bons candidats pour ces applications. Le composé choisi dans cette étude s'est avéré particulièrement intéressant pour deux raisons : sa faible masse molaire et sa robustesse.

Par la suite, il sera nécessaire de réaliser des mesures magnétiques et de chaleur spécifique aux températures inférieures à 1,8 K afin de compléter cette étude. Le magnétisme et l'EMC des autres composés de la série à base d'ions paramagnétiques restent également à préciser.

La multitude d'architectures offerte par la chimie des solides hybrides organique – inorganique permet d'envisager l'extension de cette étude à d'autres composés. Il serait notamment intéressant d'étudier un solide hybride similaire se caractérisant par de faibles interactions ferromagnétiques entre les ions  $\text{Gd(III)}$ , afin d'améliorer l'EMC pour de faibles variations de champ. La synthèse de solutions solides dans la série  $\text{Ln}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  permet également d'envisager des matériaux bi-fonctionnels (effet magnétocalorique et luminescence). Notons pour finir que, malgré la faible conductivité thermique des solides hybrides [33], ces matériaux sont également connus pour leur facilité à être déposés sur des surfaces métalliques (échangeurs thermiques en l'occurrence), permettant ainsi d'envisager leur intégration à un réfrigérateur à désaimantation adiabatique.

## Références

- [1] Chen, W.; Wang, J.; Chen, C.; Yue, Q.; Yuan, H.; Chen, J.; Wang, S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 944.
- [2] He, J.; Yu, J.; Zhang, Y.; Pan, Q.; Xu, R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9279.
- [3] Burrows, A. D.; Cassar, K.; Friend, R. M. W.; Mahon, M. F.; Rigby, S. P.; Warren, J. E. *CrystEngComm.* **2005**, *7*, 548.
- [4] Deng, Z. P.; Huo, L. H.; Wang, H. Y.; Gao, S.; Zhao, H. *CrystEngComm.* **2010**, *12*, 1526.
- [5] Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.
- [6] Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162.
- [7] Richardson, F. S. *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 541.
- [8] Wang, S. N.; Sun, R.; Wang, X. S.; Li, Y. Z.; Pan, Y.; Bai, J. F.; Scheer, M.; You, X. Z. *CrystEngComm.* **2007**, *9*, 1051.
- [9] Geng, F.; Xin, H.; Matsushita, Y.; Ma, R.; Tanaka, M.; Isumi, F.; Iyi, N.; Sasaki, T. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9255–9260.
- [10] Giaume, W. F.; MacDougall, D. P. *Phys. Rev.* **1933**, *43*, 768.
- [11] Giaume, W. F.; MacDougall, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1175.
- [12] Luchier, N. dans *Clefs du CEA*, **2007-2008**, *56*, 107-110.
- [13] Luchier, N. dans *Technologies sub Kelvin*, **2009**, document CEA SBT/NL-09-03.
- [14] Luukanen, A.; Leivo, M. M.; Suoknuuti, J. K.; Manninen, A. J.; Pekola, J. P. *J. Low Temp. Phys.* **2000**, *120*, 281–290.
- [15] Pekola, J. P.; Heikkilä, T. T.; Savin, A. M.; Flyktman, J. T.; Giazotto, F. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 056804.
- [16] Enss, P. C.; Hunklinger, S. dans *Low-temperature physics*, Springer, **2005**, p 480.
- [17] Panagiotopoulos, A.; Zafiroopoulos, T.F.; Perlepes, S.P.; Bakalbassis, E.; Masson-Ramade, I.; Kahn, O.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P. *Inorg. Chem.* **1985**, *34*, 4918.
- [18] Rohde, A.; Urkand, W. *Dalton Trans.* **2006**, *24*, 2974.
- [19] Evangelisti, M.; Roubeau, O.; Palacios, E.; Camon, A.; Hooper, T. N.; Brechin, E. K.; Alonso, J. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6422.
- [20] Chen, J.; Shen, B. G.; Dong, Q. Y.; Hu, F. X.; Sun, J. R. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 152501.
- [21] Numazawa, T.; Kamiya, K.; Okano, T.; Matsumoto, K. *Physica B* **2003**, *329 – 333*, 1656.
- [22] Peng, J. B.; Zhang, Q.-C.; Kong, X.-J.; Ren, Y.-P.; Long, L.-S.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S.; Zheng, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10649.
- [23] Zheng, Y. Z.; Evangelisti, M.; Winpenny, E. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3692.
- [24] Langley, S. K.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Hooper, T.; Brechin, E. K.; Evangelisti, M.; Murray, K. S. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1166.
- [25] Manoli, M.; Johnstone, R. D. L.; Parsons, S.; Murrie, M.; Affronte, M.; Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4456.



- [26] Manoli, M.; Collins, A.; Parsons, S.; Candini, A.; Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11129.
- [27] Karotsis, G.; Evangelisti, M.; Dalgarno, S. J.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9928.
- [28] Zheng, Y. Z.; Evangelisti, M.; Winpenny, E. P. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 99.
- [29] Sessoli, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 43.
- [30] Sibille, R.; Mazet, T.; Malaman, B.; François, M. *Chem. Eur. J.* **2012**, DOI : 10.1002/chem.201200861
- [31] Hagmann, C.; Benford, D.J.; Richards, P.L. *Cryogenics* **1994**, *34*, 213.
- [32] Lounasmaa, O. V. dans *Experimental Principles and Methods Below 1 K*, Academic Press, London, **1974**.
- [33] Huang, B. L.; Ni, Z. ; Millward, A.; McGaughey, A. J. H.; Uher, C.; Kaviani, M.; Yaghi, O. *Int. J. Heat. Mass. Transfer.* **2007**, *50*, 405.

## Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons pu poursuivre le développement de la thématique de recherche ‘matériaux hybrides magnétiques’ développée par Michel François au sein de l’équipe 103 de l’Institut Jean Lamour. En ce qui concerne la chimie de ces matériaux, nous avons pu mettre en place des systèmes de synthèse informatisés originaux pour nos composés de type ‘Metal-Organic Frameworks’. Ces systèmes utilisent des pompes péristaltiques pour l’ajout contrôlé de réactifs, ce qui s’est révélé non seulement intéressant pour l’amélioration de la structuration de certains hybrides, mais également pour la découverte de nouveaux composés. Nous avons également développé un montage expérimental similaire dans une chambre anaérobie. Ce second système est très récent et n’a donc pu être utilisé pour la synthèse de la plupart des composés étudiés dans cette thèse. En revanche, son utilisation permettra l’obtention de certains composés exempts d’impuretés magnétiques dont la présence est bien souvent rédhibitoire à l’étude du magnétisme de nos hybrides dans lesquels le magnétisme est dilué.

Ces trois années ont permis de renforcer les liens entre les thématiques ‘matériaux hybrides’ et ‘composés métalliques’. La spectrométrie Mössbauer et la diffraction des neutrons ont été largement utilisés en collaboration étroite avec Bernard Malaman. La réalisation et l’exploitation de mesures magnétiques macroscopiques et de chaleur spécifique pour nos échantillons ont été approfondies grâce aux collaborations au sein de l’équipe (Thomas Mazet) ainsi qu’avec des membres extérieurs pour les mesures aux très basses températures (Elsa Lhotel, Institut Néel).

L’essentiel de ce travail de thèse a été consacré à la synthèse de composés hybrides, à leur caractérisation cristallographique et à l’étude de leurs propriétés magnétiques. Les synthèses ont en partie été dédiées à la réalisation de solutions solides bimétalliques de systèmes connus, et pour une autre part à un travail exploratoire ayant pour but la découverte de nouveaux édifices. Les études cristallographiques menées au cours de ces travaux avaient

comme but la détermination des structures de nouvelles phases hybrides, sur poudre comme sur monocristal, ainsi que la localisation d'éléments métalliques de numéros atomiques proches dans les solutions solides. L'étude des propriétés magnétiques de ces solides a été réalisée à l'aide de différentes techniques : mesures magnétiques par extraction (PPMS), mesures magnétiques sur différents magnétomètres à SQUID, mesures de chaleur spécifique, diffraction de neutrons et spectroscopie Mössbauer. Compte tenu des difficultés connues pour l'obtention de gros monocristaux de ces matériaux hybrides, toutes ces mesures physiques ont été réalisées sur des échantillons pulvérulents.

Le début du premier chapitre a permis de compléter puis d'étendre le travail de thèse d'Adel Mesbah concernant l'étude des solutions solides dans le système  $M_2(OH)_2(bdc)$ . Nous avons pu confirmer l'occupation préférentielle du cation ferreux pour le site M2 de la structure cristallographique dans les composés Fe/Co. Les propriétés magnétiques macroscopiques de ces échantillons ont été étudiées dans le détail et leur comparaison avec celles du composé au cobalt non substitué se sont montrées intéressantes : *i)* les transitions entre plusieurs états cantés à  $T < T_N$  apparaissent sur les courbes thermomagnétiques dans les composés substitués par du fer, *ii)* un troisième état canté est stabilisé à basse température pour l'échantillon contenant 25 % de fer, et *iii)* pour de faibles teneurs en fer le champ coercitif peut être réduit sans que l'aimantation rémanente ne soit beaucoup affectée. Nous avons pu confirmer la préférence des cations ferreux pour le site M2 par la mesure de la distribution des éléments métalliques dans le système Fe/Mn. Le magnétisme des solutions solides Co/Mn a montré des similarités avec les composés Fe/Co. Enfin, la diffraction magnétique des neutrons des composés Co/Mn et Fe/Mn a montré que, comme dans le cas des solutions solides Fe/Co, l'arrangement antiferromagnétique de deux sous-réseaux anti-C reste valable pour toutes les compositions.

Les travaux présentés dans la suite de ce chapitre ont permis d'établir les structures cristallographiques des composés  $M_2(OH)_2(\text{dicarboxylate})$  avec dicarboxylate = bpdc et tdc. La similitude de ces structures avec celles des composés  $M_2(OH)_2(bdc)$  était attendue dans le cas du ligand linéaire bpdc. En revanche, dans le cas du ligand tdc, cette similarité était loin d'être prévisible étant donnée la géométrie de cette molécule (ligand 'en forme de V'). D'un point de vue magnétique, seuls des résultats partiels ont pu être présentés pour ces deux nouvelles structures, et la réalisation d'autres échantillons qui permettront de pallier à ces lacunes est un des objectifs des futurs travaux de l'équipe.

Enfin, une description topologique a permis d'unifier l'ensemble des composés de formule générale  $M_2(OH)_2(\text{dicarboxylate aromatique})$ .

La résolution structurale *ab initio* par diffraction des rayons X synchrotron sur poudre présentée dans le chapitre 2 nous a permis de déterminer avec une excellente précision

la structure inédite du composé  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{tdc})_2$ . Il a été possible de montrer grâce à quelques synthèses réalisées avec différents temps de chauffage hydrothermal que la formation de ce composé se fait progressivement à partir de la phase ‘basse température’  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tdc})$  présentée au chapitre 1. Cette transformation est assez étonnante en comparaison avec ce qui est habituellement observé puisque le composé obtenu par chauffage est ici le moins condensé. L’étude *in situ* du passage entre ces deux phases est une perspective très intéressante. Nous prévoyons de réaliser un suivi de cette transformation par des expériences de diffraction et d’absorption des rayons X. L’étude des propriétés magnétiques de  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2(\text{tdc})_2$  a permis de mettre en évidence un comportement antiferromagnétique avec  $T_N = 17,7$  K. Des mesures préliminaires de diffraction des neutrons suggèrent une structure magnétique incommensurable qu’il conviendra de préciser dans le futur.

L’étude développée au chapitre 3 montre l’existence d’un composé hydraté associant le ligand bpdcc au cation  $\text{Mn(II)}$  :  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{bdc})$ . Nous avons pu montrer que la stoechiométrie de ce composé, différente de celle observée pour la phase  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})$ , est due à l’existence de deux types de plans ‘inorganiques’. Le premier type de plan est identique à ceux de ce composé à base de bdc alors que le second est inédit et contient des ions  $\text{Mn(II)}$  en coordination pentaédrique. L’existence de deux sous-réseaux inorganiques est rare. Les mesures magnétiques montrent une mise en ordre antiferromagnétique à environ 5 K et l’évolution thermique de la chaleur spécifique suggère une possible mise en ordre des deux types de plans magnétiques à des températures distinctes d’environ 0,8 K.

Le chapitre 4 représente une large part de ce travail de thèse. Nous avons réussi à isoler le composé  $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$ , sous forme de petits monocristaux ayant permis une détermination précise de sa structure. La structure de ce composé est très originale et est très intéressante pour une étude magnétique : *i)* la chaîne à 10 atomes de carbones assure une bonne isolation entre les chaînes magnétiques, *ii)* les ions  $\text{Co(II)}$  sont d’excellents candidats pour l’observation de propriétés magnétiques originales. Nous avons pu montrer qu’un ordre magnétique à longue distance et la relaxation lente de l’aimantation coexistent dans ce matériau. La détermination de la structure magnétique d’un composé pour lequel le magnétisme est si dilué et pour lequel les atomes d’hydrogène sont présents en si grande proportion est loin d’être courante. Enfin, des expériences de diffraction des neutrons sous champ magnétique sont venues conforter l’idée selon laquelle la température apparente de mise en ordre augmenterait fortement lorsqu’un champ magnétique est appliqué à ce matériau.

Au chapitre 5 nous avons dans un premier temps étudié le comportement magnétique d’échantillons appartenant à une série de composés lamellaires de formule générale  $\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4)_2$  et dans laquelle seule la distance interplanare varie. Nous avons pu observer que le magnétisme de ces échantillons est peu sensible à la distance entre les plans magnétiques, en accord avec le modèle dipolaire proposé par Drillon et Panissod. De telles

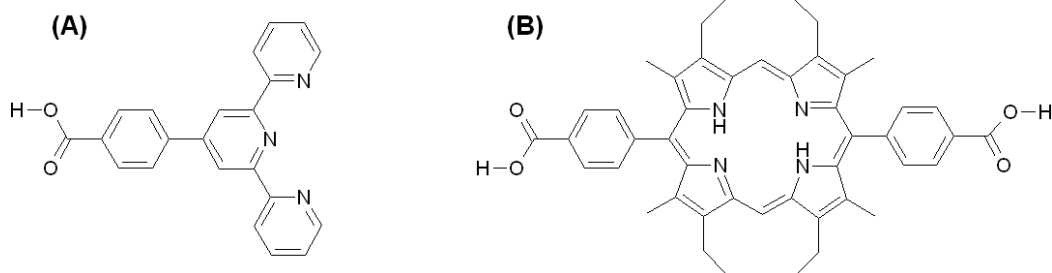
études ont déjà été réalisées. Dans cette première partie du chapitre 5 nous avons également pu montrer l'existence de la phase  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$  qui semble avoir été ignorée jusqu'alors, et ce malgré les nombreuses études déjà réalisées dans le système métal de transition 3d –  $\text{H}_2\text{O}$  et/ou  $\text{OH}^-$  – succinate.

Dans la seconde partie du cinquième chapitre nous avons étudié les propriétés magnétiques d'un système déjà connu de formule  $\text{M}_5(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4$ . Le choix de ce système s'est fait sur plusieurs critères : l'existence de ces composés avec les cations  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  et  $\text{Co(II)}$  permet d'envisager de nombreuses modulations par diverses substitutions, leur structure présente trois sites différents pour les éléments magnétogènes, ils sont facilement synthétisés et leur cristallinité est excellente, et enfin leurs propriétés magnétiques n'ont été que très brièvement décrites dans la littérature. Des échantillons des trois composés purs ainsi que de 5 compositions pour chacune des trois familles de solutions solides possibles (Fe/Co, Co/Mn et Fe/Mn) ont été synthétisés. Nous avons concentré l'étude du magnétisme sur les trois composés purs afin de pouvoir préciser leurs comportements. Ces systèmes présentent des températures d'ordre inférieures à 10 K alors que les interactions magnétiques dans ces composés semblent bien plus fortes. La structure magnétique du composé ferreux a été résolue et corrobore les propriétés magnétiques en montrant que l'arrangement des moments résulte d'un degré de frustration élevé. Nous avons également pu préciser les températures de mise en ordre magnétique des composés à base de  $\text{Mn(II)}$  et de  $\text{Co(II)}$ . L'étude de la distribution des cations à travers les 3 sites de la structure a été réalisée par différentes méthodes que nous avons comparées. En particulier, nous avons montré que les données acquises sur un diffractomètre de laboratoire permettent d'obtenir des résultats valides quant à la localisation d'éléments ne différant que par deux électrons.

Le chapitre 6 a montré l'existence de composés simples et robustes de formule générale  $\text{Ln}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  avec  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ . Leur étude par diffraction des rayons X sur poudre et monocristaux a montré une évolution régulière des propriétés structurales avec, toutefois, l'existence d'une modulation pour les composés à base de Y, Dy, Ho et Er. Le composé de formule  $\text{Gd}(\text{HCOO})(\text{bdc})$  présente de très bonnes propriétés magnétocaloriques. Nous avons pu émettre l'idée selon laquelle de tels solides hybrides contenant du gadolinium en proportion importante par rapport aux autres éléments peuvent être de bons candidats pour les applications de la réfrigération à très basse température, notamment en raison de leur robustesse (stabilité thermique et faible solubilité).

Pour conclure et évoquer de plus larges perspectives, notons également que la synthèse de nouveaux ligands a été réalisée en parallèle aux travaux présentés dans ce mémoire. Ces molécules ont été pensées, choisies et synthétisées en raison du fait qu'elles peuvent, non plus uniquement jouer un rôle structural dans le matériau final, mais également apporter une propriété supplémentaire voire interagir avec la partie inorganique (approche synergique, c.f.

Introduction générale). Notre choix s'est porté sur deux molécules : une terpyridine fonctionnalisée par un groupement carboxyphényl (A) et une porphyrine dicarboxylique (B).



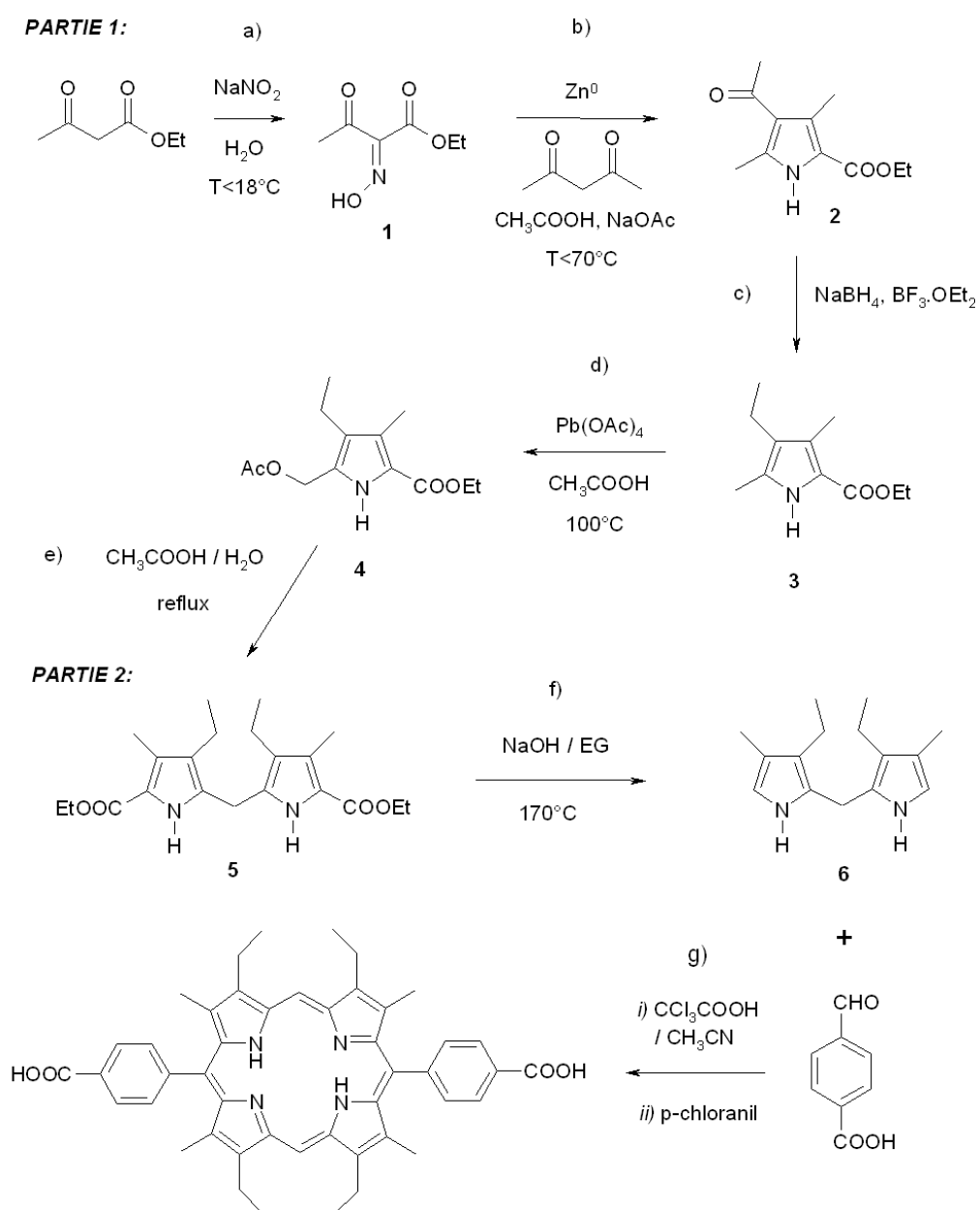
La synthèse de ces deux ligands a été réalisée en collaboration étroite avec Raphaël Schneider (ENSIC). L'utilisation de la terpyridine permet, après complexation de deux molécules à un cation, de former un ligand supramoléculaire linéaire capable de remplacer les dicarboxylates simples utilisés au cours de cette thèse (bdc, bpd...*...*). Cette idée est motivée par plusieurs considérations. D'une part, les complexes de formule  $M(II)(\text{terpyridine})_2$  avec  $M(II) = Fe(II)$  ou  $Co(II)$  sont connus comme étant des briques élémentaires des composés à transition de spin en raison du champ de ligands créé par les six atomes d'azote. Cette première propriété permet par exemple d'imaginer un matériau hybride lamellaire dans lequel coexisteraient un complexe à transition de spin et des plans magnétiques pouvant s'ordonner entre eux. D'autre part, un tel édifice permettrait de placer un cation métallique au milieu de l'espace interplanare, cation pouvant servir de sonde. Cette seconde caractéristique se retrouve également dans la porphyrine puisque le cœur de cette molécule peut être déprotoné pour accueillir un cation métallique monovalent ou bivalent. Ce deuxième ligand se caractérise surtout par ses propriétés optiques remarquables et bien connues. La capacité du noyau porphyrinique à absorber de l'énergie lumineuse puis à la transférer et/ou à la réémettre sont les propriétés qui ont motivées la synthèse de cette molécule. Le greffage iono-covalent de la molécule B à un sous-réseau inorganique magnétique permettrait d'envisager des propriétés magnéto-optiques pour le solide hybride final.

Ces deux ligands ainsi que leurs versions complexées avec des ions  $Co(II)$  ont pu être synthétisés au cours de cette thèse. Les quelques essais de synthèse de solides hybrides à partir de ces molécules se sont avérés infructueux pour l'heure. La réalisation de ces hybrides constitue ainsi l'une des perspectives dans les travaux de l'équipe.

La synthèse et la structure de la porphyrine dicarboxylique sont données en annexes. La molécule incluant le motif terpyridine a été synthétisée selon des méthodes largement décrites dans la littérature et seule la structure cristallographique du complexe au  $Co(II)$  est donnée en annexe.

# Annexe : nouveaux ligands dicarboxyliques

## A.1 Synthèse de la porphyrine disubstituée '5,15-bis(4-carboxyphényl)porphyrine'



**PARTIE 1 :**

a) L'acétoacétate d'éthyle (30.93 g ; 0,247 mol) et 50 mL d'acide acétique sont introduits dans un réacteur de 250 mL équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule isobare. Le réacteur est refroidit dans un bain de glace – acétone pendant l'ajout de la solution de  $\text{NaNO}_2$  (17.3 g ; 0,251 mol) dans 23,3 mL d'eau distillée. Le bain de glace est entretenu de manière à maintenir une température inférieure à 18°C dans le réacteur pendant toute la durée de l'ajout (2 heures). Le bain de glace a ensuite été enlevé et la solution agitée pendant une nuit. On obtient l'oxime **1** sous forme d'une solution jaune clair directement utilisée pour l'étape suivante.

b) Dans un réacteur de 500 mL muni d'une ampoule isobare sont placés : l'acétate de sodium (90 g ; 1.66 mol), l'acide acétique glacial (300 mL) et la 2,4-pentanedione (30.8 mL ; 0.3 mol). Le mélange obtenu est refroidit grâce à un bain de glace. L'addition de la solution d'oxime **1** et de la poudre de Zn (40 g ; 0,61 mol) est effectuée par petites portions pendant 2 heures de manière à maintenir une température inférieure à 70°C. La solution devient jaune – verte et est agitée pendant 3 heures de plus dans le bain de glace. La réaction est ensuite versée sur 200 mL d'eau glacée. Le précipité est ensuite filtré sur Büchner et lavé à l'eau. Le solide obtenu est dissous dans de l'éthanol chaud puis filtré afin d'éliminer la poudre de zinc. La solution est évaporée pour donner un solide ensuite purifié par une recristallisation dans un mélange eau – éthanol (1 : 1). On obtient ainsi le cétopyrrole **2** sous la forme d'un solide blanc (32,43 g ; 0,155 mol). Le rendement global de ces deux premières étapes est de 63 %.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 300 K) :  $\delta$  = 10,26 (brs, 1H, NH), 4,33 (q,  $J$  = 7,5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,58 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,53 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,37 (t,  $J$  = 7,5 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

c) Le cétopyrrole **2** (32,43 g ; 0,155 mol) et  $\text{NaBH}_4$  (11,76 g ; 0,31 mol) sont placés en solution (100 mL THF fraîchement distillé) dans un réacteur de 500 mL sous atmosphère d'argon.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  est ajouté goutte à goutte via une ampoule isobare pendant 90 minutes. La solution est encore ajoutée 3 heures et l'avancement de la réaction suivi par CCM. On ajoute ensuite une faible quantité d'acide acétique glacial (1 mL) au milieu réactionnel qui est ensuite versé sur un mélange glace / eau distillée d'environ 120 mL. Le mélange obtenu est extrait au dichlorométhane (2 x 150 mL) et les phases séparées par décantation pendant plusieurs heures. La phase organique est alors séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrée puis évaporée pour donner un solide vert - bleu. Ce solide est ensuite dissous dans 80 mL d'un mélange eau – éthanol (1 : 1) à chaud. La solution est filtrée à chaud pour obtenir une solution dans laquelle se forme un précipité blanc - bleu au cours de son refroidissement. Après quelques minutes le précipité est filtré sur un fritté et le solide obtenu est lavé avec une solution eau – éthanol (1 : 1) froide afin d'obtenir le pyrrole **3** sous la forme d'un solide blanc après séchage sous vide (25,45 g ; 0.131 mol soit 85 % de rendement pour l'étape c).

d) Le pyrrole **3** (17,5 g ; 0.09 mol) est dissous dans l'acide acétique glacial (100 mL) dans un réacteur de 250 mL. L'acétate de plomb  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  (43.2 g ; 0,1 mol) est ajouté par petites fractions pendant 30 minutes à la solution de pyrrole sous agitation. La solution est chauffée



à 100°C à l'air pendant 15 minutes puis versée directement sur de l'eau froide (300 mL). Le précipité ainsi obtenu est filtré sur Büchner et lavé à l'eau (5 x 20 mL). L'acétoxypyrrole **4** est obtenu sous la forme d'un solide beige et 'floconneux' pouvant être utilisé directement dans l'étape suivante sans être complètement séché.

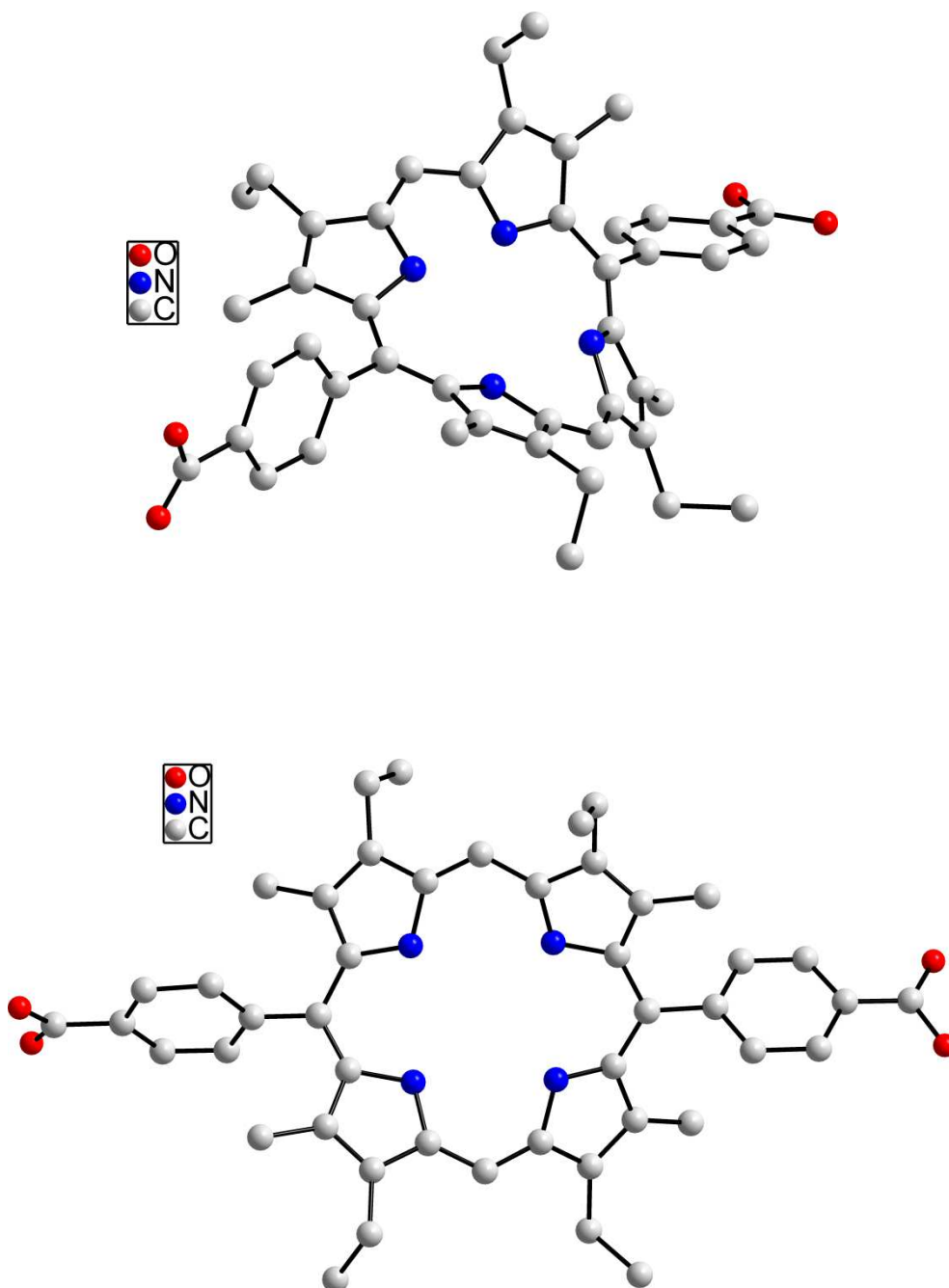
e) Dans un réacteur de 500 mL, l'acétoxypyrrole **4** est directement dissous dans l'acide acétique chaud (210 mL) et la solution portée à reflux à l'air. De l'eau est ensuite ajoutée (40 mL) et le mélange est chauffé à reflux pendant 15 minutes supplémentaires. Le milieu réactionnel est alors versé sur de l'eau (350 mL) et le tout laissé au repos toute une nuit. Le précipité ainsi obtenu est isolé par filtration sur Büchner puis séché sous vide. Le dipyrrométhane protégé par des groupements esters (**5**) est un solide beige qui peut être conservé au réfrigérateur. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K) :  $\delta$  = 8,73 (brs, 2H, NH), 4,27 (q, J = 7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,87 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,42 (q, J = 7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,31 (t, J = 7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,05 (t, J = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

## **PARTIE 2 :**

f) Le dipyrrométhane **5** (3,96 g ; 10,6 mmol) est placé dans 40 mL d'éthylène glycol chauffé à 100°C à l'abri de la lumière. Le mélange est ainsi dégazé sous argon pendant 15 minutes. Dix équivalents de soude NaOH (4,24 g ; 106 mmol) sont ajoutés et le chauffage est augmenté afin d'atteindre le reflux du mélange (environ 170°C). Cette température est maintenue pendant une heure puis le chauffage est coupé pour revenir doucement à température ambiante (1 heure sous argon). Le milieu réactionnel – visqueux – est ensuite dilué à l'eau (50 mL), extrait à l'hexane (4 x 50 mL) et séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation de l'hexane à l'abri de la lumière, le dipyrrométhane déprotégé (**6**) est obtenu sous la forme d'un solide très foncé immédiatement placé à -20°C, toujours à l'abri de la lumière (1,61 g ; 7 mmol soit 66 % de rendement). Le dipyrrométhane **6** doit être rapidement utilisé pour l'étape suivante.

g) Le dipyrrométhane déprotégé **6** (1,61 g ; 7 mmol) et le 4-carboxybenzaldehyde (1,05 g ; 7 mmol) sont dissous dans 80 mL d'acétonitrile. L'acide trichloroacétique (0,194 g ; 1,2 mmol) est ajouté et le mélange agité sous argon et dans l'obscurité pendant toute une nuit. Le para-chloranyl (2,79 g ; 11,4 mmol) dissous dans 80 mL de tétrahydrofurane est alors ajouté par une ampoule isobare sur 15 minutes. Le milieu réactionnel est agité 3 heures supplémentaires sous argon et à l'abri de la lumière. Les solvants sont ensuite évaporés et le solide très foncé ainsi obtenu est dispersé dans le méthanol. Une première filtration est alors réalisée grâce à un papier filtre sur Büchner. Le solide vert clair obtenu est éliminé et la suspension dans le méthanol récupérée pour être filtrée sous vide grâce à un fritté (porosité 4). De nombreux lavages sont réalisés sur le fritté jusqu'à ce que le méthanol soit incolore. La porphyrine violette attendue est ainsi récupérée sur le fritté (1,3 g ; 1,8 mmol soit 51% de rendement). UV-Vis (DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  nm) : 408, 506, 538, 576, 628.

Nous avons pu obtenir des monocristaux de cette porphyrine et établir le motif représenté ci-dessous.



La figure du haut permet de remarquer que la géométrie du motif porphyrinique est loin d'être plane.

## A.2 Structure du ligand étendu 'Co(II)[4'-(4-carboxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine]<sub>2</sub>'

