

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 SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
École Doctorale SESAMES

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Physique, Spécialités Matériaux Moléculaires et Cristallographie

14 novembre 2011

par **Dorothea Felicitas MADER**

**Relation structure – propriétés de commutation
dans les matériaux à transition de spin :
effet de nanostructuration et de dilution du cation métallique**

Membres du Jury :

Rapporteurs :	S. Triki	Professeur, LCEMCA, UBO, Brest
	J.-L. Hodeau	Directeur de recherche CNRS, Institut Néel, Grenoble
Examineurs :	K. Boukheddaden	Professeur, GEMAC, Université de Versailles
	M.-J. Stébé	Directrice de recherche CNRS, SRSMC, UHP Nancy I
	C. Lecomte	Professeur, CRM2, UHP Nancy I
	S. Pillet	Chargé de recherche CNRS, CRM2, UHP Nancy I
Invité :	E.-E. Bendeif	Maître de conférences, CRM2, UHP Nancy I

Table de matières

- I. Introduction
- II. Les matériaux moléculaires à transition de spin du Fe^{II}
- III. Dynamique de photo-commutation et de relaxation dans les systèmes mixtes $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$
- IV. Élaboration contrainte de nanoparticules dans des milieux inverses à base de tensioactif
- V. Conclusion et Perspectives
- VI. Annexes

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations, UMR UHP-CNRS 7036, avec le soutien financier du Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. Mes remerciements s'adressent à l'ensemble des personnes qui ont contribué à la réussite de ce travail.

Je remercie d'abord Monsieur le Professeur Claude Lecomte, Directeur du CRM2, de m'avoir accueillie dans son laboratoire depuis mes premiers pas dans la recherche scientifique et d'avoir co-dirigé cette thèse. Vous avez toujours été pour moi un modèle d'ouverture d'esprit, d'enthousiasme et de leadership.

J'exprime toute ma gratitude à mon encadrant de thèse Monsieur Sébastien Pillet, chargé de recherche au CRM2. Sans son accompagnement scientifique, sa disponibilité, son investissement personnel et ses précieux conseils, ce manuscrit n'aurait pas vu le jour.

Je remercie Monsieur El-Eulmi Bendeif, Maître de conférences au sein du CRM2 à l'Université Henri Poincaré, pour avoir suivi ce travail avec grand intérêt, pour ses conseils lors des mesures de diffraction, ainsi que pour son aide scientifique et son soutien moral.

La collaboration étroite avec le laboratoire de Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes de l'UHP est pour beaucoup dans le travail présent. Mes profonds remerciements vont à Marie-José Stébé, qui m'a fait découvrir la science de la matière molle. Sa motivation et son enthousiasme pour notre travail m'ont été d'une aide plus que précieuse. Je vous exprime ici toute ma reconnaissance, autant professionnelle que personnelle, ainsi qu'aux autres membres du laboratoire pour les nombreuses discussions, leur aide et leur soutien morale. Merci d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur Smail Triki, du Laboratoire Chimie, Électrochimie Moléculaires et Chimie Analytique à l'Université de Bretagne Occidentale, qui a accepté de juger ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Jean-Louis Hodeau, Directeur de recherche CNRS à l'Institut Néel de Grenoble, pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Je prie Monsieur le Professeur Kamel Boukheddaden, du Groupe d'Études de la Matière Condensée à l'Université de Versailles, d'accepter mes remerciements pour l'intérêt qu'il porte à mon travail et d'avoir accepté de l'examiner.

Je ne voudrais pas manquer de remercier l'ensemble des personnes de l'UHP et surtout du CRM2 qui ont contribué de façons différentes à ce travail. Un merci particulier à Anne Clause et Valérie Richalet pour leur soutien et leur aide, à Abdelatif Doudouh pour les magnifiques cristaux, à Pierrick Durand pour ses nombreux conseils techniques, à Mélanie Emo pour les heures que

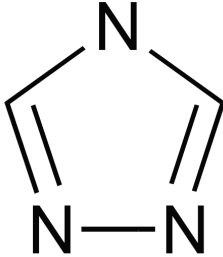
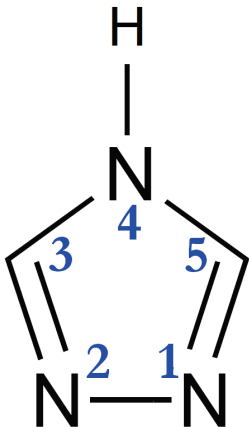
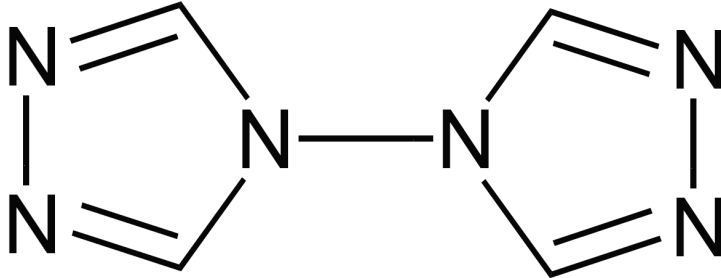
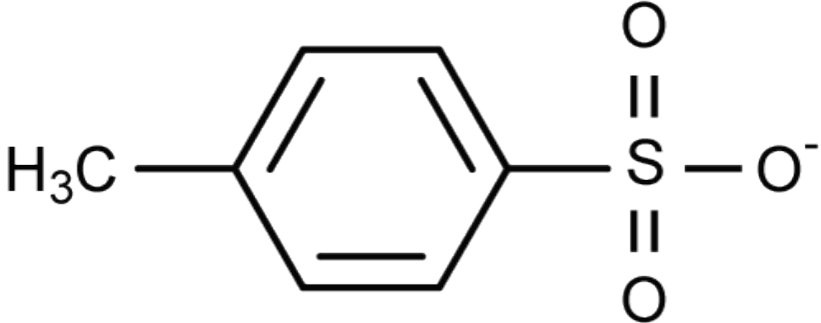
nous avons passées au SAXS, à Benoît Guillot et Slawomir Domagala pour leur coup de main en informatique ainsi qu'à Alexandre Robinot pour les moments de complicité au travail et à l'escalade.

Je remercie également Monsieur le Professeur Xavier Assfeld, directeur de l'école doctorale SESAMES. Merci Xavier de m'avoir toujours motivée et fait confiance. J'ai beaucoup apprécié de te côtoyer et de contribuer à l'organisation de l'école doctorale.

Merci Angelo d'avoir partagé mon quotidien, mes sauts d'humeur et les moments de complicité.

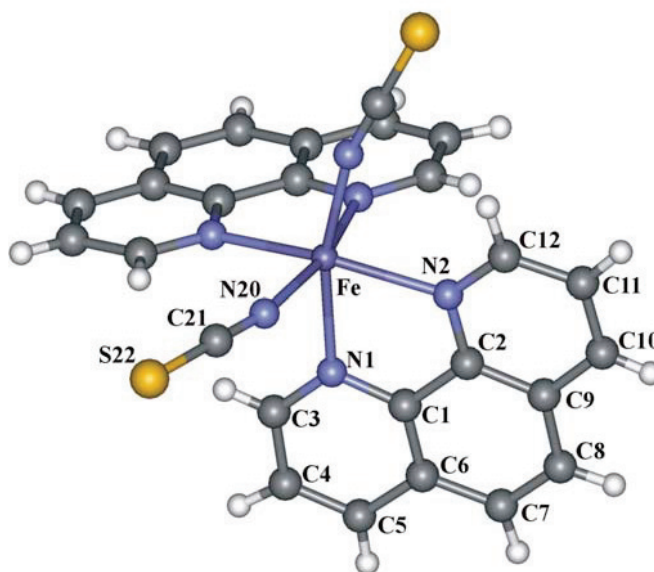
Je termine en remerciant toute ma famille qui a accompagné à distance, mais pour autant de façon très proche, mon travail à Nancy. Merci de m'avoir encouragée pendant les moments difficiles et d'avoir fêté les grandes et petites réussites de ma carrière de doctorante.

Abréviations et Formules Chimiques

Nom abrégé	Compléments
trz	Triazole 
Htrz	1,2,4(H)-Triazole 
btr	1,2,4-bitriazole 
Thiocyanate tosylate	NCS 

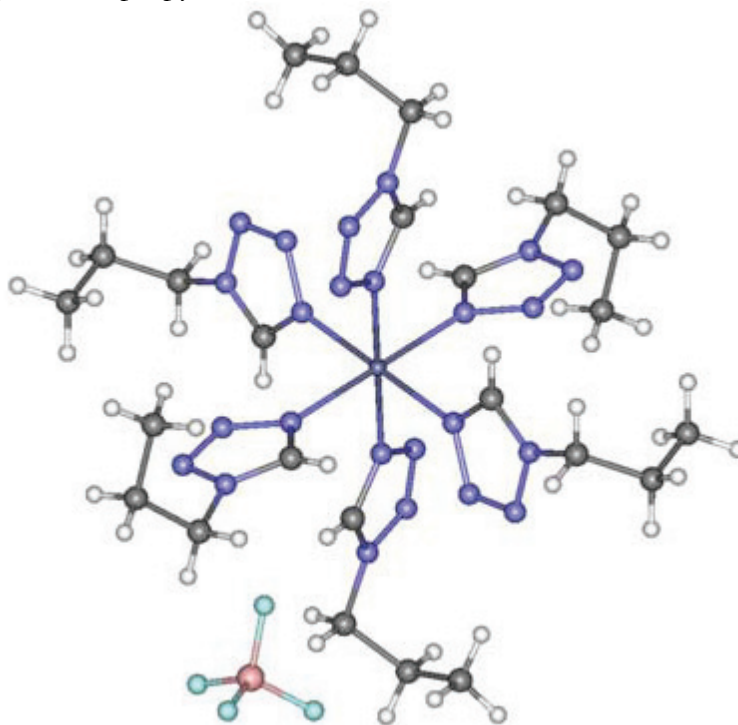
$[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$
[II.3]

phen = phenanthroline



$[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$
et composés isostructuraux
(p.ex. $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$)
[II.3]

ptz = 1-n-propyltetrazole

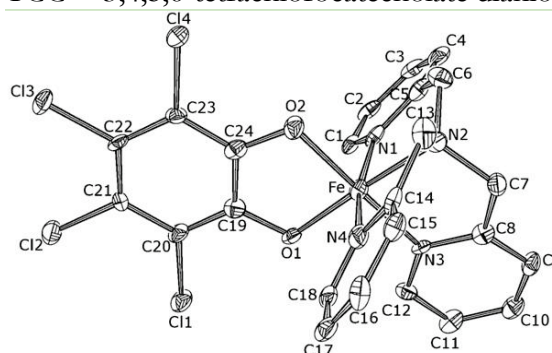


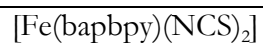
$[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TCC})]\text{PF}_6$

Collet et al., 2009,
Acta Cryst. B, 65(4), p. 474

TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine

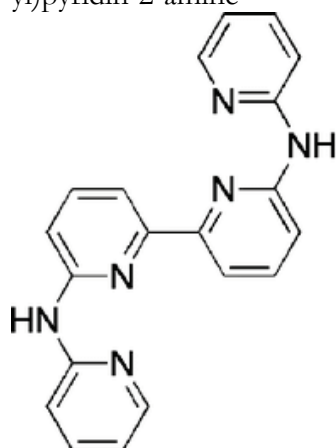
TCC = 3,4,5,6-tetrachlorocatecholates dianion



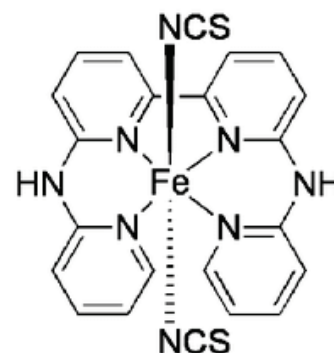


Bonnet et al., 2009,
Chem. Mater., 21 (6), p. 1123

bapbpy = N-(6-(6-(pyridin-2-ylamino)pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridin-2-amine

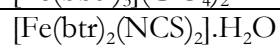
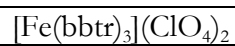


bapbpy

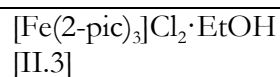
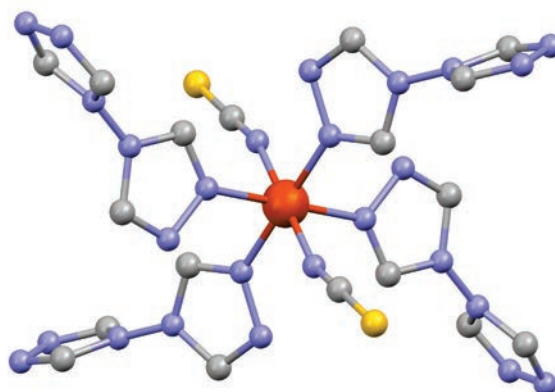


1

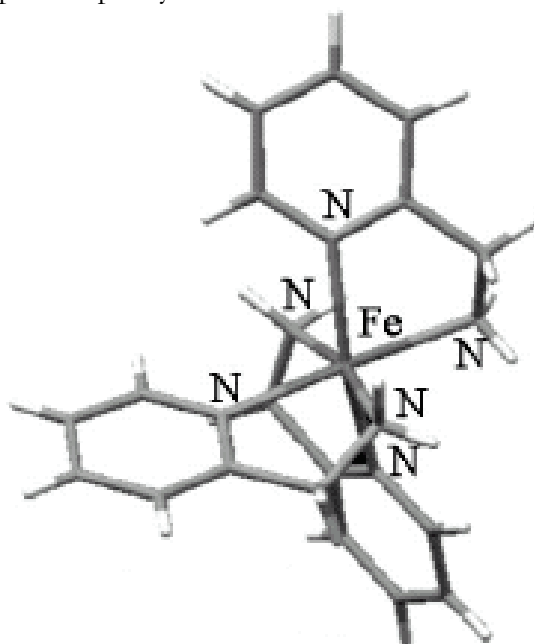
trans-[Fe(bapbpy)(NCS)₂]



bbtr=1,4-bis(1,2,3-triazol-1-yl)butane

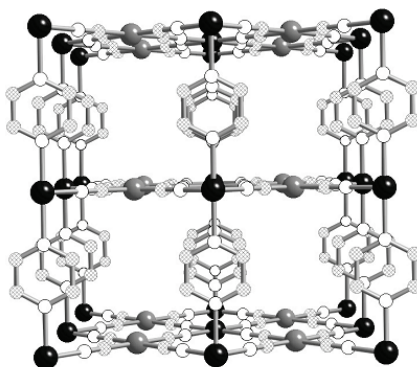


pic = 2-picolylamine



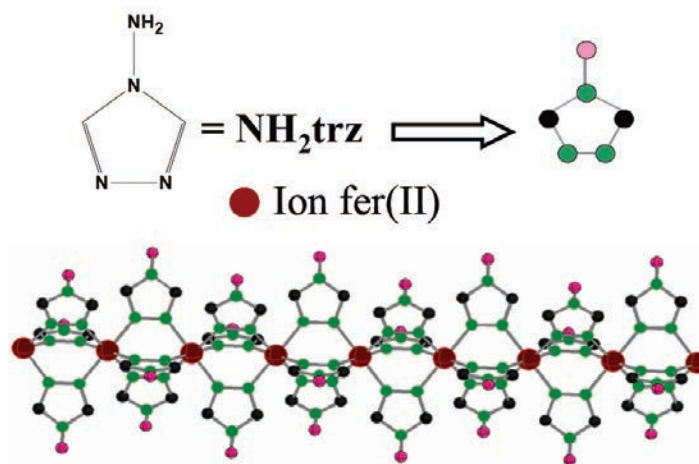
[Fe(L){M(CN)₄}]
[II.60]

(L = ligand, p.ex. pz = pyrazine (cf. figure), M = Ni, Pd ou Pt)

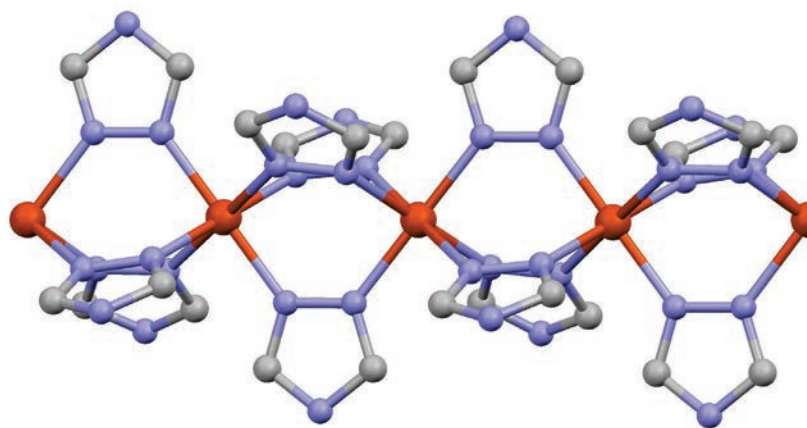


[Fe(NH₂trz)₃] A₂
[II.58]

NH₂trz = 4-amino-1,2,4-triazole
A = anion (p.ex. Br, tosylate)



[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)
(Désigné est le composé Fe(trz)₃, les atomes d'hydrogène en position 4 du cycle de triazole sont statistiquement distribués)



[Fe(hyetrz)₃](3-nitrophenylsulfonate)₂·3H₂O

hyetrz = 4-(2'-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole

I. Introduction générale

“It can be reasonably expected that the realization of nanotechnologic products and their introduction in the market will deeply affect the human quality of life, reducing drastically the waste of raw materials and energy and leading to a planetary revolution of social relations.” [I.1]

La miniaturisation de l'électronique suivant une approche « top-down » au fil des années se rapproche toujours plus de ses limites physiques. Par extrapolation empirique, G. E. Moore, co-fondateur d'Intel, prédisait que le nombre de transistors intégrés sur une plaquette de silicium doublerait chaque année. Cette prédiction s'est jusqu'ici révélée exacte, mais se voit de nos jours confrontée aux limites imposées par les effets quantiques. En outre, la miniaturisation demande de trouver des réponses techniques adéquates pour pousser les limites de ce qui a été jusqu'à ce jour considéré comme possible, ce qui fait exploser les coûts de fabrication.

Les matériaux moléculaires proposent une alternative à cette problématique en offrant des dimensions, mais aussi des niveaux de sensibilité et de sélectivité qu'aucun processus de fabrication par l'approche « top-down » d'un matériau solide conventionnel ne peut atteindre. L'utilisation d'une molécule pour accomplir une fonction électronique est devenue un domaine de recherche pluridisciplinaire, nommé « Électronique Moléculaire » au croisement de la chimie et de la physique.

Dans ce contexte, la recherche s'est intéressée à la fois à la conception, la réalisation chimique et la compréhension des propriétés physico-chimiques des matériaux moléculaires à transition de spin. Ces matériaux possèdent deux (ou plusieurs) états magnétiques différents chacun stable dans une certaine gamme de perturbation extérieure. Pour les complexes de Fe^{II} , on distingue notamment un état paramagnétique « haut spin » (HS, $S = 2$) et un état diamagnétique « bas spin » (BS, $S = 0$) dont la commutation peut être induite par un changement de température, de pression ou par irradiation lumineuse. Certains de ces matériaux présentent de plus un comportement hystérétique (domaine de bistabilité). Ceci leur confère le pouvoir d'enregistrement et de stockage de l'information. Les composés à base de Fe^{II} constituent la grande majorité des matériaux étudiés parmi la gamme d'ions des métaux de transition qui permettent une transition de spin.

Six besoins ont été exprimés [I.2] pour l'intégration de tels matériaux dans des éléments actifs d'électronique moléculaire :

1. La transition de spin s'effectue avec une large hystérèse (large domaine de bistabilité), ce qui confère au système un effet mémoire.
2. Les courbes de transition thermique à la descente et à la montée en température sont très abruptes.
3. Le domaine d'hystérèse thermique se trouve proche de la température ambiante.

4. L'état de spin est facilement détectable par un effet thermochromique prononcé.
5. Le composé est stable dans les deux états de spin dans son environnement d'utilisation, les courbes de transition sont reproductibles.
6. Le composé doit éviter toute pollution de l'environnement pendant sa fabrication et son utilisation.

Les deux premières conditions sont liées à la coopérativité de la transition. Le terme « coopérativité » désigne l'ensemble des mécanismes d'interactions intermoléculaires introduisant une mise en ordre dans une phase cristalline. Ces interactions s'opposent à l'agitation thermique qui favorise le désordre moléculaire avec une répartition aléatoire de molécules dans les deux états de spin et mènent à la formation de domaines de spin égal. Une activité de recherche intense est consacrée à la compréhension fondamentale du mécanisme de coopérativité, ainsi qu'au contrôle des propriétés de transition à travers la manipulation de l'architecture du réseau cristallin. La parfaite maîtrise de cette propriété est incontournable en vue d'une implication de ces matériaux dans de possibles applications.

Différents paramètres sont à même d'altérer ou de moduler les interactions coopératives. Une première approche consiste à diluer le matériau en remplaçant partiellement les cations Fe^{II} par des cations ne présentant pas de transition de spin (Zn^{II} par exemple). La dilution éloigne statistiquement les sites de transition, affaiblit les interactions inter- et intramoléculaires à l'origine du comportement coopératif, et inhibe ainsi la propagation du changement de l'état de spin par « effet domino ». Une deuxième possibilité de modification du comportement de la transition de spin consiste en une réduction en taille des systèmes. Dans beaucoup de cas, ceci conduit à un abaissement de la coopérativité (cf. chapitre II.4). Sachant que tout matériau cristallin est divisé en zones de structure sans défaut (appelées « domaines »), la finalité d'une telle miniaturisation consiste à la synthèse d'une particule monodomaine. La synthèse de nano-objets à transition de spin tente d'établir un lien entre les propriétés de transition d'une particule et sa taille ou sa morphologie. La synthèse de nanostructures sous contrôle de morphologie présente un défi dans le domaine de la chimie des matériaux, car les propriétés physiques et chimiques peuvent dépendre à la fois de la taille et de la forme des matériaux. L'élaboration de nanoparticules est souvent entreprise à travers le principe de croissance confinée ce qui limite « ab initio » la taille de la particule. Les systèmes inverses à base de tensioactif donnent une possibilité de restreindre l'environnement de réaction à une géométrie spécifique.

Le présent travail se propose d'évaluer l'influence de la dilution et de la réduction de taille sur les propriétés de transition de spin coopérative dans le régime thermiquement induit et photo-induit. Pour cela, des relations structures – propriétés sont déterminées en combinant des analyses cristallographiques à diverses caractérisations physico-chimiques. Deux matériaux hautement coopératifs ont été choisis à ce but.

Le manuscrit est divisé en trois chapitres :

La première partie dresse l'état de l'art des connaissances actuelles du phénomène de transition de spin, nécessaires à la compréhension de l'ensemble des résultats exposés. Elle débute par un bref rappel sur la notion de transition de spin et la théorie qui y est associée, avant d'approfondir les propriétés de photo-commutation et de relaxation. La dynamique spatio-temporelle de transition de spin des solides coopératifs est décrite. Ce chapitre est clôturé par une présentation des avancées récentes sur l'élaboration et les propriétés de nanomatériaux coopératifs à transition de spin.

Dans le second chapitre, nous analysons de façon systématique l'effet de la dilution du cation métallique sur les composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Le matériau $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ représente l'archétype des matériaux à transition de spin hautement coopératifs de basse dimensionnalité. Des mesures photocristallographiques de ces composés à très basse température sont dédiées à l'analyse des transitions de spin (relaxation HS \rightarrow BS et passage BS \rightarrow HS par irradiation lumineuse). Un intérêt particulier est porté à la réponse du réseau cristallin au processus de la transition de spin. L'objectif est de proposer un modèle micro- et mésoscopique des processus de commutation.

L'influence de la réduction de taille et de la modification de morphologie de nanoparticules sur les propriétés de transition de spin est étudiée dans le chapitre 4. Pour cela, des nano-objets de morphologie et taille variée du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ ont été synthétisés en environnement confiné par voie de synthèse en milieu inverse à base de tensioactif. Des solutions micellaires ainsi que deux phases cristal liquide (phase hexagonale inverse (H_2) et phase lamellaire (L_2)) ont été sélectionnées afin de parvenir à une nanostructuration du composé. Une multitude de techniques de mesure des propriétés physico-chimiques permettra de caractériser les matériaux obtenus et d'établir un lien entre la taille et morphologie des particules, leur microstructure et leurs propriétés physico-chimiques. Un intérêt particulier est porté à la dynamique de la réaction en milieu cristal liquide, car, à notre connaissance, il s'agit de la première synthèse de matériaux à transition de spin dans ce type de milieu.

Enfin, nous concluons en évoquant et reliant les principaux résultats présentés ainsi que leur apport significatif à différentes thématiques de recherche de grande actualité. Le manuscrit se termine par la mise en perspective d'une suite du sujet de travail.

- [I.1] Liveri T. (2006). Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems, Springer Verlag
- [I.2] Gütllich P., Goodwin H. A (Eds.), (2004). Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Top. Curr. Chem., vols. 233 et 235, Springer-Verlag

II.	Les matériaux moléculaires à transition de spin du Fe^{II}	2
II.1.	Le phénomène de la transition de spin	2
II.1.1	Généralités	2
II.1.2	Description thermodynamique de la transition de spin	6
II.1.2.1.	Formalisme thermodynamique	6
II.1.2.2.	Systèmes coopératifs	8
II.1.3	Réorganisations structurales couplées à la transition de spin	9
II.1.3.1.	Distorsion de l'octaèdre de coordination	9
II.1.3.2.	Distorsion du réseau cristallin et modèle d'expansion thermique de Spiering	10
II.1.4	Influence de la microstructure sur les propriétés de transition	10
II.1.4.1.	Rôle des défauts cristallins	10
II.1.4.2.	Influence de la dilution sur les propriétés de transition de spin et sur la coopérativité	11
II.1.5	Moyens de détection de la transition de spin	12
II.2.	Propriétés de photo-commutation et de relaxation	13
II.2.1	Transition de spin photoinduite : effet LIESST et LIESST inverse	13
II.2.2	Relaxation HS → BS dans un système peu coopératif	15
II.2.3	Relaxation de type « exponentielle étirée »	16
II.2.4	Relaxation HS → BS dans un système coopératif	16
II.3.	Dynamique spatio-temporelle de transition de spin des solides coopératifs	18
II.3.1	Dynamique HS-BS intramoléculaire	18
II.3.2	Dynamique spatio-temporelle à l'état solide	18
II.3.3	Caractérisations thermo- et photo-cristallographiques	20
II.3.3.1.	Manifestation de la transition de spin lors d'une expérience cristallographique	21
II.3.3.2.	Modélisation des cinétiques de transition	24
II.4.	Élaboration et propriétés de nanomatériaux coopératifs à transition de spin	28
II.4.1	Évolution des propriétés de transition de spin avec la miniaturisation	28
II.4.2	Les polymères de coordination : accroissement de la coopérativité	30
II.4.3	Élaboration et propriétés de nanoparticules isolées	32
II.4.4	Conclusion sur la miniaturisation des composés à transition de spin	37
II.5.	Bibliographie	38

II. Les matériaux moléculaires à transition de spin du Fe^{II}

Ce chapitre a pour vocation d'introduire le phénomène de transition de spin à l'état solide, ainsi que les méthodes d'élaboration et de caractérisation de nanomatériaux et de nanostructures à transition de spin.

II.1. Le phénomène de la transition de spin

II.1.1 Généralités

Le terme « bistabilité » décrit la capacité d'un système à être observée dans deux phases distinctes sur une certaine gamme d'une perturbation externe. L'apparition d'un domaine de bistabilité dans un matériau peut provenir d'un changement de phase cristalline et/ou de distorsions structurales intramoléculaires couplées à des interactions coopératives fortes au sein du solide. La bistabilité confère au matériau un effet mémoire, car son état actuel dépend de son passé.

Le processus de transition de spin décrit pour un complexe de coordination le changement pour le cation métallique central entre un état de configuration électronique "bas spin" (BS) et un état de configuration électronique "haut spin" (HS) lorsqu'il est soumis à une perturbation extérieure. Depuis sa première observation il y a quatre-vingt ans [II.1], le phénomène de transition de spin a été exploré dans la littérature sous des aspects très variés, détaillés dans la suite. Bien que des composés à transition de spin de Fe^{III}, Co^{II}, Mn^{II} et Mn^{III} ont été rapportés dans la littérature et caractérisés, les dérivés de Fe^{II} sont de loin les plus synthétisés et étudiés. Par conséquent, nous nous limiterons dans la suite de ce chapitre à discuter le cas des complexes de Fe^{II}. Trois volumes de « Topics in Current Chemistry », édités par P. Gülich et H. A. Goodwin donnent une vue globale du phénomène [II.2].

Le phénomène de transition de spin a une origine purement moléculaire qui peut s'interpréter à l'aide de la théorie du champ de ligand. Pour un ion de Fe^{II} libre, c'est-à-dire sans environnement chimique et de configuration électronique (3d)⁶(4s)⁰, les niveaux électroniques 3d sont totalement dégénérés. Les électrons correspondants sont distribués dans les différentes orbitales 3d, obéissant à la règle de Hund : le spin total est maximal ($S = 2$) et l'énergie d'appariement Π est minimisée. Si le cation métallique de transition est complexé par six ligands, formant un polyèdre de coordination de symétrie octaédrique parfaite, une levée partielle de dégénérescence s'opère, les niveaux électroniques 3d se scindent en deux groupes (cf. figure II.1).

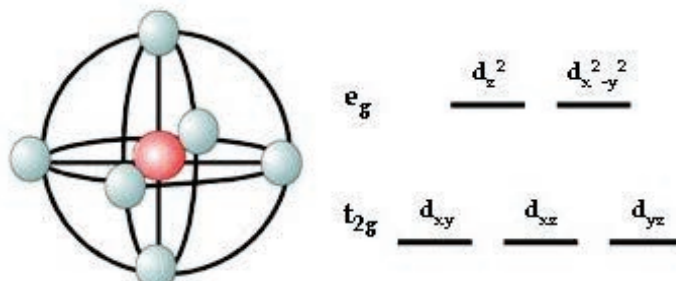


Figure II.1

À gauche : Octaèdre de coordination (p.ex. FeN₆)

À droite : Niveaux énergétiques des orbitales 3d dans l'environnement octaédrique

La représentation irréductible t_{2g} correspond aux trois orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , la représentation irréductible e_g regroupe quant à elle les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$. Les orbitales e_g se situent plus haut en énergie que les orbitales t_{2g} , la séparation énergétique correspond à l'énergie du champ de ligand Δ , lui-même dépendant du ligand impliqué. Les électrons se répartissent en fonction de la force du champ de ligand dans les orbitales non liantes t_{2g} et les orbitales anti-liantes e_g . Si la force du champ de ligand est supérieure à l'énergie d'appariement des électrons (complexe à champ fort), la configuration électronique t_{2g}^6 de l'état BS mène à un spin résultant de $S=0$ et donc à un comportement diamagnétique du matériau. Pour un champ de ligand amoindri (complexe à champ faible), les électrons se placent aussi dans les orbitales e_g en adoptant la configuration $t_{2g}^4e_g^2$. Le composé est paramagnétique avec un spin résultant de $S=2$. Dans le cas d'un complexe à transition de spin, le champ de ligand est intermédiaire entre ces deux situations, si bien qu'une perturbation extérieure suffit à faire commuter le système entre les deux états électroniques.

Le schéma II.2 résume les différents scénarios.

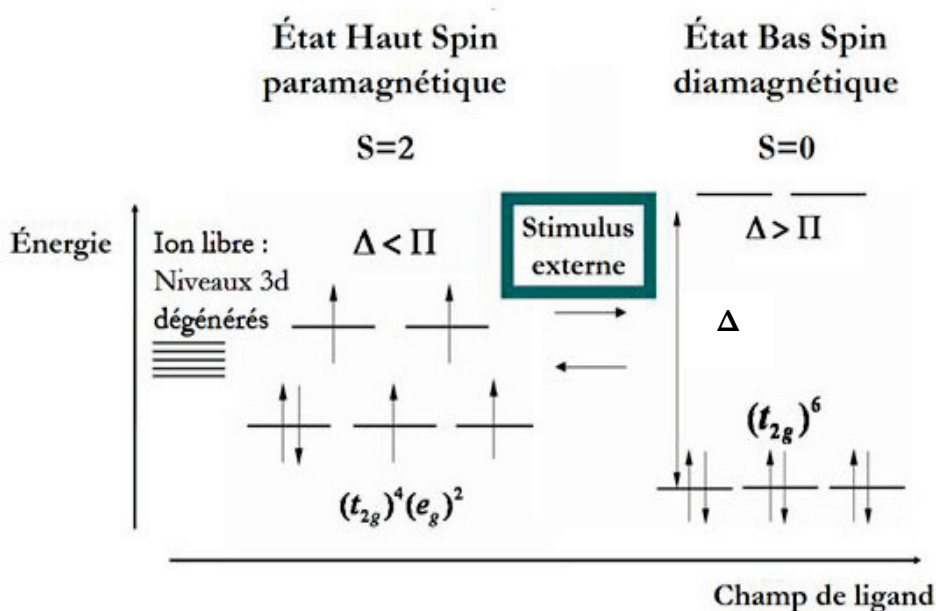


Schéma II.1 Configurations électroniques et états de spin en fonction de la force du champ de ligand pour un ion Fe^{II}.

Les différences d'occupation des orbitales 3d du cation métallique central induisent des modifications importantes de liaison chimique entre ce cation et les ligands de coordination. Les orbitales moléculaires de type σ des ligands interagissent avec les orbitales anti-liantes e_g du métal, alors que les orbitales vacantes π^* des ligands participent à des interactions avec les orbitales t_{2g} du métal. La contribution covalente à la liaison de coordination métal – ligand est ainsi plus importante dans l'état BS car les orbitales e_g (resp. t_{2g}) sont totalement vacantes (resp. occupées) et donc disponibles pour l'interaction σ (resp. π). La figure II.3 illustre les modes d'interaction π et σ .

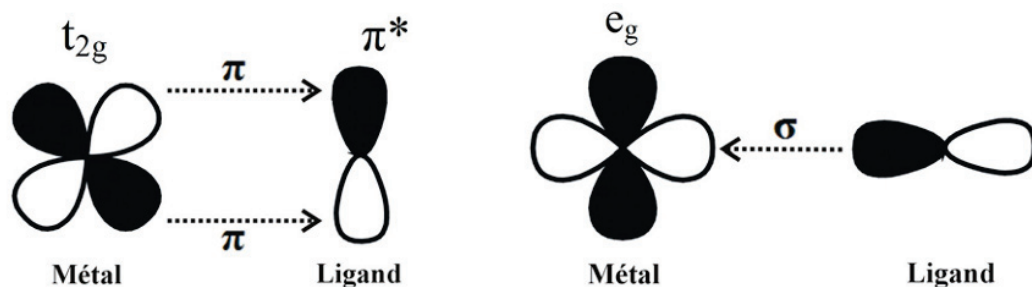


Figure II.2 Illustration d'une interaction π (gauche) et d'une interaction σ (droite) [II.3].

L'ensemble des propriétés des matériaux à transition de spin résulte de cette différence d'occupation des orbitales 3d entre les deux états de spin, comme par exemple les propriétés magnétiques, optiques, structurales, vibrationnelles. En effet, la liaison métal – ligand étant plus forte dans l'état BS, due à l'accroissement de la contribution covalente mentionnée ci-dessus, les distances de liaison métal – ligand s'en trouvent extrêmement raccourcies de l'ordre de 0.2 Å.

Le changement de la liaison métal – ligand affecte l'état vibrationnel. Sans entrer dans les détails, on peut résumer que les deux potentiels correspondant à l'état BS et HS peuvent être tracés comme l'énergie potentielle du site de transition en fonction de la longueur de liaison $\langle \text{Fe} - \text{N} \rangle$ (cf. figure II.4).

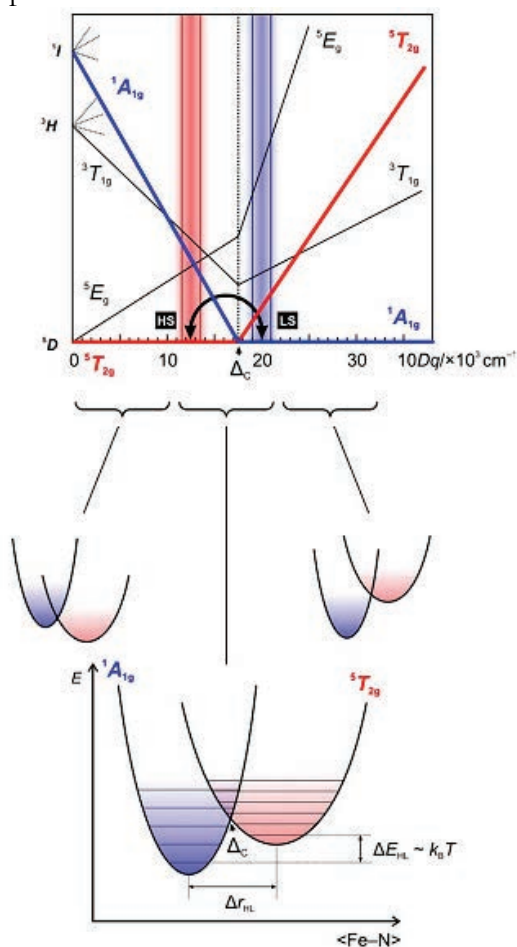


Figure II.3
 En haut:
 Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion d^6 (par ex. Fe^{II}) en environnement octaédrique. Les configurations électroniques sont tracées en fonction de l'énergie, leur nomenclature correspond aux termes spectroscopiques. Les deux bandes verticales colorées en rouge et bleu montrent les gammes de la force du champ de ligand des systèmes à transition de spin déterminant la stabilisation de l'état HS ou BS respectivement. La flèche noire indique la transition de spin.
 En bas:
 Puits de potentiel pour les états HS et BS pour différentes forces du champ de ligand. La possibilité pour l'établissement de la transition de spin est présente sous condition que $\Delta E_{\text{HB}} \approx k_B T$. [II.4]

Dans un tel schéma, ces potentiels sont séparés horizontalement par la différence de longueur de liaison $\Delta r_{\text{HB}} = r_{\text{HS}} - r_{\text{BS}}$ et verticalement par leur différence d'énergie $\Delta E_{\text{HB}}^0 = E_{\text{HS}}^0 - E_{\text{BS}}^0$. Une transition de spin peut avoir lieu lorsque l'ordre de grandeur de ΔE_{HB}^0 équivaut à l'énergie thermique $\Delta E_{\text{HB}}^0 \approx k_B T$.

Avec une augmentation de température, l'apport d'énergie thermique est transformée en énergie vibrationnelle afin de peupler les niveaux vibrationnels excités jusqu'au croisement des adiabatiques où les courbes de potentiel de l'état HS et BS se chevauchent (noté Δ_c sur la figure II.4). Ce point coïncide avec le point de croisement des termes spectroscopiques de l'état BS $^1A_{1g}$ (O_h) et de l'état HS $^5T_{2g}$ (O_h) dans le diagramme de Tanabe-Sugano [II.4]. Ce diagramme montre l'évolution des énergies des états du champ de ligand en fonction de sa force. La figure II.4 résume la situation.

Bien que le phénomène de transition de spin ait une origine purement moléculaire, le comportement d'un matériau à transition de spin est fortement influencé et modulé par les interactions intermoléculaires au sein du réseau cristallin. Il en résulte un certain nombre de comportements différents. Une courbe de transition de spin montre l'évolution de la fraction d'espèces HS (γ_{HS}) en fonction de la température. La température de transition $T_{1/2}$ caractérise la température à laquelle les deux états de multiplicité de spin différente coexistent en des proportions 1:1, c'est-à-dire $\gamma_{HS} = \gamma_{BS} = 0.5$. De la même manière, on peut définir deux températures de transition $T_{1/2}^\uparrow$ et $T_{1/2}^\downarrow$ pour les systèmes à transition de spin présentant une boucle d'hystérèse et dont les transitions thermiques s'observent à des températures différentes lors de la descente et de la remontée en température. La figure II.5 montre les courbes de transition de spin les plus communes en fonction de la température.

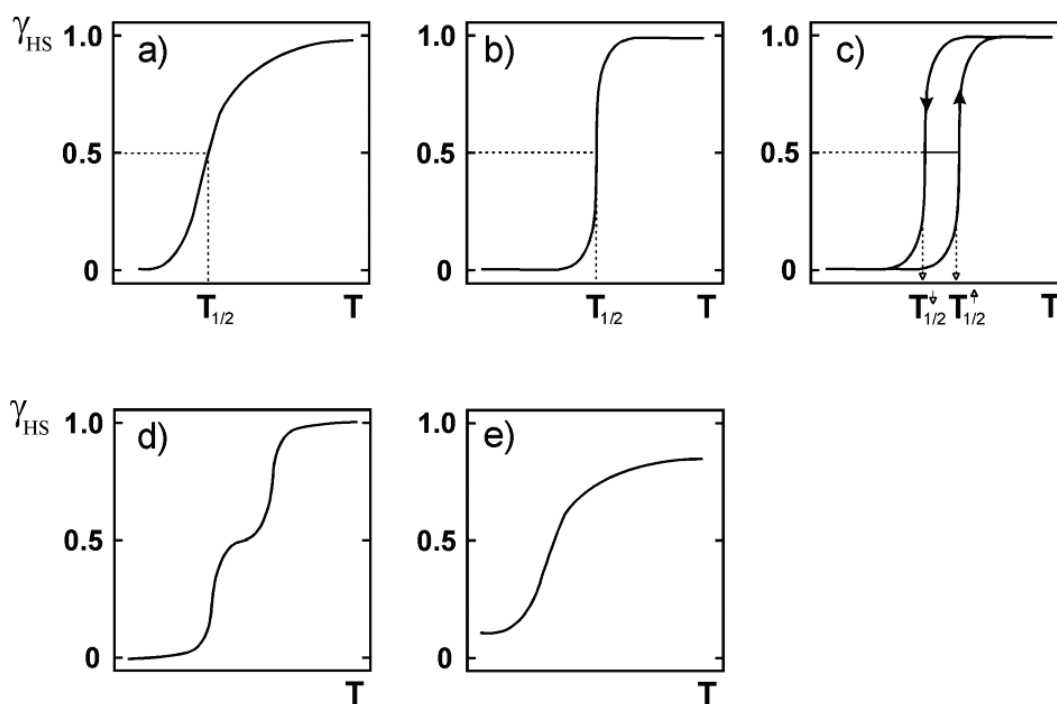


Figure II.4

Représentation des allures de transition de spin les plus communes. La fraction d'espèces HS γ_{HS} est tracée en fonction de la température. [II.5]

- a) transition graduelle
- b) transition abrupte
- c) transition abrupte avec boucle d'hystérèse
- d) transition en deux étapes
- e) transition incomplète, résidus HS à basse température et BS à haute température

II.1.2 Description thermodynamique de la transition de spin

II.1.2.1. Formalisme thermodynamique

Le phénomène de transition de spin à l'échelle de la molécule s'explique parfaitement à l'aide de la théorie du champ de ligand comme on a pu le voir ci-dessus. À l'échelle macroscopique, la transition de spin peut être décrite à l'aide des lois de la thermodynamique, en considérant un équilibre entre les espèces BS et HS régi par la variation d'enthalpie libre (ou d'énergie libre de Gibbs) du système suivant :

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

Les systèmes non coopératifs correspondent aux cas pour lesquels les centres métalliques n'interagissent pas entre eux, comme par exemple les systèmes en solution ou les systèmes dilués.

On peut alors distinguer deux cas. Pour des températures basses, la contribution enthalpique se montre prépondérante. Les deux quantités ΔH et ΔS étant positives, l'énergie libre est également positive, et l'état fondamental est l'état BS. À température plus élevée, le terme entropique domine, la variation d'enthalpie libre ΔG devient négative, la configuration HS devient stable. Il existe alors une température d'équilibre notée $T_{1/2}$ pour laquelle ΔG s'annule, les enthalpies libres des espèces BS et HS sont égales et corrélativement, les fractions molaires correspondantes sont égales : $\gamma_{\text{HS}} = \gamma_{\text{BS}} = 0.5$. Ainsi est définie la température de transition $T_{1/2}$.

$$\Delta G|_{T_{1/2}} = 0 \Rightarrow T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$$

La figure II.6 montre l'évolution de l'énergie libre de Gibbs pour un tel équilibre de spin en fonction de la température.

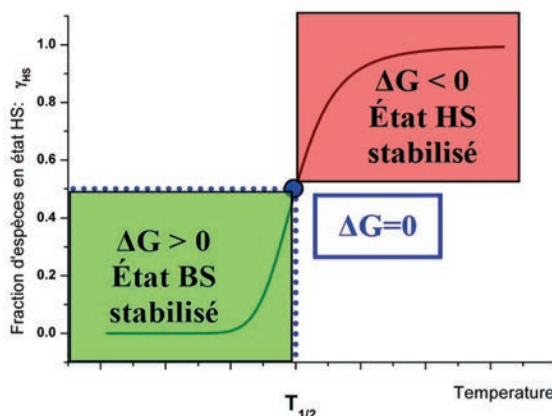


Figure II.5 Représentation schématique de la variation de la fraction HS en fonction de la température.

$$\gamma_{\text{HS}} = \left(1 + \exp \left[\frac{\Delta H}{R \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}} \right)} \right] \right)^{-1} \text{ avec } \Delta H = 12 \text{ kJ/mol (voir II.1.2.2)}$$

Pour toutes les transitions de spin en régime thermique, l'entropie S est considérée comme étant la force motrice pour le changement d'état de spin. Gütllich et al. [II.6] indiquent des ordres de grandeur pour les différentes contributions thermodynamiques.

Pour des transitions ayant des températures critiques d'environ 130K, la variation d'enthalpie vaut $\Delta H = H_{HS} - H_{BS} \approx 6-15 \text{ kJ mol}^{-1}$, et la variation d'entropie $\Delta S = S_{HS} - S_{BS} \approx 40-65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Ces grandeurs thermodynamiques ΔH et ΔS contiennent à la fois des contributions d'ordre électroniques et vibrationnelles. On peut ainsi décomposer la variation d'enthalpie libre comme suit :

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_{el} + \Delta H_{vib} - T(\Delta S_{el} + \Delta S_{vib})$$

La variation d'enthalpie se décompose en $\Delta H = H_{HS} - H_{BS} = \Delta H_{el} + \Delta H_{vib,intra} + \Delta H_{vib,inter}$. Elle peut en première approximation être réduite à sa contribution électronique $\Delta H \approx \Delta H_{el}$, estimée à environ 12 kJ mol^{-1} . Les contributions vibrationnelles s'élèvent quant à elles à $\Delta H_{vib,intra} \approx 1.2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ d'origine intramoléculaire, et $\Delta H_{vib,inter} \approx 0.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ provenant des vibrations intermoléculaires.

L'étude calorimétrique sur le composé classique à transition de spin $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ publiée par Sorai et Seki en 1974 montre la dominance du terme entropique lors de la transition [II.8]. La variation d'entropie se détaille selon $\Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib} = \Delta S_{el,spin} + \Delta S_{el,orb} + \Delta S_{vib}$. La partie d'origine électronique prend en compte le changement de l'état de spin ainsi que le moment orbital et s'exprime par le rapport des dégénérescences des deux états de spin. Sachant que l'état BS porte un spin résultant de $S=0$, l'état HS $S=2$, et $L=0, 0.5$ ou 1 respectivement pour les termes spectroscopiques A et B, E ou T, l'expression de la contribution électronique à l'entropie pendant la transition de l'état de base BS $^1A_{1g}$ vers l'état métastable HS $^5T_{2g}$ conduit pour un environnement octaédrique parfait à :

$$\begin{aligned} \Delta S_{el} &= \Delta S_{el,spin} + \Delta S_{el,orb} \\ &= R[\ln\{(2S+1)_{HS}/(2S+1)_{BS}\}] + R[\ln\{(2L+1)_{HS}/(2L+1)_{BS}\}] \\ &= R[\ln 5] + R[\ln 3] \\ &= 13.38 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 9.13 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

La multiplicité de spin $(2S+1)$ est plus élevée à l'état HS par rapport à l'état BS, ce qui contribue à un gain d'entropie lors du passage $BS \rightarrow HS$. La contribution orbitale peut quant à elle être négligée dans la plupart des cas, de part la distorsion de la sphère de coordination autour de l'ion Fe^{II} par rapport à un octaèdre parfait qui induit une levée de dégénérescence du moment orbital. La contribution d'origine électronique est constante et compte pour environ 30% de la différence totale d'entropie entre les deux états de spin. La densité d'état vibrationnelle est plus élevée dans l'état HS, car les fréquences vibrationnelles à l'état HS sont plus basses ($\omega_{HS} < \omega_{BS}$), en rapport avec le réseau BS plus rigide, donnant lieu à un gain d'entropie lors du passage $BS \rightarrow HS$. Cette contribution d'origine vibrationnelle participe majoritairement à la variation totale d'entropie. Sorai et Seki [II.7,8] attribuent environ la moitié de l'entropie vibrationnelle aux vibrations d'élongation fer – ligand et aux vibrations de déformation angulaire N – Fe – N ; la contribution vibrationnelle d'origine intermoléculaire et du réseau a été jugée négligeable. Sorai et Seki concluent [II.7,8] de leur étude thermodynamique que le couplage entre les états électroniques et les phonons du système doit jouer un rôle prépondérant dans un système coopératif à transition de spin comme il le sera décrit par la suite.

II.1.2.2. Systèmes coopératifs

A l'état solide, les interactions intermoléculaires jouent un rôle très important sur les propriétés macroscopiques du système. Le modèle de Slichter et Drickamer [II.9] introduit un terme de coopérativité Γ dans l'expression de l'enthalpie libre afin de prendre en compte l'effet des interactions. En considérant un ensemble de molécules à transition de spin en interaction, l'expression de l'enthalpie libre est donnée par :

$$G = (1 - \gamma_{\text{HS}})G_{\text{BS}} + \gamma_{\text{HS}}G_{\text{HS}} + \Gamma \gamma_{\text{HS}}(1 - \gamma_{\text{HS}}) - TS_{\text{mél}}$$

Elle contient le terme d'entropie de mélange $S_{\text{mél}} = R[\gamma_{\text{HS}} \ln(\gamma_{\text{HS}}) + (1 - \gamma_{\text{HS}}) \ln(1 - \gamma_{\text{HS}})]$ entre les molécules à l'état HS et BS dans un mélange idéal, où R est la constante des gaz parfaits. L'entropie de mélange prend sa valeur maximale à $\gamma_{\text{HS}} = 0.5$, et s'annule pour $\gamma_{\text{HS}} = 0$ et $\gamma_{\text{HS}} = 1$. Supposons l'état BS comme origine des énergies tel que $G_{\text{BS}} = 0$, par conséquent

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

Et l'expression de l'enthalpie libre devient :

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

Avec la condition d'équilibre de la transformation $(\partial G / \partial \gamma_{\text{HS}})_{T,P} = 0$, on obtient l'expression qui relie la fraction d'état HS γ_{HS} à la température :

$$T(\gamma_{\text{HS}}) = (\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{\text{HS}})) / (R \ln[(1 - \gamma_{\text{HS}}) / (\gamma_{\text{HS}})] + \Delta S)$$

Cette expression permet de tracer la température en fonction de la fraction HS, avec les paramètres ΔH , ΔS et Γ . Plusieurs exemples sont donnés dans la figure II.7 sous la forme $\gamma_{\text{HS}}(T)$ suivant la valeur du paramètre d'interaction Γ . La courbe $\gamma_{\text{HS}}(T)$ peut présenter trois comportements distincts.

- 1) Pour $\Gamma < 2RT_{1/2}$, le système présente une transition graduelle.
- 2) Pour $\Gamma = 2RT_{1/2}$, le système présente une transition abrupte.
- 3) Pour $\Gamma > 2RT_{1/2}$, le système présente une transition abrupte avec hystérèse dont chaque branche est caractérisée par une température de transition.

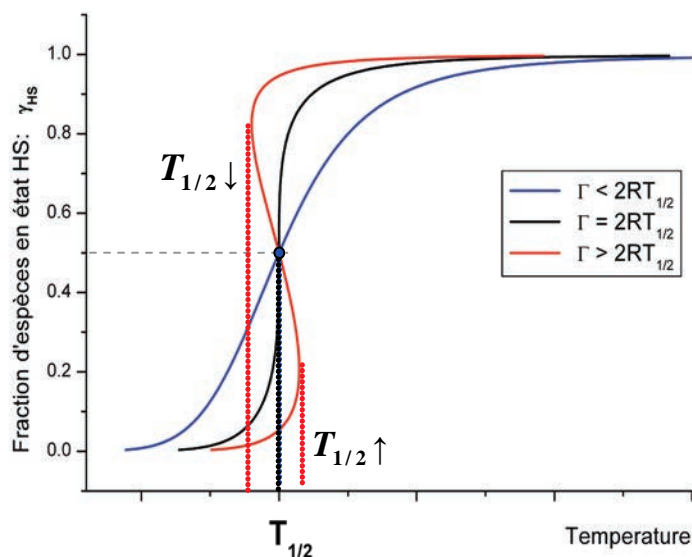


Figure II.6 Variation de la fraction molaire γ_{HS} en fonction de la température pour différentes valeurs du paramètre d'interaction Γ . Un système hystérétique $\Gamma > 2RT_{1/2}$ possède deux températures de transition $T_{1/2} \uparrow$ et $T_{1/2} \downarrow$.

D'autres modèles micro- et macroscopiques sont rapportés dans la littérature [II.5]. Leur présentation dépasserait le cadre de la présente recherche et n'est pas incontournable pour la compréhension de la suite.

II.1.3 Réorganisations structurales couplées à la transition de spin

II.1.3.1 Distorsion de l'octaèdre de coordination

Le changement de la configuration électronique lors de la transition BS HS engendre des conséquences structurales importantes sur l'environnement local du cation métallique central. Ces modifications structurales de la sphère de coordination FeN_6 ont été résumées par Guionneau et collaborateurs pour les complexes à transition de spin [II.10].

Une première répercussion de la différence d'occupation des orbitales atomiques 3d se trouve au niveau des distances de liaison Fe – N. D'après l'analyse statistique de Guionneau et collaborateurs, la distribution statistique des distances de liaison $d_{\text{Fe}-\text{L}}$ s'étend de 1.890 Å à 2.274 Å, et montre deux maxima à 1.96 Å et 2.18 Å, correspondants aux distances de liaison les plus fréquentes à l'état BS et à l'état HS respectivement. La transition BS → HS augmente donc les distances de liaison d'environ 10%.

Au-delà, les angles N – Fe – N sont également affectés. Le paramètre de distorsion angulaire

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |90 - \theta_i|$$

proposé par Guionneau et al. [II.11], caractérise la distorsion du polyèdre de coordination par rapport à un environnement octaédrique parfait. Il exprime la somme des valeurs absolues des déviations de 90° de chacun des 12 angles N – Fe – N qui forment la sphère de coordination autour du fer ; un octaèdre parfait aurait une distorsion Σ nulle. La tendance générale est que la distorsion de l'octaèdre FeN_6 est généralement plus faible à l'état BS qu'à l'état HS ; mais la distorsion est très variable

pour les différentes classes de systèmes [II.10]. L'augmentation des distances de coordination Fe – N de l'état BS vers l'état HS induit également une augmentation du volume de l'octaèdre FeN₆ d'environ 25%, ce qui répercute une hausse du volume de la maille cristalline d'environ 5%. On comprend donc aisément l'importance des paramètres structuraux, et par la même des caractérisations structurales, pour appréhender le phénomène de transition de spin à l'état solide.

II.1.3.2. Distorsion du réseau cristallin et modèle d'expansion thermique de Spiering

Au sein du cristal, les espèces moléculaires sont liées entre elles par des liaisons hydrogène, des contacts $\pi - \pi$ ou des liaisons faibles de type Van der Waals qui peuvent propager les distorsions locales générées par le changement d'état de spin d'une molécule. La déformation de l'octaèdre de coordination induit alors inévitablement des distorsions souvent anisotropes de la maille cristalline qui peuvent être quantifiées et caractérisées par un suivi des paramètres de maille lors d'une transition de spin. Cette anisotropie de distorsion de la maille cristalline peut être quantifiée à l'aide des tenseurs d'expansion thermique et de déformation comme introduit par Spiering et al. pour le cas des transitions de spin [II.6,12-14].

II.1.4 Influence de la microstructure sur les propriétés de transition

Les effets de microstructure peuvent grandement influencer le comportement de matériaux à transition de spin, en modifiant localement le réseau cristallin (effet de contrainte locale) autour de défauts ponctuels ou d'impuretés.

II.1.4.1. Rôle des défauts cristallins

Les défauts cristallins perturbent fortement le comportement de transition de spin. On observe généralement un aplatissement de la transition et/ou une augmentation des résidus HS à basse température pour les matériaux dont la présence de défaut est suspectée ou induite sciemment. Dans ce cas, les défauts cristallins peuvent empêcher la propagation efficace de la transition et retenir des sites de transition dans l'état HS par une distorsion locale de l'octaèdre de coordination.

Pour les matériaux fortement coopératifs dont la transition de spin s'accompagne de processus de nucléation – croissance de domaines de spin, la qualité cristalline de l'échantillon monocristallin ou polycristallin, c'est-à-dire la taille de grain, la longueur de cohérence structurale, doit jouer un rôle primordial sur le mécanisme de transition. Cet effet est très peu détaillé dans la littérature, nous tenterons de l'aborder lors de nos études dans les prochains chapitres.

La microstructure peut être modifiée sciemment par un traitement mécanique, un broyage ou tamisage du matériau [II.5,15,16]. Citons aussi l'influence de la voie de synthèse. Le composé [Fe(phen)₂(NCS)₂] peut soit être synthétisé par précipitation dans du méthanol ou par extraction d'un groupement de phenanthroline du composé [Fe(phen)₃(NCS)₂]·H₂O. Le matériau obtenu par précipitation présente une transition de spin abrupte avec cependant une fraction HS résiduelle, alors que celui synthétisé par extraction lente possède un caractère abrupt de transition en absence d'espèces résiduelles HS à basse température [II.17].

II.1.4.2. Influence de la dilution sur les propriétés de transition de spin et sur la coopérativité

La dilution d'un matériau consiste à remplacer une fraction x des espèces moléculaires à transition de spin Fe^{II} par des analogues dont le métal central ne présente pas de transition de spin (p.ex. Co^{II}, Mn^{II}, Zn^{II} ou Ni^{II}). Il est important que les deux matériaux soient parfaitement isostructuraux pour réaliser une telle dilution. L'échantillon peut ainsi être considéré comme une solution solide moléculaire de composition Fe _{x} Zn _{$1-x$} par exemple. Comme nous l'avons introduit précédemment, les interactions coopératives dans le matériau étant de nature élastique ; l'inclusion de l'espèce inerte coupe en quelque sorte la propagation de la transition de spin entre les sites de Fe^{II} car la longueur de corrélation des interactions est diminuée. On peut dire que la dilution joue le rôle d'impureté, ou de défaut cristallin, et est ainsi susceptible d'influencer les propriétés de transition de spin dont notamment la coopérativité. Les effets de cette dilution dépendent majoritairement de la nature de l'ion effectuant la dilution, et notamment de la valeur de son rayon ionique, suivant qu'il est plus proche de celui de l'ion Fe^{II} dans l'état HS ou dans l'état BS. Le tableau II.1 résume les rayons ioniques des ions Fe^{II} et Zn^{II} à titre d'exemple.

Ion	Fe ^{II} (HS)	Zn ^{II}	Fe ^{II} (BS)
Rayon ionique [pm]	78	74	61

Tableau II.1 Rayons ioniques de Fe^{II} (BS, HS) et Zn^{II}. [II.18]

Une variation de pression chimique interne au sein du matériau résulte de différents rayons ioniques. La différence de rayon ionique entre les ions Fe^{II} à l'état HS et les ions Zn^{II} étant plus faible, cet effet de pression est moins perceptible pour site Fe^{II} HS. Pour les sites de Fe^{II} à l'état BS, une pression négative est exercée par les ions Zn^{II} de plus grand rayon ionique. Plus la dilution est importante (plus la quantité de Zn^{II} est importante), plus grande est la pression exercée sur les ions Fe^{II} BS tendant à les stabiliser plutôt à l'état HS, afin d'harmoniser les volumes des sites voisins.

Dans le **régime des transitions thermiques**, deux observations majeures concernant l'allure de la transition ainsi que les températures critiques sont rapportées dans la littérature (p. ex. [II.19]).

En premier lieu, la dilution a pour effet de diminuer la coopérativité du système en jouant le rôle d'impuretés empêchant la propagation des interactions entre sites Fe^{II}. Ainsi les transitions BS → HS et HS → BS deviennent de plus en plus graduelles, accompagné généralement d'un rétrécissement de l'hystérèse thermique (diminution du domaine de bistabilité).

Un **déplacement des températures de transition** $T_{1/2}$ et de possibles fractions résiduelles d'espèces Fe^{II} HS à basse température ou d'espèces Fe^{II} BS à haute température s'expliquent par les différences de rayons ioniques et ainsi par la pression interne générée [II.20]. Les différences de rayon ionique augmentent la gamme de température de stabilité soit de l'état Fe^{II} HS, soit de l'état Fe^{II} BS, et donc un déplacement des températures de transition en fonction de l'état stabilisé.

N'oublions pas de dire qu'une image différente est dressée en ce qui concerne les transitions photoinduites à très basse température. Chérif Baldé est le premier à mettre en évidence la décorrélation entre T_{LIESST} et $T_{1/2}$: contrairement au régime thermique, où la température critique est décalée par la

dilution, la température T_{LIESST} reste in affectée par le taux de dilution [II.19,21,22]. Lors de ses études photomagnétiques et ajustement des courbes de relaxation en fonction de la dilution, C. Baldé a montré que ni l'énergie d'activation E_a ni le facteur préexponentiel $k_{\text{HB}}(T \rightarrow \infty)$ n'étaient affectés par la dilution (voir paragraphe II.2 ci-dessous pour une description du formalisme de relaxation). Il suggère alors que les transitions à température élevée sont gouvernées par les lois thermodynamiques et les interactions coopératives, alors que les propriétés photomagnétiques semblent être contrôlées à l'échelle moléculaire.

II.1.5 Moyens de détection de la transition de spin

Bon nombre de propriétés physiques (optiques, magnétiques, structurales) présentent des modifications importantes lors du changement d'état de spin du système, si bien que des techniques d'analyse très variées ont été mises à profit pour sonder l'état de spin et caractériser ces matériaux. L'ensemble de ces propriétés physiques dépendant de l'état de spin a pour principale origine la différence de répartition des électrons dans les orbitales électroniques 3d.

En premier lieu, l'état HS présente un moment de spin $S=2$, il est donc paramagnétique; l'état BS est quant à lui diamagnétique. Il en résulte donc un très fort contraste de susceptibilité magnétique, et les mesures magnétiques au SQUID sont donc particulièrement adaptées. Les différences de configuration électronique donnent également lieu à de grosses modifications du signal Mössbauer et du spectre d'absorption électronique (spectroscopie UV-visible).

Les réorganisations structurales très importantes pendant la transition, notamment un fort raccourcissement de la distance de liaison Fe – N lors du passage HS \rightarrow BS, peuvent être mises en évidence à l'aide des techniques de diffraction (rayons X, neutrons, sur monocristal ou sur poudre) ou d'absorption des rayons X (EXAFS, XANES). Corrélativement, les modes de vibration, en particulier les modes de distorsion de l'octaèdre FeN₆ présentent de grandes modifications; les techniques de spectroscopie infrarouge ou Raman sont particulièrement adaptées pour étudier ces aspects.

Ces techniques sont bien souvent mises à profit principalement pour déterminer la courbe de transition en fonction de la température (ou de la pression) $\chi_{\text{HS}}(T)$. Il est important de mentionner que l'expérimentateur doit dans ce cas être particulièrement vigilant à la perturbation de l'équilibre HS \leftrightarrow BS générée par la technique d'analyse en elle-même. Les techniques spectroscopiques faisant intervenir une source lumineuse, parfois très intense (spectroscopie UV-vis, spectroscopie Raman), peuvent être à même de peupler l'état métastable HS (introduit ci-dessous) à très basse température par exemple, et par la même empêcher toute étude de l'état fondamental BS. La transition de spin étant par ailleurs très sensible à la température (proche de la température de transition thermique en particulier), l'utilisation d'un laser peut s'avérer dans certains cas inappropriée.

II.2. Propriétés de photo-commutation et de relaxation

Outre l'effet de température, l'équilibre HS \leftrightarrow BS est particulièrement sensible à des changements de conditions extérieures telles que la pression ou l'application d'un stimulus comme le champ magnétique ou une irradiation lumineuse. Cette extrême sensibilité suscite un intérêt particulier pour ce type de matériau en vue d'applications potentielles dans le domaine du stockage de données, des capteurs ou des commutateurs moléculaires.

La lumière est un moyen très efficace pour perturber l'équilibre entre les populations d'espèces HS et BS du système, voir même d'induire d'une manière réversible la transition de spin. En fonction de la gamme de température, et de la manière dont l'excitation lumineuse est appliquée sur le système, différents processus photoinduits ont été mis en évidence à l'état solide, notamment l'effet LIESST ("Light Induced Excited Spin State Trapping"), l'effet LITH ("Light Induced Thermal Hysteresis"), l'effet LIOH ("Light Induced Optical Hysteresis"), ainsi que plus récemment la photo-commutation dans l'hystérèse thermique.

II.2.1 Transition de spin photoinduite : effet LIESST et LIESST inverse

La première observation concernant le régime photoinduit a été publiée par McGarvey et collaborateurs [II.23] dans les années quatre-vingt par des études menées sur des complexes à transition de spin en solution. Pour nombre de complexes à base de Fe^{II} ou Fe^{III}, l'état HS peut être peuplé à l'aide d'une excitation laser appropriée. Le mécanisme fait intervenir tout d'abord une absorption dans la bande de transfert de charge Métal – Ligand (MLCT en anglais) ou une bande de champ de ligand ($^1A_1 \rightarrow ^1T_1$), suivie de relaxations internes et de deux croisements inter-système ($^1T_1 \rightarrow ^3T_1$ (ou 3T_2) $\rightarrow ^5T_2$). En solution, la relaxation de l'état excité quintuplet vers l'état fondamental singulet a lieu très rapidement, dans l'échelle des nanosecondes à température ambiante [II.24]. Peu après, les travaux pionniers de McGarvey et Decurtins [II.23,25,26] démontrent sur un monocristal du complexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ qu'à très basse température, l'état HS métastable peut être peuplé suivant ce processus par excitation dans le vert ($\lambda=530$ nm), mais qu'à l'état solide, la durée de vie de l'état HS métastable peut être extrêmement longue pour des températures inférieures à environ 50K. Ce phénomène est noté effet LIESST ("Light Induced Excited Spin State Trapping") et consiste donc en un piégeage de l'état métastable HS. Le processus photoinduit inverse permettant le passage HS \rightarrow BS est appelé LIESST inverse et fait intervenir un état intermédiaire quintuplet 5E . Il s'opère à l'aide d'une irradiation d'une longueur d'onde généralement dans le domaine du rouge ou du proche infrarouge. Les mécanismes LIESST et LIESST inverse ont été largement étudiés et expliqués par les travaux de Hauser [II.27], ils sont illustrés dans la figure II.8.

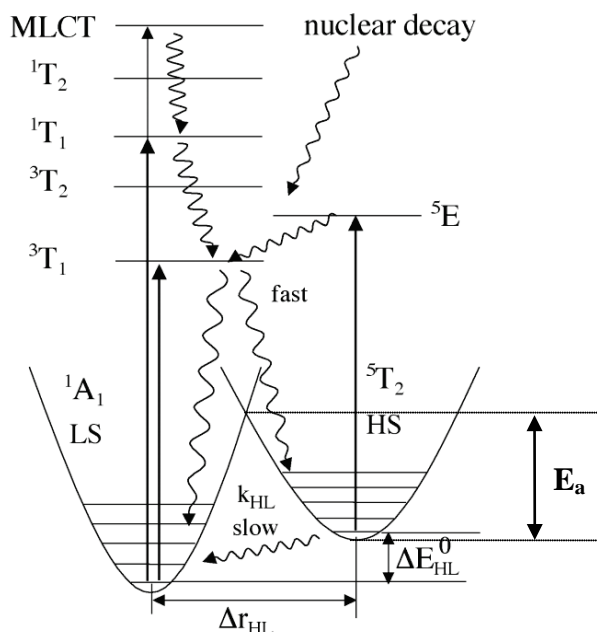


Figure II.7 Schéma énergétique des complexes de Fe^{II} à transition de spin (Diagramme de Jablonski) en environnement octaédrique. Les relaxations internes et croisements inter-système sont indiqués par des flèches ondulées. À très basse température, le taux de relaxation HS → BS à travers l'effet tunnel est très faible, le matériau peut être piégé dans l'état HS métastable tant que l'énergie d'activation E_a n'est pas apportée [II.27].

Afin d'illustrer ces mécanismes de transition photoinduite, nous présentons sur la figure II.9 un spectre d'absorption UV-visible, caractéristique pour des complexes de Fe^{II} à transition de spin. Le spectre d'absorption de l'état BS est dominé par une bande d'absorption centrée dans la région 500-650nm, attribuée à une superposition de transition de champ de ligand d-d (dont $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$). Une large bande d'absorption à 800-850 nm correspond en revanche à la transition d-d ($^5T_2 \rightarrow ^5E$) à l'état HS.

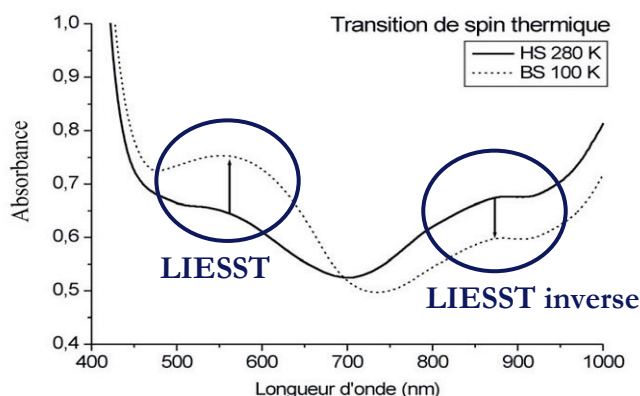


Figure II.8 Spectre d'absorption UV-visible à 280K et 100K correspondant aux états HS et BS respectivement [II.3] du matériau à transition de spin $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les longueurs d'onde adaptées pour susciter l'effet LIESST et LIESST inverse sont indiquées par les flèches.

Consécutivement à une population de l'état métastable HS, la relaxation HS → BS s'opère suivant deux mécanismes, un mécanisme tunnel à très basse température et un mécanisme

thermiquement activé à température plus élevée. On peut ainsi distinguer deux régimes de relaxation en fonction de la température comme illustré sur la figure II.10.

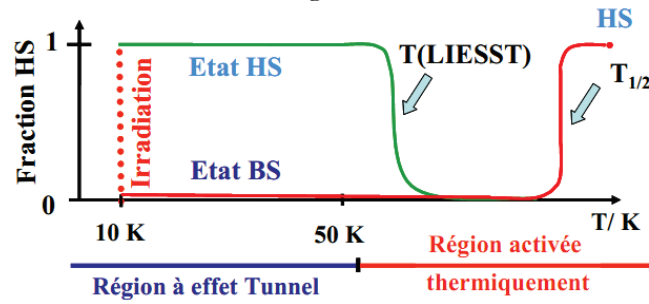


Figure II.9 Illustration schématisée du diagramme de phase γ_{HS} en fonction de T incluant l'état métastable HS. On y distingue le régime à effet tunnel à très basse température et le régime thermiquement activé pour $T > 50 K$. Les températures T_{LIESST} et $T_{1/2}$ caractérisant la transition photoinduite et la transition thermique respectivement, sont indiquées avec des flèches [II.28].

Afin de caractériser d'une manière relative les propriétés de transition photoinduite des matériaux à transition de spin, une température limite notée $T(LIESST)$ a été définie d'une manière analogue à la température de transition thermique $T_{1/2}$ [II.29]. La procédure consiste à peupler à très basse température l'état métastable HS sur un matériau à l'état solide, à augmenter la température progressivement avec une rampe bien définie de 0.3K/mn et à déterminer la fraction relative d'espèce HS en fonction de la température, couramment au travers de mesures photomagnétiques. Habituellement, on observe de cette manière une relaxation assez abrupte dont le point d'inflexion définit $T(LIESST)$. Cette valeur représente en quelque sorte la limite en température où un état métastable HS de longue durée de vie peut être observé pour un matériau donné. Cette température limite est par exemple illustrée sur la figure II.10.

II.2.2 Relaxation HS \rightarrow BS dans un système peu coopératif

Le processus de relaxation de l'état métastable HS vers l'état stable BS a été étudié d'une manière très complète et systématique par Hauser [II.27]. Il a notamment montré que la cinétique de relaxation était fortement dépendante de la coopérativité du matériau ainsi que de la température. Pour les matériaux à transition de spin faiblement coopératifs, comme par exemple les systèmes dilués (dilution des molécules Fe^{II} à transition de spin dans une matrice hôte isostructurale d'analogues au Zn^{II} ou Co^{II} ne présentant pas de transition de spin), la cinétique de relaxation suit en général une loi du premier ordre ou loi exponentielle. La fraction molaire d'espèces HS s'exprime dans ce cas :

$$\gamma_{HS} = \exp[-k_{HB}(T) \cdot t] \text{ où } k_{HB}(T) = k_{HB}(T \rightarrow \infty) \exp\left[\frac{-E_a}{k_B T}\right] \quad \text{Équation II.1}$$

$k_{HB}(T)$ est la constante de vitesse de relaxation, k_B la constante de Boltzmann et E_a l'énergie d'activation décrivant la barrière énergétique qui sépare les états BS et HS (cf. figure II.8).

Le système $[Fe_xZn_{1-x}(ptz)_6](BF_4)_2$ fortement dilué ($x=0.1$), étudié par Hauser, représente un cas d'école des systèmes faiblement coopératifs (figure II.11) [II.30]. On constate que sur la gamme de température 63 K – 72 K, les cinétiques de relaxation suivent parfaitement une loi du premier ordre. Un tracé de la quantité $\ln k_{HB}$ en fonction de $1/T$ (tracé d'Arrhenius) suit parfaitement un comportement

de type Arrhenius, caractéristique d'un processus thermiquement activé (franchissement de barrière énergétique).

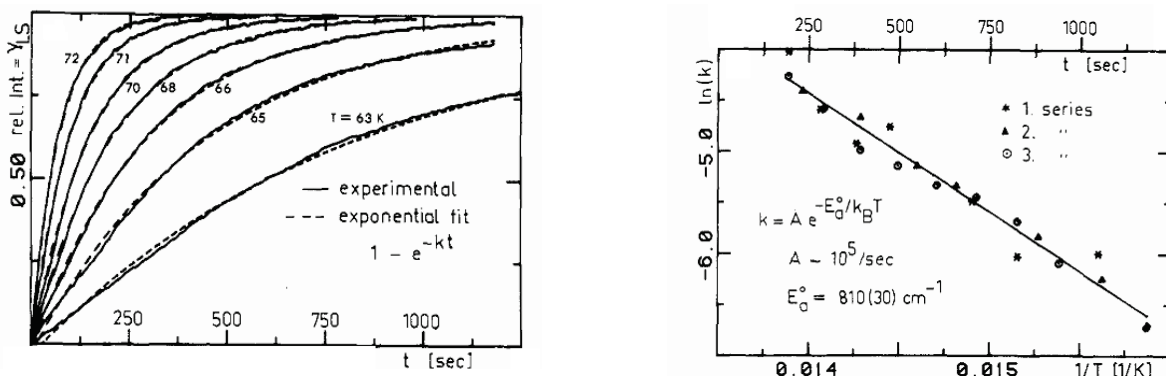


Figure II.10

À gauche : Courbes de relaxation mono-exponentielles du composé $[\text{Fe}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ en fonction de la température.

À droite : Tracé d'Arrhenius $\ln k_{\text{HB}}$ vs. $1/T$. [II.30]

II.2.3 Relaxation de type « exponentielle étirée »

Dans certains cas, des déviations d'une cinétique purement monoexponentielle ont été observées [II.31-33]. Ces cinétiques se distinguent par des taux de relaxation relativement élevés aux temps courts, suivis d'un fort ralentissement de relaxation aux temps plus longs. Cet effet a été théoriquement étudié par Hauser en 1988 [II.31] et Buchen en 1994 [II.32,33] et a été attribué à des inhomogénéités locales au niveau de la sphère de coordination qui entoure l'ion de fer. Ces inhomogénéités conduisent à une distribution de taux de relaxation $k_{\text{HB}}(T)$, et par la même à une distribution (généralement supposée Gaussienne) des énergies d'activation E_a .

II.2.4 Relaxation HS → BS dans un système coopératif

La coopérativité joue un rôle primordial dans le processus de relaxation HS → BS. En effet, pour les systèmes à transition de spin les plus coopératifs, des relaxations caractéristiques dites sigmoïdales sont en général observées. La relaxation est extrêmement lente aux temps très courts, puis s'accélère très rapidement, pour finalement ralentir aux temps très longs, un exemple est illustré sur la figure II.12.

Nous y citons de nouveau le système $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ [II.34]. Dans le système non dilué ($x=1$), les interactions coopératives mènent à des courbes de relaxation sigmoïdales.

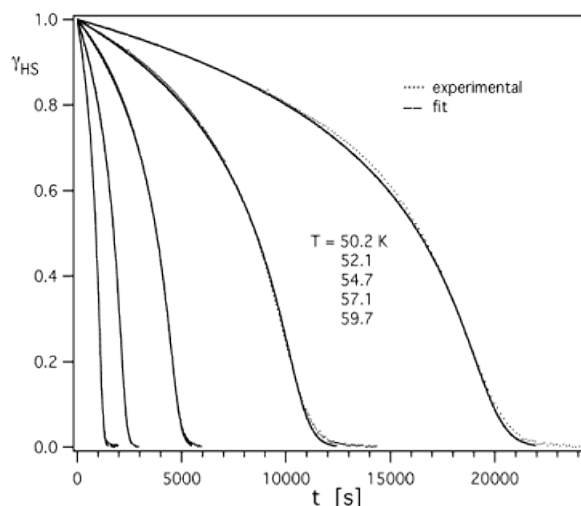


Figure II.11 Courbes de relaxation HS→BS sigmoïdales du composé [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ [II.34].

Comme initialement proposé par Hauser, ce comportement se décrit efficacement en adaptant l'équation II.1 précédente tel que le taux de relaxation k_{HB} devienne dépendant de la fraction γ_{HS} d'espèces en état HS.

$$k_{HB}(T, \gamma_{HS}) = k_{HB}(T) \cdot \exp[\alpha(T)(1 - \gamma_{HS})] = k_{HB}(T \rightarrow \infty) \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{k_B T}\right] \cdot \exp[\alpha(T)(1 - \gamma_{HS})] \quad \text{Équ. II.2}$$

Le paramètre $\alpha(T)$ est appelé facteur d'auto-accélération, il décrit l'accélération progressive de la relaxation au fur et à mesure que des espèces métastables HS relaxent dans l'état fondamental BS. Ce facteur s'écrit généralement comme un terme d'énergie d'activation additionnelle due à la coopérativité

$$\alpha(T) = \left[\frac{E_a^*}{k_B T} \right].$$

En 1980, Buhks et al. proposent une description de la relaxation à très basse température à travers un processus multi-phonon non-adiabatique entre les deux états de spin [II.35]. Ils prédisent, en accord avec la simulation de Hauser, un régime tunnel à très basse température et un régime thermiquement activé pour $T > 50$ K.

II.3. Dynamique spatio-temporelle de transition de spin des solides coopératifs

Comme détaillé ci-dessus, le phénomène de transition de spin coopératif fait intervenir un couplage fort entre la distorsion locale (changement de volume moléculaire HS-BS principalement) et des interactions à longue distance, d'origine essentiellement élastique, au sein du solide cristallin. Par conséquence, le phénomène de transition de spin à l'état solide s'étend sur plusieurs échelles spatiales, impliquant à la fois des modifications purement locales (réorganisation structurale intramoléculaire) et la réponse de l'ensemble du réseau cristallin à cette distorsion locale. On peut donc s'attendre également à ce que la transition de spin implique pour les mêmes raisons plusieurs échelles de temps caractéristiques distinctes.

II.3.1 Dynamique HS-BS intramoléculaire

Nous avons discuté précédemment du mécanisme de transition de spin photoinduite par effet LIESST et montré l'implication de plusieurs états excités intermédiaires (de type transfert de charge métal-ligand ou de type champ de ligand) de très courte durée de vie dans le peuplement de l'état métastable HS (voir figure II.10). Les premières études photo-physiques ont été initiées et développées dans les années 1970-1980 par Beattie, McCusker et Hendrickson [II.36,37] sur des complexes du Fe^{II} en solution. Ces études visaient à déterminer la dynamique de relaxation HS – BS intramoléculaire. Des taux de relaxation très élevés de l'ordre de 10^6 - 10^8 s⁻¹ ont été observés à température ambiante. Par la suite, McCusker et Hendrickson ont rapporté un certain nombre d'études spectroscopiques ultra-rapides, cette fois-ci à l'état solide, leur permettant de conclure au peuplement extrêmement rapide (< 1 ps) de l'état HS ⁵T₂ avec un rendement quantique proche de l'unité.

Ces dernières années, des études très complètes menées en solution conjointement par spectroscopie ultra-rapide et spectroscopie d'absorption des rayons X résolue en temps, ont permis de coupler les informations spectroscopiques sur la présence et la durée de vie des différents états intermédiaires aux informations fournies par l'absorption X sur les variables structurales intramoléculaires telles que distances Fe – N [II.38].

II.3.2 Dynamique spatio-temporelle à l'état solide

Il a été suggéré pour la première fois en 1974 par Sorai et Seki que la formation de domaines de spin peut jouer un rôle important dans les phénomènes de transitions de spin à l'état solide [II.8]. Un domaine de spin y désigne une entité dans laquelle tous les sites de transition occupent le même état de spin et dans laquelle la transition de spin de tous les sites a lieu simultanément. Les domaines sont considérés de ne pas interagir entre eux. Plus le nombre de sites par domaine est élevé, plus la coopérativité est renforcée et la transition abrupte. Le cas extrême d'un seul site de transition par domaine correspond au concept de la solution régulière.

Si cette définition rigoureuse est adoucie, elle retrouve son sens pour les études cristallographiques des matériaux à transition de spin. En cristallographie, la notion de domaine est utilisée pour décrire des ensembles cohérents dont le réseau cristallin est composé. Nous associons par

la suite de ce manuscrit le terme « domaine de spin » à une zone de domaine parfait dans laquelle la transition est propagée sans encombre.

Comme discuté précédemment, les dynamiques de transition à l'état solide, et principalement la dynamique de relaxation HS → BS suite à un peuplement de l'état métastable HS par effet LIESST, ont été étudiées en détail par mesures spectroscopiques et mesures photomagnétiques. Les courbes de relaxation s'interprètent correctement à l'aide du formalisme de champ moyen proposé par Hauser et décrit par l'équation II.2 (p. 17). Cependant, les processus importants de nucléation et croissance de domaine de spin, comme proposé par Sorai et Seki [II.8] pour interpréter les transitions de spin hautement coopératives, ne peuvent pas être expliqués par ce formalisme de champ moyen qui ne tient pas compte des effets spatio-temporels. Ces derniers sont particulièrement importants pour comprendre

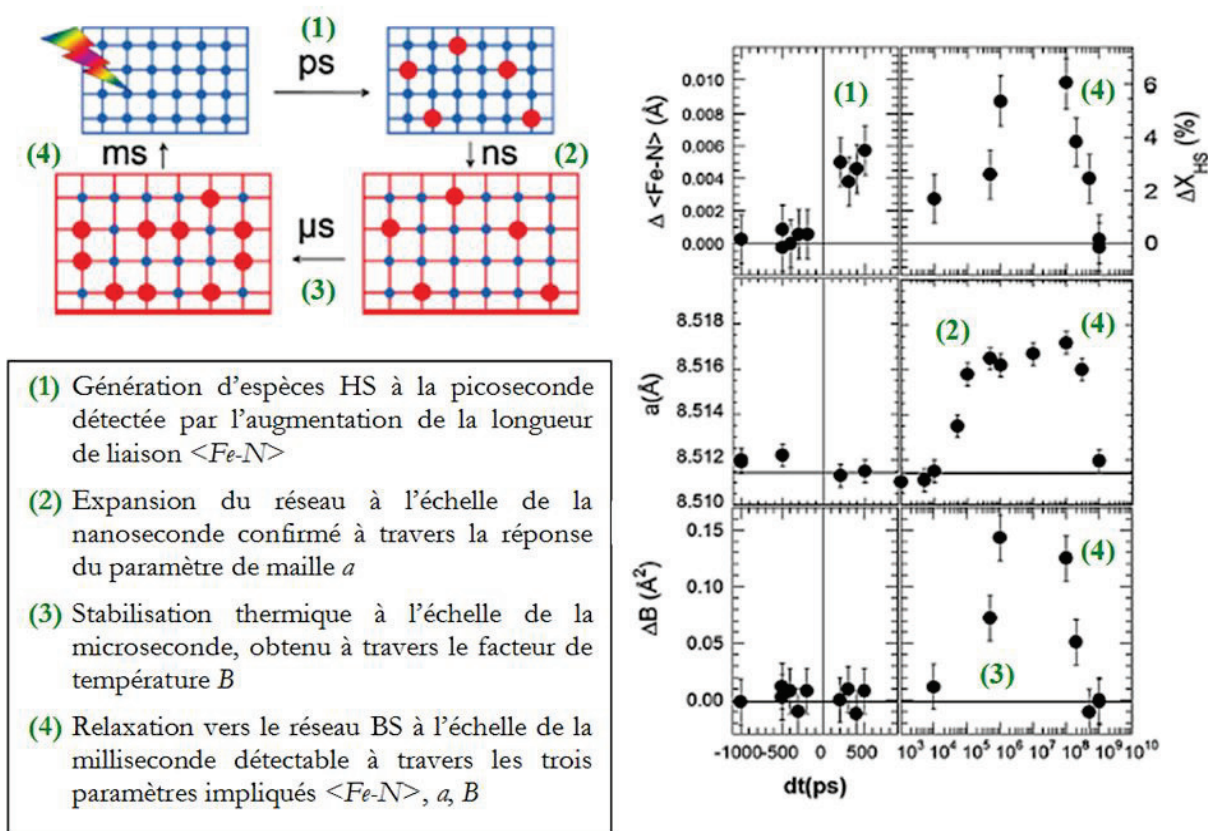


Figure II.12

Échelles de temps différentes de la transition de spin de [(TPA)Fe^{III}(TCC)]PF₆ à l'état solide [II.39]

la dynamique de transition d'un matériau massif, et par la même expliquer les phénomènes de transition avec hystérèse, d'instabilité photoinduite, d'hystérèse optiquement induite (LIOH). Des preuves évidentes de l'implication des domaines de spin dans la transition de spin ont initialement été apportées par les techniques de diffraction sur poudre et monocristal (détaillé ci-dessous). Le phénomène complet fait intervenir des processus s'étendant sur plusieurs échelles de temps. L'étude très récente par diffraction des rayons X résolue en temps du complexe [(TPA)Fe^{III}(TCC)]PF₆ est la première décrivant l'ensemble des étapes consécutives à une excitation lumineuse pour un complexe à transition de spin à l'état solide [II.39]. Les résultats sont illustrés et expliqués dans la figure II.13 et sa légende.

Récemment, des études en microscopie optique menées par le groupe de F. Varret et le groupe de A. Bousseksou [II.40-44] ont permis de visualiser pour la première fois la nucléation et la propagation des domaines de spin de matériaux à transition de spin fortement coopératifs, tels que [Fe(ptz)₆](BF₄)₂, [Fe(bapbpy)(NCS)₂], [Fe(bbtr)₃](ClO₄)₂ ou [Fe(btr)₂(NCS)₂].H₂O. Des vitesses de propagation de l'ordre de quelques μm/s ont été déterminées, c'est-à-dire des échelles de temps de plusieurs ordres de grandeur plus lentes que les processus décrits pour le système [(TPA)Fe^{III}(TCC)]PF₆. Ces études ont par ailleurs montré l'importance des contraintes élastiques et des effets mécaniques sur la propagation au sein des domaines de spin, ainsi que le caractère intrinsèquement multi-échelle du phénomène.

Une étude micro-Raman conduite sur le composé à transition de spin Fe(pz)[Ni(CN)₄].2H₂O [II.45] visait à déterminer la taille approximative des domaines de spin. La résolution spatiale de la sonde Raman, de l'ordre du micron n'a pas permis de détecter d'inhomogénéités dans la distribution des espèces HS et BS, permettant de conclure que si un domaine de spin il y a, leur étendue spatiale ne devait pas dépasser le micron.

Toutes ces études ont montré l'importance des effets spatio-temporels sur le phénomène de transition de spin d'un point de vue relativement qualitatif. Des mesures de diffraction des rayons X sur poudre et monocristal conduites en fonction de la température et du temps ont permis de franchir une étape, et de proposer des interprétations cinétiques.

II.3.3 Caractérisations thermo- et photo-cristallographiques

La cristallographie procure un moyen approprié pour sonder des objets structuralement cohérents dont la taille avoisine ou dépasse la longueur de cohérence de la radiation utilisée. Pour une expérience de diffraction des rayons X de laboratoire sur monocristal, la longueur de cohérence longitudinale est de l'ordre de quelques microns (déterminée par la qualité de monochromaticité du faisceau de rayons X incident Δλ), alors que la cohérence transverse est de l'ordre de quelques centaines de nanomètre. Cette cohérence est inférieure à la résolution de l'expérience micro-Raman conduite par Molnar et al. [II.45], permettant ainsi d'appréhender les caractéristiques structurales d'objets de taille plus petite.

Nous avons décrit en détail dans le paragraphe II.1.3 les réorganisations structurales couplées au phénomène de transition de spin. La conversion HS – BS d'une espèce moléculaire induit au sein d'un réseau cristallin une importante distorsion structurale locale associée à la différence de volume de l'octaèdre entre les états HS et BS de l'ordre de 25 %. Cette différence de volume moléculaire correspond à une différence de volume de maille de l'ordre de 5% entre les phases structurales purement HS et purement BS. L'outil cristallographique est ainsi particulièrement sensible à la transition de spin, un fort contraste structural est attendu et effectivement observé, entre les phases HS et BS. L'analyse cristallographique peut être conduite dans l'espace direct lors de la résolution et de l'analyse de la structure cristalline, mais peut également être conduite dans l'espace réciproque directement lors de la mesure de diffraction. L'analyse bibliographique ci-dessous est majoritairement basée sur le composé [Fe(btr)₂(NCS)₂](H₂O) qui fera l'objet d'une étude complète dans le chapitre III.

II.3.3.1. Manifestation de la transition de spin lors d'une expérience cristallographique

Qualitativement, nous pouvons distinguer deux situations extrêmes qui seront décrites par la suite et illustrées par deux exemples de la littérature. La figure II.14 montre les deux scénarii de transition dans un cristal comme détectés par des techniques de diffraction.

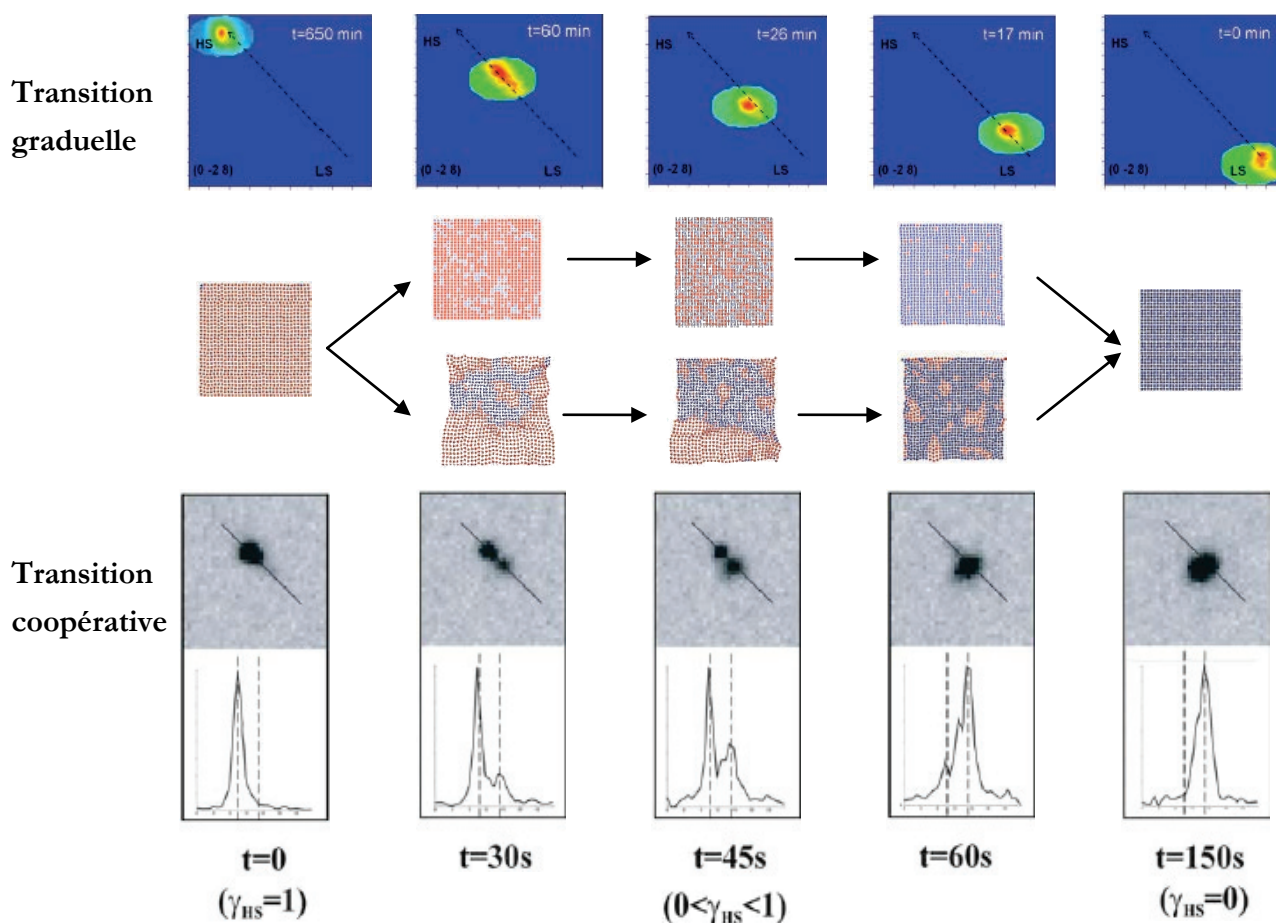


Figure II.13

En haut : Déplacement continu du pic (0 -2 8) de diffraction des neutrons lors de la photoexcitation BS \rightarrow HS du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ à 473nm et 2K [II.47]. On insiste sur le fait que le matériau lui-même présente une coopérativité élevée, mais la transition au niveau cristallographique montre toutes les caractéristiques d'une transition graduelle.

Au milieu : Modèle du réseau cristallin avec sa distribution des espèces en état HS et BS.

En bas : Séparation du pic (2 0 6) de diffraction des rayons X et coexistence des phases pendant la transition HS \rightarrow BS thermique à 117.2K dans un monocristal de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2](\text{H}_2\text{O})$ [II.48].

Dans chacun des deux cas, la figure centrale schématise le processus dans l'espace direct [II.46], alors que l'évolution d'un pic de diffraction dans l'espace réciproque lors de la transition est donnée au dessous (resp. au dessus) pour une transition abrupte (resp. graduelle).

1. Dans les systèmes sans interaction, p.ex. $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, la transition s'établit sans apparition de domaines de spin, par commutation individuelle et quasi indépendante des espèces moléculaires HS et BS. À tout instant, ces dernières sont distribuées de manière supposée aléatoire et donc

homogène dans l'échantillon cristallin (cf. simulation du réseau cristallin dans la figure II.14), les paramètres de maille adoptent une valeur intermédiaire entre un réseau purement HS et purement BS. Lors d'une expérience de diffraction, ce scénario donne suite à un pic de Bragg unique dont la position et la forme représente la distribution des sites BS et HS. Durant la transition, le pic se déplace suivant l'évolution des paramètres de la maille cristalline moyenne. Goujon et al. [II.47] montrent le déplacement continu d'un pic de diffraction de neutrons au cours d'une transition dans le matériau $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (Figure II.14, en haut). Même si ce matériau est hautement coopératif comme le montrent les courbes sigmoïdales de relaxation (paragraphe II.2.4), il se comporte à l'échelle cristallographique comme un complexe non-coopératif. Nous nous en servons ainsi ici pour illustrer ce premier cas.

2. Dans les systèmes coopératifs, la transition s'établit parfois avec formation de domaines de spin, c'est-à-dire de domaines constitués de molécules voisines dans le même état de spin. La preuve pour la formation des domaines cohérents de spin égal a été fournie par des mesures de diffraction des rayons X, dans le cas où le diagramme de diffraction correspondant présente en général un dédoublement des pics de diffraction durant la transition. Les paramètres de maille étant sensiblement différents entre l'état HS et BS, les positions des pics de diffraction sont également différentes dans le diagramme de diffraction. L'observation d'un dédoublement des pics de diffraction correspond ainsi à une séparation de phase résultant de la coexistence de domaines à l'état BS et HS. Ceci permet de conclure à la formation des domaines de spin d'une taille supérieure à la longueur de cohérence de la radiation employée. Les positions des pics restent inchangées lors du déroulement de la transition, mais l'intensité des pics respectifs évoluent proportionnellement avec la fraction γ_{HS} . Pillet et coll. [II.48] ont réalisé une expérience de diffraction des rayons X en fonction du temps pour le composé hautement coopératif $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2](\text{H}_2\text{O})$ dans le régime thermique qui évoque tous les phénomènes précédemment cités (Figure II.14, en bas). Ce dédoublement des pics de diffraction est souvent considéré comme une signature d'un phénomène de séparation de phase. Une expérience analogue, cette fois portant sur la relaxation à très basse température de l'état HS photoinduit vers l'état BS, mène à des résultats équivalents [II.49].

Les processus photoinduits peuvent présenter des effets surprenants ou additionnels. Par exemple, le composé coopératif $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ne présente pas de séparation de phase et donc de croissance de domaines de taille conséquente lors de la transition photoinduite à très basse température comme caractérisé par diffraction de neutron sous excitation à 2K. Il n'y a dans ce cas pas de formation de domaines photoinduits. Le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2](\text{H}_2\text{O})$ dans le régime photoinduit, dont la transition thermique a été discutée ci-dessus (figure II.14), mérite une attention toute particulière car il fait l'objet de l'analyse cristallographique présentée dans le chapitre III. Le régime photoinduit n'est pas caractérisé par un dédoublement de pics de Bragg comme c'est le cas pour la transition thermique, mais par l'apparition de plusieurs pics satellites correspondant à la phase métastable HS en formation. Ces pics sont légèrement déplacés le long de 2θ . Ceci a été expliqué par un phénomène de nucléation multiple lors de la transition photoinduite et formation de plusieurs domaines HS légèrement désorientés les uns par rapport aux autres [II.50], comme illustré dans la figure II.15. La multitude de

pics de diffraction HS correspond donc aux différentes orientations des domaines HS (figure II.15). À la fin de la transition, les différents domaines HS formés s'orientent de la même façon afin de donner suite à un seul pic de diffraction final. Dans ce cas, une reconstruction finale du réseau cristallin a donc lieu.

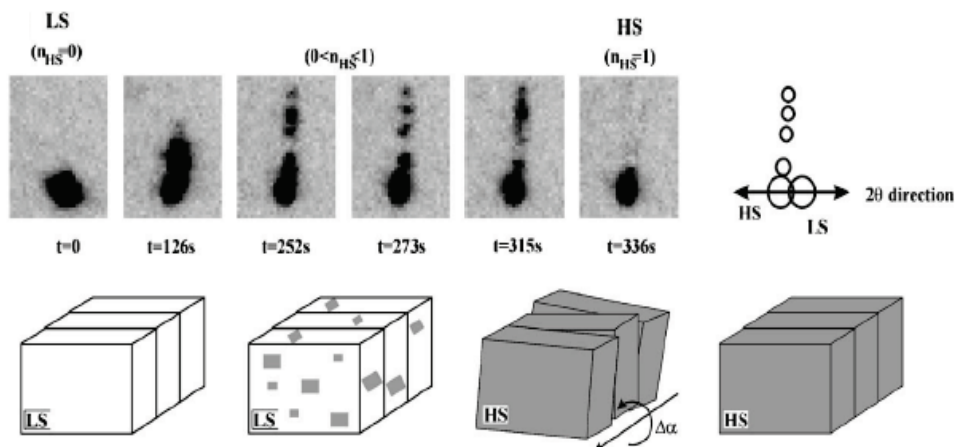


Figure II.14 Le schéma montre l'évolution de la réflexion (1 3 -2) lors de la photoexcitation. La nucléation multiple fait apparaître plusieurs pics satellites pendant la transition qui s'unissent en un seul pic de diffraction une fois la transformation complétée [II.50].

L'observation des phénomènes de (trans-)formation des pics est possible de façon analogue dans un spectre de diffraction sur poudre. La séparation de phases a aussi été observée (Figure II.16) par Lebedev [II.51] qui a mené une étude sur le composé [Fe(phen)₂(NCS)₂]. La coexistence des phases est mise en évidence dans le spectre de diffraction enregistré à 179.5 K (figure II.16 à droite).

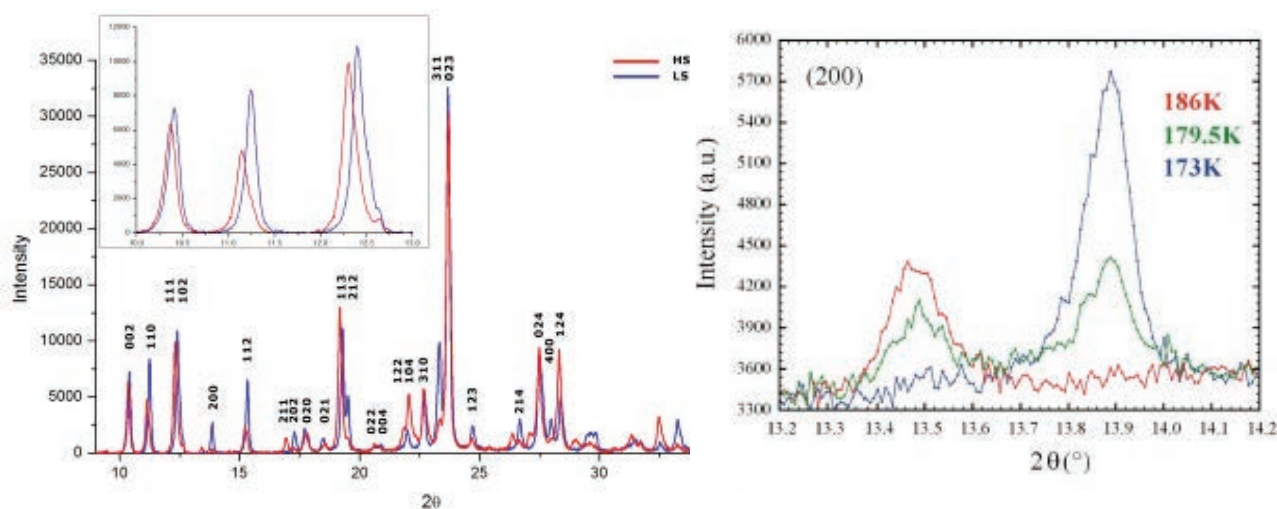


Figure II.15 Spectres de diffraction sur poudre du composé [Fe(phen)₂(NCS)₂] [II.51].
 À gauche : Superposition de deux spectres de diffraction pour l'état BS (bleu) et HS (rouge).
 Encart : déplacement en 2θ pour les trois premiers pics.
 À droite : Évolution du profil de diffraction dans la région de la réflexion (200) en fonction de la température dans le domaine de la transition thermique

Dans certains cas, l'inspection directe du diagramme de diffraction permet de mettre en évidence la présence d'une phase structurale intermédiaire transitoire, indiquée par exemple par la présence de pics de diffraction étrangers aux phases HS ou BS observés au début et à la fin de l'expérience. (ex. l'emblématique [Fe(2-pic)₃]Cl₂·EtOH [II.52]).

II.3.3.2. Modélisation des cinétiques de transition

Pour étudier le mécanisme et la dynamique de transition, l'évolution du diagramme de diffraction peut faire l'objet d'une analyse détaillée quantitative en définissant plusieurs paramètres pertinents.

1. Les intensités diffractées intégrées $I(t)$ renseignent sur la fraction volumique de la phase cristalline considérée. Elles peuvent être converties en une valeur sans dimension entre 0 et 1, dont les deux valeurs extrêmes décrivent l'état initial (p. ex. purement BS) et l'état final (respectivement purement HS). La conversion se calcule selon

$$c(t) = \frac{I(t) - I(t \rightarrow 0)}{I(t \rightarrow \infty) - I(t \rightarrow 0)} \quad \text{Équation II.3}$$

Il peut être intéressant de regrouper certains pics de diffraction en différentes classes, p. ex. suivant les indices de Miller h , k et l , afin d'explorer une éventuelle anisotropie suivant les différentes directions cristallines.

2. La position des pics de Bragg renseigne quant à elles sur l'évolution des paramètres ou du volume de la maille élémentaire qui peut être analysée. La conversion s'effectue de manière analogue à celle des intensités intégrées, comme par exemple l'évolution du paramètre de maille a .

$$a(t) = \frac{a(t) - a(t \rightarrow 0)}{a(t \rightarrow \infty) - a(t \rightarrow 0)} \quad \text{Équation II.4}$$

D'un point de vue pratique, il a été constaté que ces cinétiques sont parfaitement décrites à l'aide du modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (modèle d'Avrami) [II.53-56]. Ce modèle s'appuie sur un phénomène de nucléation et croissance de domaines basé sur les hypothèses suivantes: (1) les sites de nucléation sont distribués de façon aléatoire et homogène au sein de la phase initiale I (phase mère). (2) Le taux de croissance est constant, il ne dépend pas de l'avancement de la transformation. (3) La croissance des domaines de la phase finale II est isotrope.

La figure II.17 illustre des courbes de transformation usuelles suivant le modèle d'Avrami. On constate aux temps courts une transformation très lente, attribuée à un régime de nucléation-fluctuation de la phase II (période d'incubation). Des nucléi de tailles très réduites se forment, ceux dont la taille ne dépasse pas une taille critique ne sont pas stables. Un nombre N de nucléi stables se forment dans l'intervalle τ à $d\tau$ à un taux \dot{N} par unité de volume suivant $N = V\dot{N}d\tau$. Dans un deuxième temps, la transformation de phase s'accélère, correspondant à un régime de croissance à un taux \dot{C} des nucléi stables. Une croissance supposée isotrope et à un taux constant conduit à des domaines sphériques de la phase II. Durant ce régime de croissance, la nucléation a toujours lieu (voir ci-dessous). On suppose que la croissance des domaines n'est limitée que par rencontre avec un autre domaine en formation. La fraction du volume étendu formée dans un intervalle de temps est proportionnelle à la fraction volumique de la phase I restante. À la fin du processus, les parois des domaines formés se rencontrent et la coalescence peut avoir lieu. La transformation ralentit finalement, ce qui correspond à la conversion des quelques espèces de la phase I restantes.

En généralisant, on obtient la forme d'Avrami couramment utilisée, dans laquelle la fraction de volume de la phase transformée est donnée par :

$$X(t) = 1 - \exp\{-[k(t - \tau_i)]^n\} \quad \text{Équation II.5}$$

τ_i est le temps d'incubation et k le taux de transformation. On peut définir un temps caractéristique de transformation comme $\tau_{transf} = 1/k$. n désigne l'exposant d'Avrami.

La figure II.17 montre l'influence du taux de transformation k et de l'exposant d'Avrami n sur l'allure des courbes d'Avrami. L'exposant d'Avrami peut varier entre $n=1$ et $n=4$, suivant le mécanisme de nucléation et la dimensionnalité de croissance. Il est intéressant de constater que $n=1$ correspond à des cinétiques du premier ordre (monoexponentiel). Deux scénarios extrêmes concernant la nucléation peuvent être proposés : (1) Le taux de nucléation est constant durant tout le processus de transformation, des valeurs de $n=2,3,4$ correspondent alors à des croissances 1D, 2D et 3D respectivement. (2) La nucléation se présente entièrement et exclusivement au début de la transformation (« site saturated nucleation » en anglais). Dans ce cas, l'exposant d'Avrami rend compte uniquement de la dimensionnalité de croissance, des valeurs de n inférieures à celles décrites dans le cas (1) sont généralement obtenues.

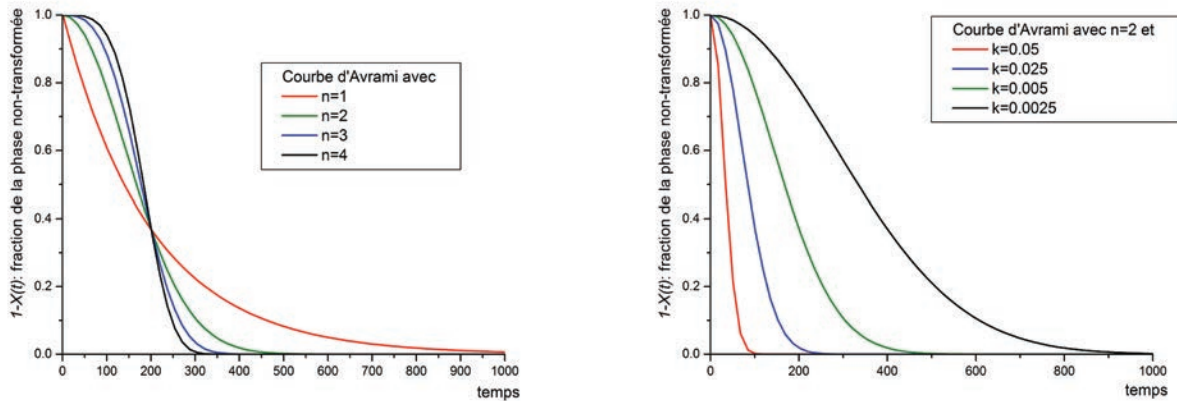


Figure II.16

À gauche : Simulation des courbes d'Avrami avec $k = 0.005$ et différents exposants $n = 1,2,3,4$. $n = 1$ correspond à une courbe monoexponentielle. Le caractère sigmoïdal de la courbe est d'autant plus marqué que n est élevé.
 À droite : Influence du taux constant de transformation sur les courbes d'Avrami.

La situation se complique pour un matériau de dimensions limitées ou par la présence d'éventuels défauts cristallins, les deux facteurs influencent la croissance. De tels obstacles abaissent l'exposant d'Avrami, car ils empêchent la croissance libre des domaines. Pour les mêmes raisons, des sites favorables ou défavorables à la nucléation peuvent exister, limitant de prime abord l'étape de croissance ultérieure au voisinage de ces sites.

Une telle analyse quantitative a été réalisée pour les différents exemples cités ci-dessus.

Goujon et al. [II.47] rapportent l'évolution du rapport des paramètres de maille a/c lors de la transition BS \rightarrow HS photoinduite du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ($a = b$ dans le groupe d'espace trigonal

$R\bar{3}$ (exprimé dans la maille triple hexagonale) adopté par le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ à partir de mesures de diffraction de neutrons sur monocristal sous excitation laser in situ. Le caractère monoexponentiel de la courbe est typique pour un processus non-coopératif (cf. II.2.2).

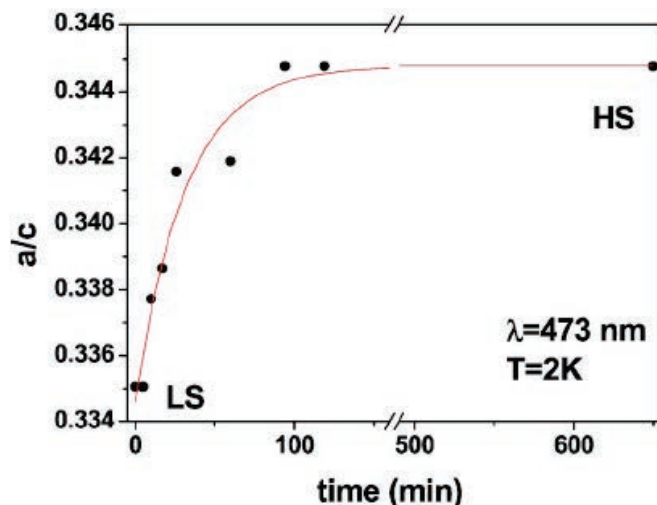


Figure II.17 Ajustement (rouge) suivant un comportement monoexponentiel de la dépendance du rapport des paramètres de maille a/c en fonction du temps durant la photoexcitation (473nm, 2K) dans le matériau $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. [II.47]

Une analyse comparative est proposée par Pillet et al. [II.50] pour le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2](\text{H}_2\text{O})$ lors des transitions dans le régime thermo-induit et photoinduit par diffraction des rayons X sur monocristal. L'évolution des intensités diffractées $c(t)$ (equ. II.3) dans les deux régimes est comparée et le modèle d'Avrami est appliqué. Les résultats des ajustements sont résumés dans le tableau II.2, les graphes sont donnés dans la figure II.19. L'exposant d'Avrami trouvé entre 2 et 3 est lié soit à un ralentissement du processus de nucléation soit à un processus de croissance en deux dimensions. L'intensité diffractée finale n'est obtenue qu'au moment de l'unification des domaines (domain coarsening) suivant le schéma de la figure II.15.

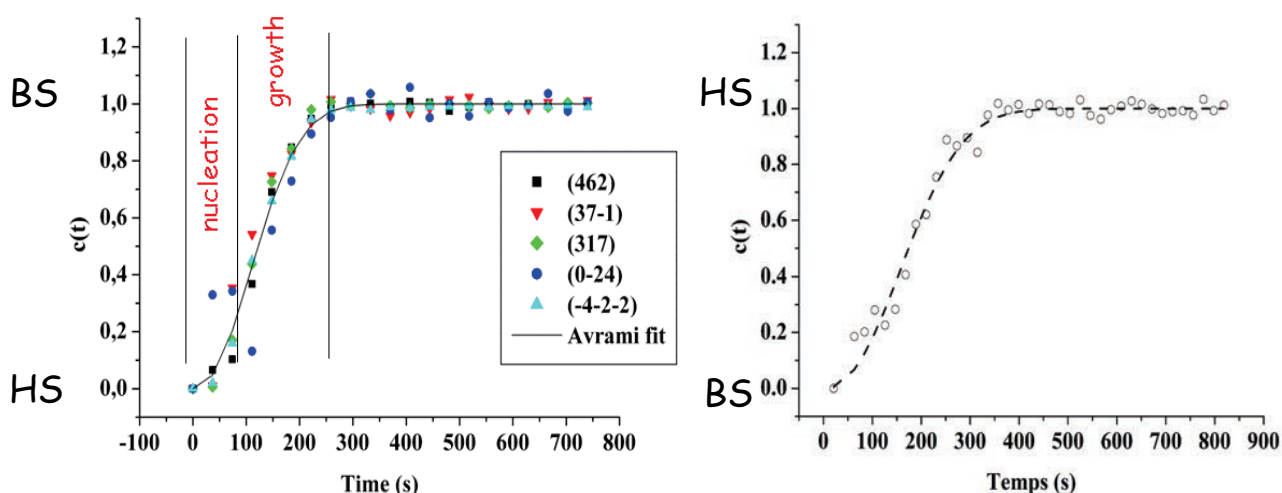


Figure II.18 Cinétiques de transition dans le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2](\text{H}_2\text{O})$ [II.50].

À gauche : Évolution des intensités diffractées $c(t)$ et fit d'Avrami pendant la relaxation HS → BS dans le régime thermique.

À droite : Évolution de l'intensité du pic de diffraction (1 3 -2) pendant la transition photoinduite BS → HS.

Tableau II.2	$c(t)$	$c(t)$
Paramètres obtenus [II.50] par ajustement des courbes par le modèle d'Avrami	HS → BS thermique	réflexion (1 3 -2) BS → HS photoinduit
Exposant d'Avrami n	2.2(1)	2.1(2)
Taux constant de la transformation k [s ⁻¹]	0.0069(1)	0.00488(1)
Temps caractéristique de transformation $\tau_{\text{transf}}=1/k$ [s]	145	205

À partir de mesures de photo-cristallographie de poudre, Lebedev présente les ajustements par le modèle d'Avrami aux courbes de relaxation HS → BS à très basse température dans des conditions isothermes entre 50K et 60K [II.51]. Le taux de transformation k est déterminé pour chaque température. La quantité $\ln(k)$ est ensuite rapportée en fonction de l'inverse de la température sur la figure II.20 (graphique d'Arrhenius). L'allure linéaire du graphique d'Arrhenius confirme l'existence d'un processus thermiquement activé comme il est supposé par la théorie classique de la nucléation.

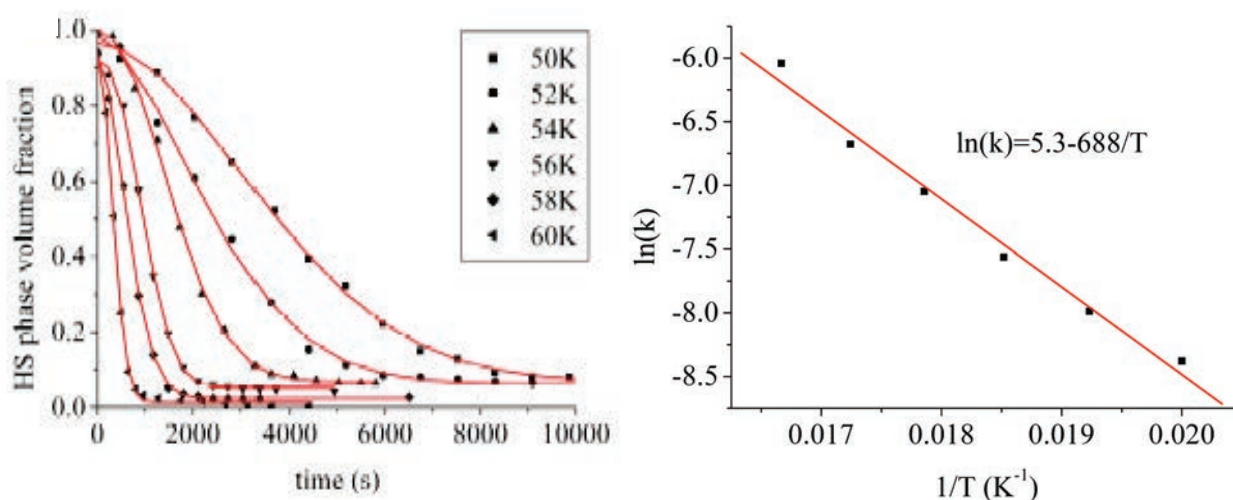


Figure II.19

À gauche : Courbes isothermes de relaxation du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ entre 50 et 60K. Les lignes continues représentent l'approximation basée sur le modèle d'Avrami. [II.51]
 À droite : Graphe d'Arrhénius $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ pour $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. [II.51]

II.4. Élaboration et propriétés de nanomatériaux coopératifs à transition de spin

Le domaine des matériaux magnétiques moléculaires a vu ces quelques dernières années des avancées importantes dans la structuration et l'étude des propriétés de matériaux à l'échelle nanométrique. Plus spécifiquement pour les matériaux à transition de spin, une modification importante de la coopérativité est attendue par la réduction de taille et donc par une diminution du nombre de centres métalliques en interaction.

II.4.1 Évolution des propriétés de transition de spin avec la miniaturisation

La miniaturisation influence aussi les propriétés de transition de spin, dépendantes du couplage entre les électrons et le réseau [II.57]. Les effets sont comparables à ceux cités auparavant en détaillant le cas de défauts cristallins.

La complétude de la transition peut être affectée. La nanotechnologie cherche souvent un rapport entre surface et volume élevé, car ceci peut entraîner un changement des propriétés physico-chimiques. Dans le cas des matériaux à transition de spin, des relaxations structurales peuvent perturber l'octaèdre de coordination créant ainsi des fractions résiduelles. Dans une première approche, on peut associer les résidus BS/HS aux octaèdres FeN₆ non complets (ou, moins important, à des ions de Fe^{II} ayant été oxydés en Fe^{III}, et l'affaiblissement de coopérativité à la diminution du nombre de centres métalliques en interaction. Les sites de transition situés en surface de particule, en bord de joints de grain ou en bout d'une chaîne polymérique unidimensionnelle, peuvent être perturbés.

Un exemple est donné par Forestier [II.58] qui rapporte la synthèse d'oligomères de structure unidimensionnelle et de taille contrôlée de [Fe_xL_{3(x-1)}(H₂O)_{3(x-1)}]X_{3(x-1)} (L = 4-amino-1,2,4-triazole, X = contre-ion). Dans cette structure, le métal central peut participer à une transition de spin, alors que les sites métalliques en bout de chaîne présentent un octaèdre complété par des molécules d'eau et par conséquence conservent leur configuration électronique HS sur toute la gamme de température. Ainsi, la fraction des sites HS sur toute la gamme de température diminue lorsque la chaîne s'allonge comme illustré sur la figure II.21.

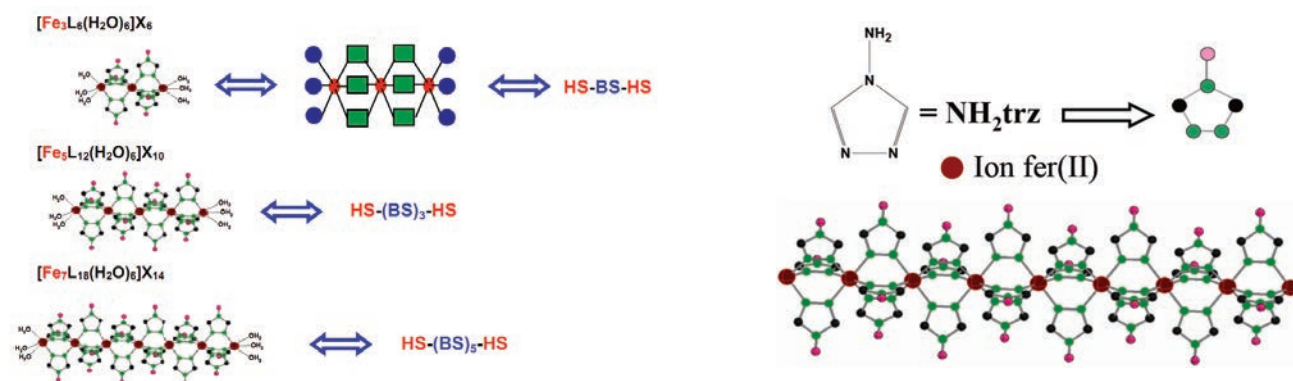


Figure II.20 Schématisation des oligomères dits insaturés et états de spin à température ambiante. L = 4-amino-1,2,4-triazole = carrés verts, X = contre-ion, cercles rouges = ions de Fe^{II}, cercles bleus = molécules d'eau. [II.58]

Comme dans l'exemple précédent, les fractions résiduelles HS à basse température sont souvent observées pour des particules à transition de spin de taille réduite. Si l'ion de Fe^{II} n'est pas coordonné par six ligands, l'octaèdre lacunaire résultant empêche l'ion de fer d'occuper l'état BS, créant par conséquent des fractions résiduelles de sites HS à basse température [II.58,59]. La diminution en longueur des chaînes polymériques peut également **abaisser la coopérativité**, car les interactions élastiques sont surtout propagées par des liaisons covalentes entre les sites des ions de fer. De façon plus générale, le nombre d'ions de fer susceptibles d'entrer en interaction est réduit par la réduction de la taille macroscopique. Indépendamment de la taille macroscopique, le domaine cohérent du matériau d'une longueur de cohérence δ peut diminuer en taille. La portée des interactions au sein du matériau génère la coopérativité ; en dépassant la taille critique inférieure du domaine cohérent, l'objet de taille réduite devient une particule monodomaine de comportement élastique. Ce phénomène peut mener à des transitions de caractère plus graduel que dans le matériau massif ou à une boucle d'hystérèse rétrécie.

Les recherches dans ce domaine se concentrent de nos jours sur l'obtention de matériaux nanométriques hautement coopératifs présentant un large domaine de bistabilité. Il s'agit dans un premier temps de définir des stratégies de synthèse pour élaborer des matériaux coopératifs, et dans un deuxième temps de réaliser une nanostructuration des matériaux dont les modifications de propriétés résultant de la réduction de taille sont maîtrisées ou tout du moins prévisibles.

Des moyens d'élaboration assez divers ont jusqu'à présent été mis en œuvre pour concevoir des systèmes nanométriques à transition de spin. Les différentes approches explorées peuvent être scindées en deux catégories : l'approche de type top-down et l'approche de type bottom-up.

L'**approche bottom-up** consiste en un contrôle au niveau du processus d'agencement des complexes. Il s'agit de construire des architectures structurales étendues à partir de fragments moléculaires « de base » dont certains sont potentiellement à transition de spin. Différentes voies de synthèse ont ainsi été explorées pour élaborer des nanoparticules isolées ou des matériaux nanocomposites, telles que la synthèse en environnement modifié (p.ex. dans un bain ultrason) ou par un changement approprié des conditions de synthèse (concentrations, solvant utilisé, température, ...). Ces approches n'étaient pas concluantes en termes de réduction contrôlée de taille. Plus récemment, des méthodes faisant appel à des milieux micellaires inverses ont été développées pour élaborer des nanoparticules isolées (détaillé ci-dessous). Des méthodes utilisant l'approche par assemblage séquentielle des couches sur un substrat ont également été mises au point par l'équipe de A. Bousseksou afin d'élaborer des films minces de matériaux à transition de spin [II.60-63]. L'arrangement moléculaire ainsi que l'épaisseur des films sont contrôlables.

L'**approche top-down** consiste à réduire progressivement la taille des objets pour atteindre l'échelle nanométrique. Il s'agit par exemple d'utiliser des méthodes de broyage mécanique ou d'ablation laser (un utilisant un laser pulsé intense). Ces techniques s'avèrent relativement inadaptées pour les matériaux à transition de spin par nature très fragiles et particulièrement sensibles aux contraintes mécaniques qui dégradent en général les propriétés de transition (cf. paragraphe II.1.4.1).

Notons que les approches top-down et bottom-up peuvent être combinées en gravant par lithographie (approche top-down) des motifs dans des films minces précédemment élaborés (technique bottom-up).

II.4.2 Les polymères de coordination : accroissement de la coopérativité

Le phénomène de coopérativité trouve ses origines dans le couplage entre les sites métalliques par l'intermédiaire des interactions intermoléculaires au sein du solide. La figure II.22 montre la courbe de transition pour différentes conceptions d'un matériau.

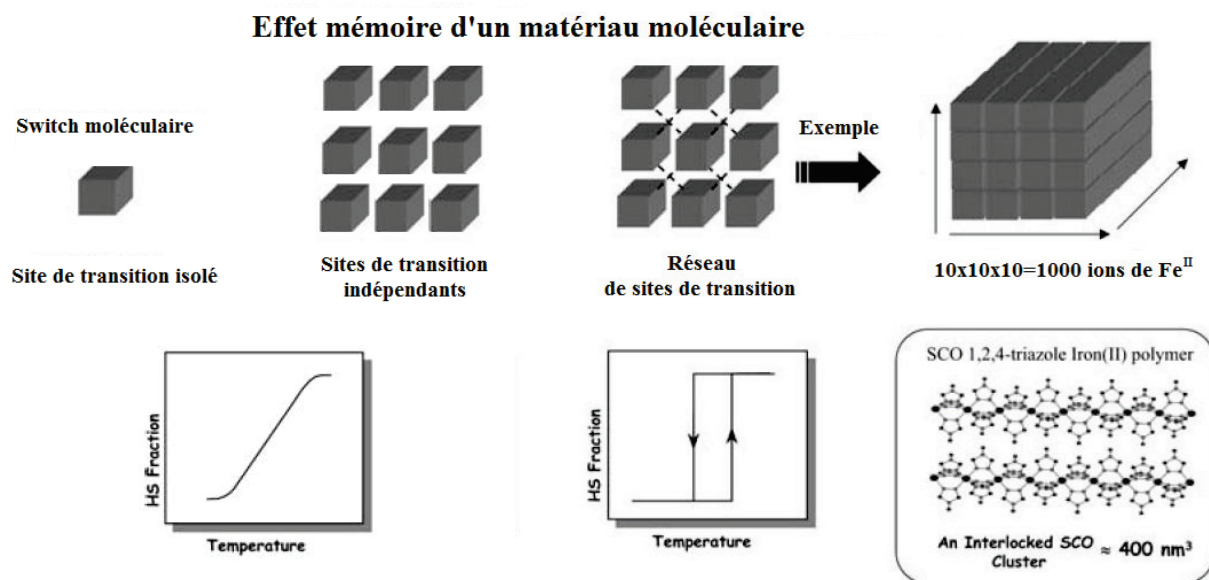


Figure II.21 L'établissement de l'effet mémoire dans un matériau inorganique moléculaire est le résultat d'une association entre des sites de transition. Schéma adapté de [II.64].

L'impact de la miniaturisation sur les propriétés de transition s'échelonne de ce fait sur différents facteurs comme :

1. L'architecture des ligands (monodenté ou polydenté) ou la présence de contre-ions ou de molécules de solvant insérées dans le réseau cristallin participant à des contacts intermoléculaires. Ces paramètres contrôlent l'architecture supramoléculaire du matériau et par la même sa dimensionnalité (1D, 2D ou 3D).
2. Le couplage entre les états électroniques (HS / BS) et les phonons. Comme initialement proposé par Sorai et Seki, ce couplage implique des modes de vibration d'origine intra- ou intermoléculaire [II.7,8].
3. Les effets stériques qui sont à la base du modèle élastique proposé par Spiering [II.20,65]. Dans ce contexte, les distorsions locales résultant du changement d'état de spin d'une molécule sont propagées à l'ensemble du milieu cristallin par l'intermédiaire d'interactions élastiques.

La coopérativité est particulièrement difficile à maîtriser pour des matériaux mononucléaires car dans ce cas, le comportement de la transition de spin est gouverné par des interactions intermoléculaires

souvent faibles. Afin de parvenir à un composé mononucléaire coopératif, un réseau de liaisons de type hydrogène ou d'interactions π - π est nécessaire.

Les systèmes polynucléaires sont quant à eux caractérisés par deux types d'interactions : celles faisant intervenir les sites à transition de spin d'une même molécule, et les interactions intermoléculaires. Ces premières sont en générale assez fortes alors que les interactions intermoléculaires sont plus faibles et difficilement maîtrisables comme c'est le cas pour les systèmes mononucléaires.

Olivier Kahn, un des pionniers dans l'étude des matériaux à transition de spin, a suggéré de maximiser la coopérativité en utilisant (a) des architectures polymériques où les sites de transition sont liés de manière covalente et (b) un réseau de liaison de type hydrogène qui interconnecte les unités polymériques à travers d'éventuels contre-ions et molécules de solvant insérés dans le réseau cristallin [II.66,67]. Cette approche s'est montrée très fructueuse, et a donné lieu à un nombre important de composés dits polymériques dont la coopérativité est en générale très importante.

Suivant cette approche polymérique, les composés les plus prometteurs en termes d'applications potentielles reposent sur la famille des composés unidimensionnels Fe^{II}-4R-1,2,4-triazole (R étant le groupement chimique lié à la position 4 au cycle triazole). Leurs températures de transition sont généralement proches, voir supérieures à la température ambiante et le changement d'état de spin s'accompagne d'un changement de couleur entre violet à l'état BS et blanc à l'état HS. La première mention dans la littérature date de l'année 1977 [II.68]. Une dizaine d'années après, Lavrenova et collaborateurs décrivent une série de composés issus de cette famille confirmant pour certains d'entre eux la gamme des températures de transition et l'effet thermochromique [II.69,70]. L'architecture structurale 1D de ces matériaux a été initialement déduite de mesures EXAFS et WAXS [II.71-74] ainsi que de structures cristallines d'analogues où les atomes de fer sont remplacés par des atomes de cuivre. Une structure cristalline déduite de mesures de diffraction de poudre a récemment été proposée ([II. 75], cf. chapitre IV.3).

Le matériau Fe(btr)₂(NCS)₂·H₂O (btr=4,4-bis-1,2,4-triazole) est quant à lui représentatif des systèmes polymériques bidimensionnels fortement coopératifs. Il présente des transitions thermiques extrêmement abruptes avec des températures critiques de $T_{1/2\downarrow}$ =123.5K et $T_{1/2\uparrow}$ =144.5K (figure II.23 à droite). Sa structure bidimensionnelle repose sur une interconnexion d'ions Fe^{II} par l'intermédiaire de molécules de ligand pontant btr (figure II.23 à gauche).

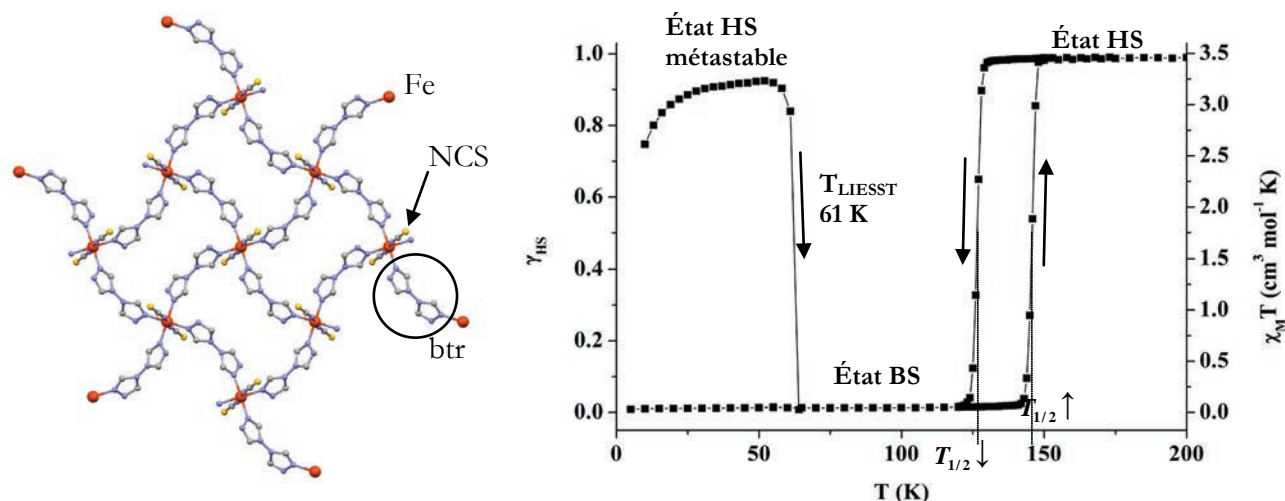


Figure II.22
 À gauche : Structure moléculaire bidimensionnelle de Fe(btr)₂(NCS)₂·H₂O.
 À droite : Évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. État HS métastable obtenu par trempage thermique à 10 K.

Les clathrates de Hofmann sont très intéressants en termes d'application potentielle. Ces matériaux polymériques 3D à transition de spin de la famille [Fe(L){M(CN)₄}] peuvent être élaborés sous forme de films minces ou plots coopératifs (voir approche top-down). L'image II.24 montre une telle architecture moléculaire tridimensionnelle.

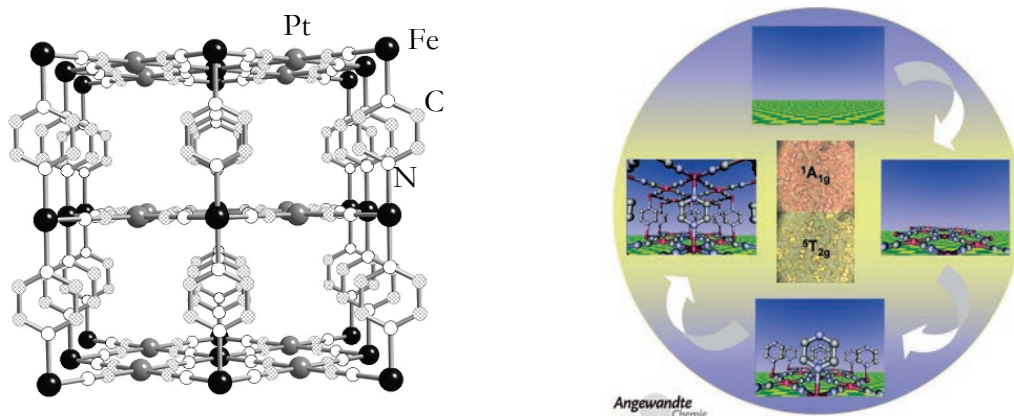


Figure II.23 Réseau de coordination tridimensionnelle de Fe(pyrazine){Pt(CN)₄}_n. [II.60]
 À gauche : Structure moléculaire.
 Code couleur : fer : noir ; platine : gris ; carbone : hachuré ; azote : blanc.
 À droite : Schéma d'élaboration de films minces à base de clathrates de Hofmann.

II.4.3 Élaboration et propriétés de nanoparticules isolées

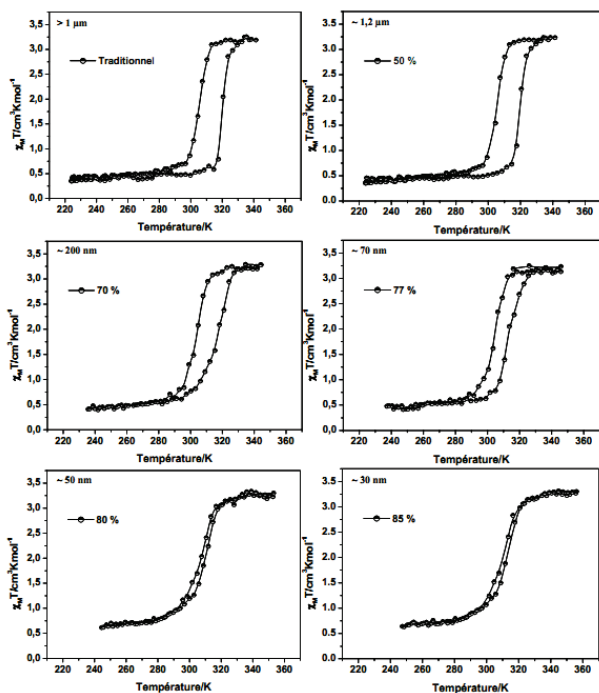
Nous venons de voir que l'approche de synthèse polymérique permet l'obtention de matériaux à forte coopérativité dont les propriétés de transition de spin (large hystérèse, transitions proches de la température ambiante, fort contraste thermochromique) en font des matériaux de choix en termes d'applications potentielles. Il n'est donc pas surprenant que ces matériaux aient fait l'objet ces dernières années d'un effort important en vue d'une nanostructuration. En effet, la majorité des nanoparticules à transition de spin élaborées ces dernières années concernent les systèmes polymériques 1D de la famille

de Fe^{II}-4R-1,2,4-triazole et les polymères de coordination tridimensionnelle de la famille des clathrates de Hofmann [Fe(pyrazine){M(CN)₄}] (M = Ni, Pd ou Pt). Ce champ de recherche a beaucoup évolué depuis le début de ce travail de thèse et les publications citées sont majoritairement apparues très récemment. Nous dressons ci-dessous un panorama des nanomatériaux élaborés ainsi que des propriétés associées.

L'élaboration de nanoparticules repose essentiellement sur un contrôle des étapes de nucléation et de croissance cristalline. L'utilisation d'un milieu homogène contraignant, matrice mésoporeuse ou solution micellaire, permet de limiter la croissance cristalline en créant un environnement de taille limité pour la réaction. Pour des systèmes simples comme p.ex. des matériaux inorganiques moléculaires, la synthèse en milieu micellaire produit des résultats plutôt fiables et reproductibles. Une estimation de la littérature présente en juillet 2011, utilisant www.scopus.com indique plus de 1.000 publications comportant les mots clés « nanoparticle », « microemulsion » ou « micelle » et « synthesis », ce qui montre la maturité et l'ampleur de ce champ de recherche. Ce type de synthèse est rapide et facile à mettre en œuvre, mais est soumis à des nombreux paramètres qui peuvent influencer les conditions de réaction et ainsi le résultat obtenu (cf. chapitre IV).

La synthèse de nanoparticules organiques est beaucoup moins répandue. Les premiers résultats de ce champ de recherche sont publiés en 2000. Mann et collaborateurs ont été parmi les premiers à détailler la synthèse en environnement micellaire de polymères de coordination de la famille des analogues du bleu de Prusse [II.76,77]. Des nanocristaux homogènes en taille et monodisperses de quelques dizaines de nanomètres ont ainsi été reportés. Cette approche a été poursuivie par Catala et al. afin d'élaborer des particules de 3nm superparamagnétiques d'analogues du bleu de Prusse de type Cr^{III}-Ni^{II} [II.78].

Ces travaux ont majoritairement inspiré l'utilisation des systèmes micellaires inverses pour l'élaboration de nanoparticules à transition de spin. Tous les composés présentés dans la suite de ce paragraphe sont élaborés par cette voie. Les résultats pionniers de la miniaturisation des complexes à transition de spin ont été décrits par le groupe de Jean-François Létard [II.64,79]. Les auteurs observent un maintien de la transition abrupte pour des particules de [Fe(NH₂trz)₃]Br₂ d'une taille de 70nm, synthétisées en milieu micellaire inverse. L'étude systématique de ces nanoparticules indique une très légère dépendance de la température centrale du cycle d'hystérésis avec la taille des particules, alors que la largeur d'hystérèse diminue très fortement à partir de 70nm comme le montrent la figure II.25 et le tableau associé II.3 [II.80,81]; aucune hystérèse n'est détectée pour des particules inférieures à 50nm.



Taille des particules de [Fe(NH ₂ trz) ₃]Br ₂	T _{1/2} ↓	T _{1/2} ↑	Hystérèse	Résidus HS
Matériau massif	305	320	15	~15%
1.2 μm	305	320	15	~12%
200 nm	305	317	13	13%
150 nm	304	314	10	13%
70 nm	304	312	8	13%
50 nm	310	312	2	20%
30 nm	313	315	2	20%

Tableau II.3

Données caractéristiques de la transition thermique

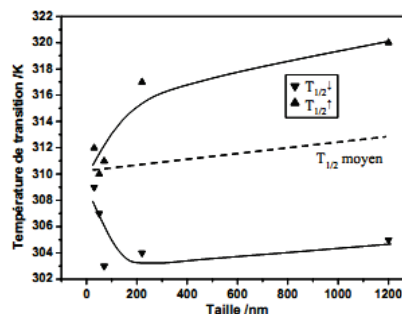


Figure II.24 [II.58]

À gauche :

Courbes magnétiques de nanoparticules déshydratées de [Fe(NH₂trz)₃]Br₂. La disparition de l'hystérèse est observée pour des particules ≤ 50 nm.

En haut à droite:

Caractéristiques de la transition de spin pour des particules de [Fe(NH₂trz)₃]Br₂ de taille différente. (Tableau II.3, adapté de [II.81])

En bas à droite :

Évolution des températures de transition en fonction de la taille des particules.

T. Forestier relie les données magnétiques aux tailles de domaines cohérents déduites de la formule de Scherrer basée sur des mesures de diffraction des rayons X sur poudre [II.82]. Il observe que les grosses particules sont toujours constituées de plusieurs domaines structurellement cohérents et conclut que le régime de bistabilité implique au moins cinq domaines coopératifs en interaction. Dans le cas des nanoparticules d'une taille inférieure ou égale à 50 nm, le nombre de domaines cohérents est inférieur à cinq et l'effet mémoire est supprimé.

Une étude menée par Arnaud et al. [II.83] sur des particules micrométriques de ce même composé [Fe(NH₂trz)₃]Br₂ illustre la différence entre le comportement de transition de spin d'un ensemble de particules et celui d'une particule individuelle isolée (figure II.26). Les particules individuelles présentent des transitions BS → HS très abruptes mais dont les températures de transition diffèrent d'une particule à l'autre. En revanche, la transition inverse HS → BS présente un caractère plus graduel. Par comparaison, les transitions graduelles observées pour une poudre microcristalline de ce composé présentent un caractère graduel dans les deux directions, ce qui peut s'interpréter comme une moyenne d'ensemble du comportement de particules individuelles de températures de transition légèrement différentes.

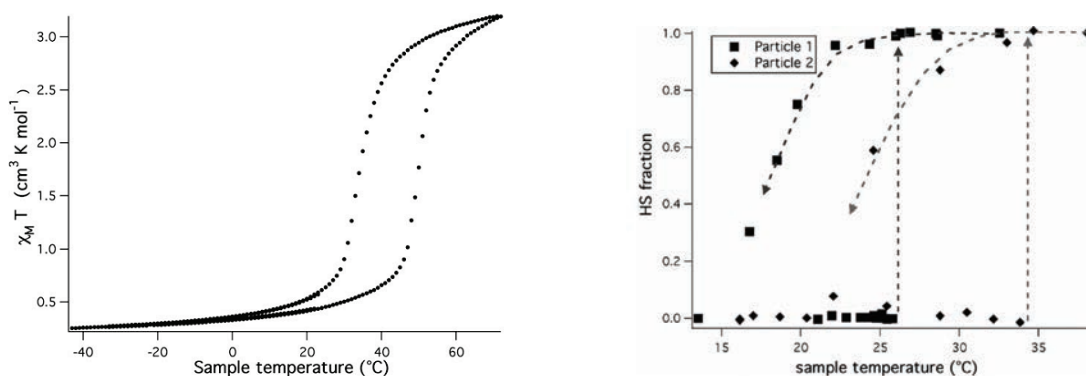
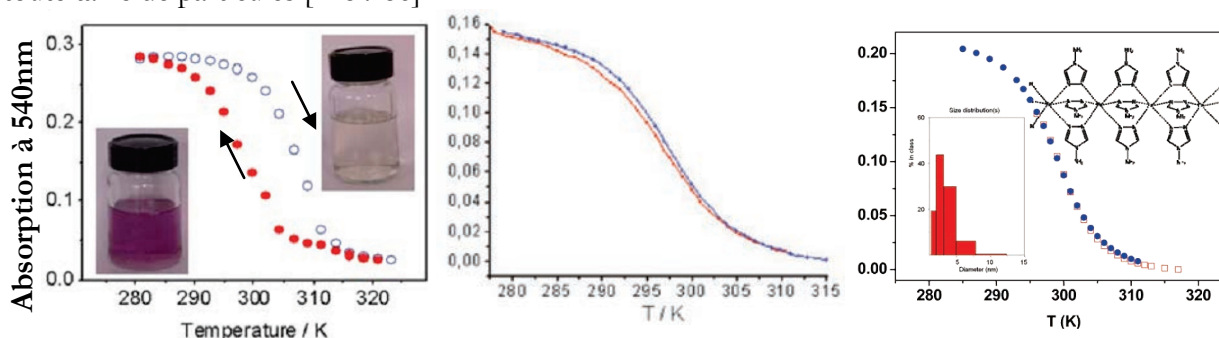


Figure II.25 Comparaison des courbes de transition du complexe $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ [II.83].
 À gauche : Mesure magnétique sur poudre (matériau massif).
 À droite : Transitions de spin pour deux particules micrométriques isolées, mesurées par Microscopie différentielle de contraste d'interférence.

Des nanoparticules extrêmement petites de taille minimum $3.6 \pm 0.8 \text{ nm}$ du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$ ont été élaborées par le groupe de A. Bousseksou. Des mesures de spectroscopie UV-visible ont été effectuées sur des solutions micellaires. La boucle d'hystérèse disparaît complètement pour les particules de 3 à 4 nm, les auteurs concluent cependant que la transition est complète pour toute taille de particules [II.84-86].



Taille des particules de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$	$T_{1/2\downarrow}$	$T_{1/2\uparrow}$	Hystérèse	Résidus HS
$10 \pm 6 \text{ nm}$ [II.84]	297K	306K	9K	0%
$3.6 \pm 0.8 \text{ nm}$ [II.85]	296.5K	297K	0.5K	<10%
$4 \pm 1 \text{ nm}$ [II.86]	299K	299K	0K	0%

Figure II.26 Absorption à 540nm en fonction de la température.
 À gauche: Particules de 10nm de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$. (Échauffement : cercles noirs, refroidissement : cercles remplis rouges) [II.84]
 Au milieu : Particules de 3-4nm de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$. (Échauffement : courbe bleue, refroidissement : courbe rouge) [II.85]
 À droite : Particules de 4nm de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$. (Échauffement : carrés rouges, refroidissement : cercles bleues) [II.86]

Coronado et collaborateurs ont été les premiers à montrer que des nanoparticules de 15nm du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ produisent exactement les mêmes propriétés de transition de spin que le matériau massif [II.87], le cycle change légèrement par rapport au matériau massif pour des particules de 6nm. La fraction de résidus HS à basse température augmente avec la diminution en taille, ce qui est attribué à une augmentation des sites insaturés ne présentant pas de transition de spin (résidus HS) en surface de particule. Le maintien des propriétés de transition du matériau massif pour des particules

d'une taille de 6 nm [II.88] est exceptionnel et jusqu'à présent l'unique exemple d'un tel comportement. Une dilution au zinc [II.88] menant au complexe $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ montre la déformation importante de la boucle d'hystérèse sur des particules de $10 \pm 4\text{nm}$ (Figure II.28).

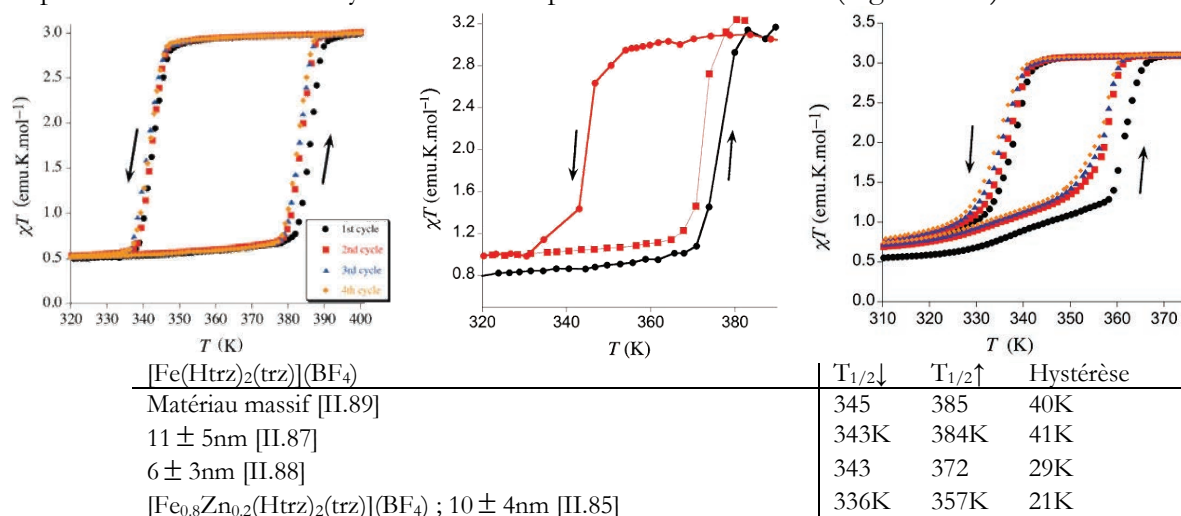


Figure II.27 Courbes magnétiques de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

À gauche : Particules de 11nm [II.87]

Au milieu : Particules de 6nm [II.88]

À droite : Particules de 10 nm de $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ [II.88]

Le composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ a fait l'objet de plusieurs études menées en parallèles par différents groupes [II.90,91]. L'effet de la réduction de taille des particules y est particulièrement flagrant. Le matériau massif présente un large domaine de bistabilité avec des transitions très abruptes (Figure II.29). Avec une réduction de la taille, des importantes fractions résiduelles, un rétrécissement de la boucle d'hystérèse et des transitions plus graduelles sont observés. Ces effets de réduction de taille sont décelables pour des particules de taille assez importante $230 \times 230 \times 55\text{ nm}$. Ces effets sont fortement accentués pour des tailles encore plus réduites (Figure II.29).

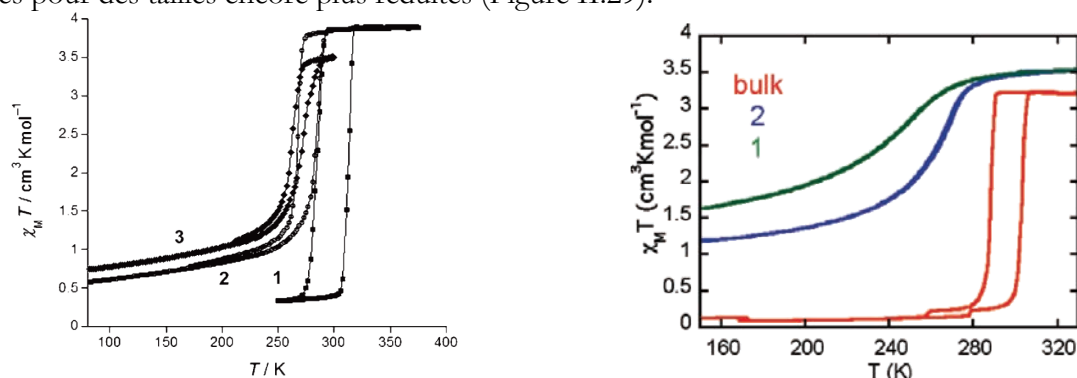


Figure II.28 Évolution de la transition thermique des particules de $\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ déshydratées.

À gauche : Effets de réduction en taille à une vitesse de mesure de 2K/min. [II.90]

Taille des produits : (1) matériau massif (2) $230 \times 230 \times 55\text{ nm}$ (3) $61 \times 61 \times 21\text{ nm}$

À droite : Effets de réduction en taille à une vitesse de mesure de 1K/min. [II.91]

Taille des produits : (1) $7.7 \pm 1.2\text{ nm}$ (2) $14.7 \pm 2.3\text{ nm}$.

Différents matériaux nanocomposites, constitués de nanoparticules à transition de spin encapsulées dans des matrices polymères (polystyrène, polyvinylpyrrolidone (PVP)), biopolymères (chitosan) ou silicatées (xerogel de silice) ont récemment été élaborés. Les matrices jouent ici le rôle de milieu plus ou moins rigide, confinant la croissance *in-situ* des particules. Le confinement permet de restreindre la croissance et ainsi la taille finale des particules. Cette approche est comparable à la synthèse en milieu micellaire, mais le caractère du milieu récepteur (p. ex. sa viscosité) influence la formation des particules [II.92-96].

II.4.4 Conclusion sur la miniaturisation des composés à transition de spin

Cette vue d'ensemble indique que l'évolution des propriétés de transition de spin ne dépend pas uniquement de la taille, mais également de la nature chimique du composé. On peut estimer le nombre de sites perturbés en fonction de la dimensionnalité du composé. Prenons un exemple : un polymère unidimensionnel possède des octaèdres qui peuvent donner suite à des résidus HS uniquement en bout de chaîne, alors qu'une architecture moléculaire tridimensionnelle présente ces sites particuliers sur toute sa surface. Toutefois, la taille d'un cluster ou respectivement d'une chaîne y joue aussi un rôle de quantificateur, p. ex. le nombre total d'octaèdres en bout de chaîne dans une particule est autant plus grand que les chaînes sont petites et donc nombreuses.

Au-delà, il ne faut pas négliger l'influence des défauts cristallins et des défauts de surface dont le nombre (ou la concentration) change avec la taille des particules.

Cette analyse bibliographique cerne uniquement la transition thermique qui est régi par des interactions coopératives à l'état solide. Suivant les résultats publiés par Létard et coll. [II.97], la température limite du régime photoinduit T_{LIEST} est supposée ne pas être affectée par la miniaturisation, car gouvernée par des interactions à l'échelle moléculaire.

La comparaison entre les nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ montre, malgré leur similitude structurale, que la coopérativité diminue de façon bien distincte avec la miniaturisation de ces deux systèmes. Tandis que le premier ne montre pas d'évolution de propriétés jusqu'à environ 11nm, le second montre une distorsion du cycle d'hystérèse dès 150nm.

II.5. Bibliographie

- [II.1] Cambi, L., Szegő, L. (1931). Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 64(10,11), 2591-2598
- [II.2] Gütlich P., Goodwin, H. A. (Eds.) (2004). Spin Crossover in Transition Metal Compounds, *Top. Curr. Chem.*, vol. 233-235, Springer-Verlag
- [II.3] Legrand, V. (2005). Cristallographie et photo-cristallographie haute résolution de composés moléculaires à transition de spin : propriétés structurales, électroniques et mécanismes de conversion. Thèse Université Henri Poincaré, Nancy I
- [II.4] Sereduyk M., (2008). Spin-crossover in metallomesogens of iron(II). Thèse Université Johannes Gutenberg Mainz
- [II.5] Gütlich P., (2004) Spin Crossover – An Overall Perspective. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds, *Top. Curr. Chem.*, vol. 233, Springer-Verlag
- [II.6] Gütlich, P., Hauser, A., Spiering, H. (1994). Thermal and optical switching of iron(II) complexes. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, 33(20), 2024-2054
- [II.7] Sorai, M., Seki, S. (1972). Magnetic heat capacity due to cooperative low-spin $^1A_1 \rightleftharpoons$ high-spin 5T_2 transition in $Fe(phen)_2(NCS)_2$ crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, 33(2), 575
- [II.8] Sorai, M., Seki, S. (1974). Phonon coupled cooperative low-spin $^1A_1 \rightleftharpoons$ high-spin 5T_2 transition in $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ and $[Fe(phen)_2(NCSe)_2]$ crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 35(4), 555-570
- [II.9] Slichter C. P., Dickamer H. G. (1972). Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5), 2142-2160
- [II.10] Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Létard J.-F., Chasseau D., (2004) Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the $[Fe(II)L_n(NCS)_2]$ Complexes. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds, *Top. Curr. Chem.*, vol. 234, Springer-Verlag
- [II.11] Guionneau, P., Brigouleix, C., Barrans, Y., Goeta, A. E., Létard, J. - F., Howard, J. A. K., Gaultier, J., Chasseau, D. (2001). High pressure and very low temperature effects on the crystal structures of some iron(II) complexes. *Comptes Rendus De l'Academie Des Sciences - Series IIC: Chemistry*, 4(2), 161-171
- [II.12] Kusz, J., Spiering, H., Gütlich, P. (2000). X-ray study of the light-induced metastable state of a spin-crossover compound. *Journal of Applied Crystallography*, 33(2), 201-205
- [II.13] Kusz, J., Spiering, H., Gütlich, P. (2001). X-ray structure study of the light-induced metastable states of the spin-crossover compound $[Fe(mtz)_6](BF_4)_2$. *Journal of Applied Crystallography*, 34(3), 229-238
- [II.14] Kusz, J., Spiering, H., Gütlich, P. (2004). The deformation tensor ϵ of the spin transition in the mixed crystal $[Fe_{0.46}Zn_{0.54}(ptz)_6](BF_4)_2$. *Journal of Applied Crystallography*, 37(4), 589-595
- [II.15] Haddad, M. S., Federer, W. D., Lynch, M. W., Hendrickson, D. N. (1981). Spin-crossover ferric complexes: Unusual effects of grinding and doping solids. *Inorganic Chemistry*, 20(1), 131-139
- [II.16] Smit E., Manoun B., Verryn S.M.C., de Waal D. (2001). Improvement of X-ray powder diffraction patterns of the spin transition polymer $[Fe(Htrz)_3](ClO_4)_2 \cdot 1.85H_2O$. *Powder Diffraction*. 16 (1), 37-41
- [II.17] Ganguli, P., Gütlich, P., Müller E. W., Irlner, W. (1981) Further studies on the spin crossover phenomenon in di-isothiocyanatobis(1,10-phenanthroline)iron(II) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 441-446
- [II.18] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32, 751-767
- [II.19] Baldé, C., Desplanches, C., Wattiaux, A., Guionneau, P., Gütlich, P., Létard, J. - F. (2008). Effect of metal dilution on the light-induced spin transition in $[Fe_xZn_{1-x}(phen)_2(NCS)_2]$ (phen = 1,10-phenanthroline). *Dalton Transactions*, (20), 2702-2707
- [II.20] Ganguli, P., Gütlich, P., Müller, E. W. (1982). Effect of metal dilution on the spin-crossover behavior in $[Fe_xM_{1-x}(phen)_2(NCS)_2]$ (M = Mn, Co, Ni, Zn). *Inorganic Chemistry*, 21(9), 3429-3433
- [II.21] Baldé, C., Desplanches, C., Gütlich, P., Freysz, E., Létard, J. F. (2008). Effect of the metal dilution on the thermal and light-induced spin transition in $[Fe_xMn_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$: When T(LIESST) reaches $T_{1/2}$. *Inorganica Chimica Acta*, 361(12-13), 3529-3533

- [II.22] Baldé, C., Desplanches, C., Grunert, M., Wei, Y., Gütllich, P., Létard, J. - F. (2008). Influence of metal dilution on the light-induced spin transition in two 1D chain compounds: $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$ and $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$ {btzp = 1,2-bis(tetrazol-1-yl)propane and endi = 1,2-bis(tetrazol-1-yl)ethane}. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (34), 5382-5389
- [II.23] Lawthers, I., McGarvey, J. J. (1984). Spin-state relaxation dynamics in iron(III) complexes: Photochemical perturbation of the $2T \rightleftharpoons 6A$ spin equilibrium by pulsed-laser irradiation in the ligand-to-metal charge-transfer absorption band. *Journal of the American Chemical Society*, 106(15), 4280-4282
- [II.24] Reeder, K. A., Dose, E. V., Wilson, L. J. (1978). Solution-state spin-equilibrium properties of the tris[2-(2-pyridyl)imidazole]iron(II) and tris[2-(2-pyridyl)benzimidazole]iron(II) cations. *Inorganic Chemistry*, 17(4), 1071-1075
- [II.25] Decurtins, S., Gütllich, P., Köhler, C. P., Spiering, H., Hauser, A. (1984). Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system. *Chemical Physics Letters*, 105(1), 1-4
- [II.26] Decurtins, S., Gütllich, P., Hasselbach, K. M., Hauser, A., Spiering, H. (1985). Light-induced excited-spin-state trapping in iron(II) spin-crossover systems. Optical spectroscopic and magnetic susceptibility study. *Inorganic Chemistry*, 24(14), 2174-2178
- [II.27] Hauser A. (2004). Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin \rightarrow Low-Spin Relaxation. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Top. Curr. Chem., vol. 234, Springer-Verlag
- [II.28] Baldé, C. (2008). Étude des propriétés optiques, magnétiques et photoinduites dans les matériaux à transition de spin : effets de la dilution de l'ion métallique. Thèse Université Bordeaux I
- [II.29] Létard, J.-F., Guionneau, P., Rabardel, L., Howard, J. A. K., Goeta, A. E., Chasseau, D., Kahn, O. (1998) Structural, Magnetic, and Photomagnetic Studies of a Mononuclear Iron(II) Derivative Exhibiting an Exceptionally Abrupt Spin Transition. Light-Induced Thermal Hysteresis Phenomenon. *Inorganic Chemistry*, 37, 4432-4441
- [II.30] Hauser, A., Gütllich, P., Spiering, H. (1986). High-spin \rightarrow low-spin relaxation kinetics and cooperative effects in the $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ and $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltetrazole) spin-crossover systems. *Inorganic Chemistry*, 25(23), 4245-4248
- [II.31] Hauser, A., Adler, J., Gütllich, P. (1988). Light-induced excited spin state trapping (LIESST) in $[\text{Fe}(\text{2-mephen})_3]^{2+}$ embedded in polymer matrices. *Chemical Physics Letters*, 152(6), 468-472
- [II.32] Buchen, T., Gütllich, P., Goodwin, H. A. (1994). Non-first-order kinetics of the high spin-low spin relaxation in $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ after LIESST and thermal spin trapping. *Inorganic Chemistry*, 33(20), 4573-4576
- [II.33] Buchen, T., Gütllich, P. (1994). Thermal and light-induced spin crossover in iron(II) complexes with monodentate tetrazole ligands carrying long alkyl chains in the 1-position. *Chemical Physics Letters*, 220(3-5), 262-266
- [II.34] Hauser, A. (1992). Cooperative effects on the HS \rightarrow LS relaxation in the $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ spin-crossover system. *Chemical Physics Letters*, 192(1), 65-70
- [II.35] Buhks, E., Navon, G., Bixon, M., Jortner, J. (1980). Spin conversion processes in solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 102(9), 2918-2923
- [II.36] Beattie, J. K., Binstead, R. A., West, R. J. (1978). Intersystem crossing observed by ultrasonic relaxation of the singlet-quintet spin equilibrium of iron(II) complexes in solution. *Journal of the American Chemical Society*, 100(10), 3044-3050
- [II.37] McCusker, J. K., Rheingold, A. L., Hendrickson, D. N. (1996). Variable-temperature studies of laser-initiated $5T_2 \rightarrow 1A_1$ intersystem crossing in spin-crossover complexes: Empirical correlations between activation parameters and ligand structure in a series of polypyridyl ferrous complexes. *Inorganic Chemistry*, 35(7), 2100-2112
- [II.38] Bressler, C., Milne, C., Pham, V. - T., Elnahhas, A., Van Der Veen, R. M., Gawelda, W., Johnson, S. Beaud, P., Grolimund, D, Kaiser, M., Borca, C. N., Ingold, G., Abela, R., Chergui, M. (2009). Femtosecond XANES study of the light-induced spin crossover dynamics in an iron(II) complex. *Science*, 323(5913), 489-492
- [II.39] Lorenc, M., Hébert, J., Moisan, N., Trzop, E., Servol, M., Buron-Le Cointe, M., Cailleau, H., Boillot, M. L., Pontecorvo, E., Wulff, M., Koshihara, S., Collet, E. (2009). Successive dynamical steps of

- photoinduced switching of a molecular Fe(III) spin-crossover material by time-resolved x-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 103(2), 028301
- [II.40] Chong, C., Mishra, H., Boukheddaden, K., Denise, S., Bouchez, G., Collet, E., Ameline, J.-C., Naik, A. D., Garcia, Y., Varret, F. (2010). Electronic and structural aspects of spin transitions observed by optical microscopy. The case of [Fe(ptz)₆](BF₄)₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 114(5), 1975-1984
- [II.41] Bedoui, S., Molnár, G., Bonnet, S., Quintero, C., Shepherd, H. J., Nicolazzi, W., Salmon, L., Bousseksou, A. (2010). Raman spectroscopic and optical imaging of high spin/low spin domains in a spin crossover complex. *Chemical Physics Letters*, 499(1-3), 94-99
- [II.42] Chong, C., Slimani, A., Varret, F., Boukheddaden, K., Collet, E., Ameline, J., Bronisz R., Hauser, A. (2011). The kinetics features of a thermal spin transition characterized by optical microscopy on the example of [Fe(bbtr)₃](ClO₄)₂ single crystals: Size effect and mechanical instability. *Chemical Physics Letters*, 504(1-3), 29-33
- [II.43] Slimani, A., Varret, F., Boukheddaden, K., Chong, C., Mishra, H., Haasnoot, J., Pillet, S. (2011). Visualization and quantitative analysis of spatiotemporal behavior in a first-order thermal spin transition: A stress-driven multiscale process. *Physical Review B* 00, 004400 (in press)
- [II.44] Varret, F., Slimani, A., Boukheddaden, K., Chong, C., Mishra, H., Collet, E., Haasnoot, J., Pillet, S. (2011). The propagation of the thermal spin transition of [Fe(btr)₂(NCS)₂].H₂O single crystals, observed by optical microscopy. *New Journal of Chemistry* (in press)
- [II.45] r, G., Bousseksou, A., Zwick, A., McGarvey, J. J. (2003). The spin-crossover phenomenon in the solid state: Do domain play a role? A micro-raman study. *Chemical Physics Letters*, 367(5-6), 593-598
- [II.46] Nicolazzi, W., Pillet, S., Lecomte, C. (2009). Photoinduced phase separation in spin-crossover materials: Numerical simulation of a dynamic photocrystallographic experiment. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80(13), 132102
- [II.47] Goujon, A., Gillon, B., Debede, A., Cousson, A., Gukasov, A., Jetic, J., McIntyre, G. J., Varret, F. (2006). Neutron laue diffraction on the spin crossover crystal [Fe(1-n-propyltetrazole)₆](BF₄)₂ showing continuous photoinduced transformation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(10), 1-5, 104413
- [II.48] Pillet, S., Hubsch, J., Lecomte, C. (2004). Single crystal diffraction analysis of the thermal spin conversion in [Fe(btr)₂(NCS)₂](H₂O): Evidence for spin-like domain formation. *European Physical Journal B*, 38(4), 541-552
- [II.49] Huby, N., Guérin, L., Collet, E., Toupet, L., Ameline, J. - C., Cailleau, H., Roisnel, T., Tayagaki, T. Tanaka, K. (2004). Photoinduced spin transition probed by x-ray diffraction. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 69(2), 201011-201014
- [II.50] Pillet, S., Legrand, V., Souhassou, M., Lecomte, C. (2006). Kinetics of light-induced first-order phase transformation in molecular solids: [Fe(btr)₂(NCS)₂].H₂O. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 74(14), 140101
- [II.51] Lebedev, G., Pillet S., Baldé C., Guionneau P., Desplances, C., Létard J.-F. (2009) Kinetics of photo-induced phase transition and relaxation in the spin-crossover complexes [Fe_xZn_{1-x}(phen)₂(NCS)₂], influence of metal dilution. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 5, 012025
- [II.52] Chernyshov, D., Hostettler, M., Törnroos, K. W., Bürgi, H. - B. (2003). Ordering phenomena and phase transitions in a spin-crossover compound - uncovering the nature of the intermediate phase of [Fe(2-pic)₃]Cl₂·EtOH. *Angewandte Chemie - International Edition*, 42(32), 3825-3830
- [II.53] Kolmogorov, A. N. (1937). *Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser.*, 3, 355-359
- [II.54] Johnson W. A., Mehl, R. F. (1939). *Trans. Am. Inst. Min. Engin.*, 135, 416
- [II.55] Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I: General theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12), 1103-1112
- [II.56] Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 8(2), 212-224
- [II.57] Bousseksou, A., Molnár, G., Salmon, L., Nicolazzi, W. (2011). Molecular spin crossover phenomenon: Recent achievements and prospects. *Chemical Society Reviews*, 40(6), 3313-3335
- [II.58] Forestier, T. (2008). Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné. Thèse Université Bordeaux

- [II.59] Roubeau, O., Alcazar Gomez, J. M., Balskus, E., Kolnaar, J. J. A., Haasnoot, J. G., Reedijk, J. (2001). Spin-transition behaviour in chains of FeII bridged by 4-substituted 1,2,4-triazoles carrying alkyl tails. *New Journal of Chemistry*, 25(1), 144-150
- [II.60] r, G., Real, J. A., Bousseksou, A. (2006). Multilayer sequential assembly of thin films that display room-temperature spin crossover with hysteresis. *Angewandte Chemie - International Edition*, 45(35), 5786-5789
- [II.61] Bartual-Murgui, C., Ortega-Villar, N. A., Shepherd, H. J., Munoz, M. C., Salmon, L., Molnár, G., Bousseksou, A., Real, J. A. (2011). Enhanced porosity in a new 3D Hofmann-like network exhibiting humidity sensitive cooperative spin transitions at room temperature. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 7217
- [II.62] Agustí, G., Cobo, S., Gaspar, A. B., Molnár, G., Moussa, N. O., Szilágyi, P. Á., Palfi, V., Vieu, C., Munoz, M. C., Real, J. A., Bousseksou, A. (2008). Thermal and light-induced spin crossover phenomena in new 3D hofmann-like microporous metalorganic frameworks produced as bulk materials and nanopatterned thin films. *Chemistry of Materials*, 20(21), 6721-6732
- [II.63] Molnár, G., Cobo, S., Real, J. A., Carcenac, F., Daran, E., Vieu, C., Bousseksou, A. (2007). A combined top-down/bottom-up approach for the nanoscale patterning of spin-crossover coordination polymers. *Advanced Materials*, 19(16), 2163-2167
- [II.64] Létard, J.-F., Guionneau, P., Goux-Capes L. (2004) Towards Spin Crossover Applications. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds, *Top. Curr. Chem.*, vol. 235, Springer-Verlag
- [II.65] Spiering, H., Willenbacher, N. (1989). Elastic interaction of high-spin and low-spin complex molecules in spin-crossover compounds. II. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(50), 10089-10105
- [II.66] Kahn, O. (1996). Spin-crossover molecular materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(4), 547-554
- [II.67] Kahn, O., Martinez, C. J. (1998). Spin-transition polymers: From molecular materials toward memory devices. *Science*, 279(5347), 44-48
- [II.68] Haasnoot, J.G., Groeneveld, W. L. (1977). *Z. Naturforsch B32*, 421
- [II.69] Lavrenova, L.G., Ikorskii, V.N., Varnek, V.A. (1986). *Koord. Khim.*, 12(2), 207
- [II.70] Lavrenova, L.G., Ikorskii, V.N., Varnek, V.A. (1991). *Koord. Khim.*, 16(5), 654
- [II.71] Michalowicz, A., Moscovici, J., Ducourant, B., Cracco, D., Kahn, O. (1995). EXAFS and X-ray powder diffraction studies of the spin transition molecular materials [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂·H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4-triazolato). *Chemistry of Materials*, 7(10), 1833-1842
- [II.72] Michalowicz, A., Moscovici, J., Charton, J., Sandid, F., Benamrane, F., Garcia, Y. (2001). EXAFS and thermodynamics of Fe(II) spin transition polymeric compounds. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8(2), 701-703
- [II.73] Michalowicz, A., Moscovici, J., Garcia, Y., Kahn, O. (1999). Polymeric spin transition compounds: EXAFS and thermal behaviour. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6(3), 231-232
- [II.74] Verelst, M., Sommier, L., Lecante, P., Mosset, A., Kahn, O. (1998). Structural study by wide-angle X-ray scattering of the spin transition molecular materials [Fe(Htrz)₂(trz)] (BF₄) and [Fe(NH₂trz)₃](NO₃)₂ (Htrz = 1,2,4-4H-triazole, trz = 1,2,4-triazolato). *Chemistry of Materials*, 10(4), 980-985
- [II.75] Urakawa, A., Van Beek, W., Monrabal-Capilla, M., Galán-Mascarós, J. R., Palin, L., Milanesio, M. (2011). Combined, modulation enhanced X-ray powder diffraction and raman spectroscopic study of structural transitions in the spin crossover material [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). *Journal of Physical Chemistry C*, 115(4), 1323-1329
- [II.76] Vaucher, S., Fielden, J., Li, M., Dujardin, E., Mann, S. (2002). Molecule-based magnetic nanoparticles: Synthesis of cobalt hexacyanoferrate, cobalt pentacyanonitrosylferrate, and chromium hexacyanochromate coordination polymers in water-in-oil microemulsions. *Nano Letters*, 2(3), 225-229
- [II.77] Vaucher, S., Li, M., Mann, S. (2000). Synthesis of prussian blue nanoparticles and nanocrystal superlattices in reverse microemulsions. *Angewandte Chemie - International Edition*, 39(10), 1793-1796
- [II.78] re, E., Paulsen, C., Lhotel, E., Mallah, T. (2003). Cyanide-bridged Cr^{III}-Ni^{II} superparamagnetic nanoparticles. *Advanced Materials*, 15(10), 826-829
- [II.79] Létard J.-F., Nguyen, O., Daro, N. (2007). Nanoparticules d'un composé à transition de spin. Patent FR2894581

- [II.80] Forestier, T., Mornet, S., Daro, N., Nishihara, T., Mouri, S., Tanaka, K., Fouché, O., Freysz, E., Létard, J.-F. (2008). Nanoparticles of iron(II) spin-crossover. *Chemical Communications*, (36), 4327-4329
- [II.81] Forestier, T., Kaiba, A., Pechev, S., Denux, D., Guionneau, P., Etrillard, C., Daro, N., Freysz, E., Létard, J.-F. (2009). Nanoparticles of [FeNH₂-trz₃]Br₂·3H₂O (NH₂-trz=2-amino-1,2,4-triazole) prepared by the reverse micelle technique: Influence of particle and coherent domain sizes on spin-crossover properties. *Chemistry - A European Journal*, 15(25), 6122-6130
- [II.82] Louër, D. (2003) Microstructure et profil des raies de diffraction des rayons X. *Journal de Physique IV France*, 103, 321-337
- [II.83] Arnaud, C., Forestier, T., Daro, N., Freysz, E., Létard, J. F., Pauliat, G., Roosen, G. (2009). Observation of an asymmetry in the thermal hysteresis loop at the scale of a single spin-crossover particle. *Chemical Physics Letters*, 470(1-3), 131-135
- [II.84] Salmon, L., Molnár, G., Zitouni, D., Quintero, C., Bergaud, C., Micheau, J.-C., Bousseksou, A. (2010). A novel approach for fluorescent thermometry and thermal imaging purposes using spin crossover nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 20(26), 5499-5503
- [II.85] Tokarev, A., Salmon, L., Guari, Y., Nicolazzi, W., Molnár, G., Bousseksou, A. (2010). Cooperative spin crossover phenomena in [Fe(NH₂trz)₃](tosylate)₂ nanoparticles. *Chemical Communications*, 46(42), 8011-8013
- [II.86] Thibault, C., Moinár, G., Salmon, L., Bousseksou, A., Vieu, C. (2010). Soft lithographic patterning of spin crossover nanoparticles. *Langmuir*, 26(3), 1557-1560
- [II.87] Coronado, E., Galán-Mascarós, J. R., Monrabal-Capilla, M., García-Martínez, J., Pardo-Ibañez, P. (2007). Bistable spin-crossover nanoparticles showing magnetic thermal hysteresis near room temperature. *Advanced Materials*, 19(10), 1359-1361
- [II.88] Galán-Mascarós, J. R., Coronado, E., Forment-Aliaga, A., Monrabal-Capilla, M., Pinilla-Cienfuegos, E., Ceolin, M. (2010). Tuning size and thermal hysteresis in bistable spin crossover nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, 49(12), 5706-5714
- [II.89] Kröber, J., Audière, J., Claude, R., Codjovi, E., Kahn, O., Haasnoot, J. G., Grolière, F., Jay, C., Bousseksou, A. (1994). Spin transitions and thermal hystereses in the molecular-based materials [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂·H₂O (Htrz = 1,2,4-H-triazole; trz = 1,2,4 triazolato). *Chemistry of Materials*, 6(8), 1404-1412
- [II.90] Boldog, I., Gaspar, A. B., Martínez, V., Pardo-Ibañez, P., Ksenofontov, V., Bhattacharjee, A., Gütllich, P., Real, J. A. (2008). Spin-crossover nanocrystals with magnetic, optical, and structural bistability near room temperature. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(34), 6433-6437
- [II.91] Volatron, F., Catala, L., Rivière, E., Gloter, A., Stéphan, O., Mallah, T. (2008). Spin-crossover coordination nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, 47(15), 6584-6586
- [II.92] Tissot, A., Bardeau, J., Rivière, E., Brisset, F., Boillot, M. – L. (2010). Thermo- and photoswitchable spin-crossover nanoparticles of an iron(II) complex trapped in transparent silica thin films. *Dalton Transactions*, 39(33), 7806-7812
- [II.93] Titos-Padilla, S., Herrera, J. M., Chen, X., Delgado, J. J., Colacio, E. (2011). Bifunctional hybrid SiO₂ nanoparticles showing synergy between core spin crossover and shell luminescence properties. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(14), 3290-3293
- [II.94] Larionova, J., Salmon, L., Guari, Y., Tokarev, A., Molvinger, K., Molnár, G., Bousseksou, A. (2008). Towards the ultimate size limit of the memory effect in spin-crossover solids. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(43), 8236-8240
- [II.95] Faulmann, C., Chahine, J., Malfant, I., De Caro, D., Cormary, B., Valade, L. (2011). A facile route for the preparation of nanoparticles of the spin-crossover complex [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) in xerogel transparent composite films. *Dalton Transactions*, 40(11), 2480-2485
- [II.96] Martínez, V., Boldog, I., Gaspar, A. B., Ksenofontov, V., Bhattacharjee, A., Gütllich, P., Real, J. A. (2010). Spin crossover phenomenon in nanocrystals and nanoparticles of [Fe(3-Fpy)₂M(CN)₄] (M^{II} = Ni, Pd, Pt) two-dimensional coordination polymers. *Chemistry of Materials*, 22(14), 4271-4281
- [II.97] Neville, S. M., Etrillard, C., Asthana, S., Létard, J. - F. (2010). Light-induced stored information in nanoparticles. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2), 282-288.

III.	Dynamique de photocommutation et de relaxation dans les systèmes mixtes $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.....	III.3
III.1	Introduction sur les propriétés du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.....	III.3
III.1.1	Propriétés de transition de spin.....	III.3
III.1.2	Description de la structure cristalline en fonction de l'état de spin	III.4
III.1.3	Influence de la dilution sur les propriétés des composés $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (avec M = Co, Ni, Zn)	III.6
III.1.4	Contexte de travail et objectifs de recherche.....	III.7
III.2	Préparation des échantillons dilués et caractérisations préalables.....	III.8
III.2.1	Synthèse et cristallisation du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	III.8
III.2.2	Synthèse et cristallisation des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	III.9
III.2.3	Résultats des analyses élémentaires.....	III.9
III.2.4	Propriétés magnétiques.....	III.10
III.3	Mesures de diffraction des rayons X.....	III.13
III.4	Influence de la dilution sur les propriétés structurales.....	III.13
III.4.1	Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X.....	III.13
III.4.2	Évolution de la maille cristalline en fonction de la température et du taux de dilution	III.14
III.4.3	Évolution de la structure cristalline BS et HS en fonction de l'état de spin et du taux de dilution.....	III.16
III.5	Anisotropie de relaxation : $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.....	III.19
III.5.1	Méthode d'analyse cristallographique de la relaxation HS \rightarrow BS à basse température	III.20
III.5.2	Évolution du diagramme de diffraction lors de la relaxation à 40 K.....	III.22
III.5.3	Évolution de la maille cristalline en fonction du temps : réponse du réseau cristallin.....	III.23
III.5.4	Évolution de la structure cristalline en fonction du temps.....	III.26
III.5.5	Intensité des pics de diffraction en fonction du temps.....	III.32
III.5.6	Modèle microscopique de la relaxation dans le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	III.36
III.6	Influence de la dilution sur le comportement de relaxation.....	III.40
III.6.1	Méthode d'analyse cristallographique de la relaxation HS \rightarrow BS à 40 K dans les composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	III.40
III.6.2	$\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	III.41
III.6.3	$\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	III.44
III.6.4	$\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	III.46

III. Dynamique de photo-commutation et de relaxation dans les systèmes $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

III.6.5 Conclusion.....	III.49
III.7 Photoexcitation à 10 K du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.....	III.51
III.7.1 État 1 (Irradiation $\lambda = 488$ nm, $P \approx 100$ mW, $t = 120$ sec)	III.53
III.7.2 État 2 (Irradiation $\lambda = 488$ nm, $P \approx 100$ mW, $t = 120 + 90$ sec).....	III.55
III.7.3 État 3 (Irradiation $\lambda = 488$ nm, $P \approx 100$ mW, $t = 120 + 90 + 120$ sec)	III.56
III.7.4 État 4 (Irradiation $\lambda = 488$ nm, $P \approx 100$ mW, $t = 120 + 90 + 120 + 600$ sec)	III.58
III.7.5 Modèle microscopique du processus de photoexcitation.....	III.60
III.8 Influence de la dilution sur le comportement de photoexcitation	III.65
III.8.1 Mise en évidence d'un effet seuil en fonction du taux de dilution	III.66
III.8.2 Cinétiques de photoexcitation à puissance constante	III.73
III.9 Conclusion sur les mécanismes de transition.....	III.80
III.10 Bibliographie	III.83

III. Dynamique de photocommutation et de relaxation dans les systèmes mixtes $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ constitue le prototype des complexes à transition de spin hautement coopératifs et de basse dimensionnalité, résultant de son architecture structurale polymérique 2D. Il a été montré par mesures cristallographiques que les phénomènes de nucléation et croissance de domaines de spin jouent un rôle important dans les processus de transition thermique et photoinduite de ce matériau [III.1,2], tel que détaillé dans le chapitre II.3. Des matériaux dilués $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) ont été élaborés et leurs propriétés étudiées en détail afin de relier la modulation de la coopérativité par dilution aux modifications de comportement coopératif de transition [III.3-6]. Le présent chapitre vise à étudier les dynamiques de photocommutation et de relaxation à très basse température par mesures photocristallographiques dépendantes du temps sur monocristal.

III.1 Introduction sur les propriétés du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

III.1.1 Propriétés de transition de spin

Les propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont présentées sur la figure III.1. Deux régimes de transition de spin sont à distinguer : le régime de transition thermique correspond à une transition de spin du 1^{er} ordre, très abrupte, avec une hystérèse de largeur $\Delta T = 21$ K, située entre les deux températures de transition $T_{1/2\downarrow} = 123.5$ K et $T_{1/2\uparrow} = 144.5$ K [III.7]. Le régime photoinduit se situe quant à lui à très basse température, l'état métastable HS peut être peuplé par illumination avec un laser ([III.8], état noté HS-2p, régime LIESST = Light Induced Excited Spin State Trapping). L'état métastable HS peut également être piégé efficacement par trempage thermique ([III.8], état noté HS-2q, régime TIESST = Thermal Induced Excited Spin State Trapping).

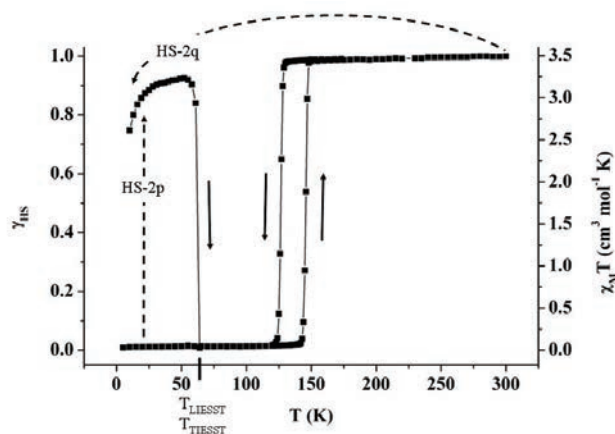


Figure III.1 Diagramme de phase schématisé. Régime de transition de spin thermique entre 120 K et 150 K environ avec présence d'une boucle d'hystérèse. La photoinduction de l'état métastable HS est possible à très basse température ; la température LIESST est rapportée à 61 K [III.8]. L'état noté HS-2q correspond au régime TIESST, l'état noté HS-2p au régime LIESST, l'état HS-1 au régime thermique.

Les propriétés LIESST et TIESST ont été étudiées par mesures photomagnétiques et par réflectivité optique [III.8]. Des températures de relaxation LIESST et TIESST de 61 K ont ainsi été caractérisées. Les propriétés thermochromiques ont été déterminées [III.8] par réflectivité optique sur la gamme de température 10 K-160 K. Rappelons que le spectre d'absorption UV-visible dans les deux états de spin se caractérise par la présence d'une bande d'absorption centrée à 550nm dans l'état BS et une bande d'absorption centrée à 875 nm, caractéristique de l'état HS (cf. chapitre II).

III.1.2 Description de la structure cristalline en fonction de l'état de spin

La structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans l'état HS a été publiée en 1990 [III.9], la détermination de la phase BS correspondante n'était pas possible à ce moment due à la dégradation du monocristal pendant le passage de spin thermique $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$; Pillet et al. ont surmonté cette difficulté en 2004 et résolu la structure de l'état fondamental BS [III.1]. Les structures cristallines dans l'état métastable HS obtenues par excitation lumineuse et trempe thermique à très basse température ont été rapportées en 2007 par études photocristallographiques par Legrand et al. [III.8].

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$ avec des paramètres de maille b et c de longueur très similaire. Aucun changement de symétrie n'est détecté lors de la transition de spin. Nous basons notre description structurale sur les résultats de l'analyse photocristallographique de Legrand et al. [III.8]. Les paramètres de maille dans l'état métastable « HS-2q » et dans l'état BS à 15 K [III.8] sont indiqués dans le tableau III.1.

	BS	HS-2q
a [Å]	11.1626(4)	10.9047(5)
b [Å]	12.5839(6)	13.1125(6)
c [Å]	12.7543(6)	13.162(1)
β [°]	92.284(3)	90.883(8)
V [Å ³]	1790.2(1)	1881.7(2)

Tableau III.1 Paramètres de maille de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans l'état métastable HS-2q et dans l'état BS à 15 K [III.8]

La structure cristalline se compose d'ions Fe^{II} en environnement octaédrique FeN_6 formé par quatre ligands bitriazole (btr) dans le plan de base et deux ligands thiocyanate NCS^- en position *trans* (figure III.2). Les ligands btr sont bidentés, pontant deux ions Fe^{II} , ce qui donne lieu à une architecture structurale bidimensionnelle polymérique telle que présentée sur la figure III.2. L'ion de fer est par ailleurs en position spéciale sur un centre d'inversion (position : 0.75 0.25 0.50). Les feuillets bidimensionnels sont finalement empilés le long de l'axe cristallographique a , la stabilité de la structure est assurée par des liaisons inter-feuillet faibles de type van der Waals et par des liaisons hydrogène impliquant une molécule d'eau inter-feuillet comme représenté sur la figure III.2.

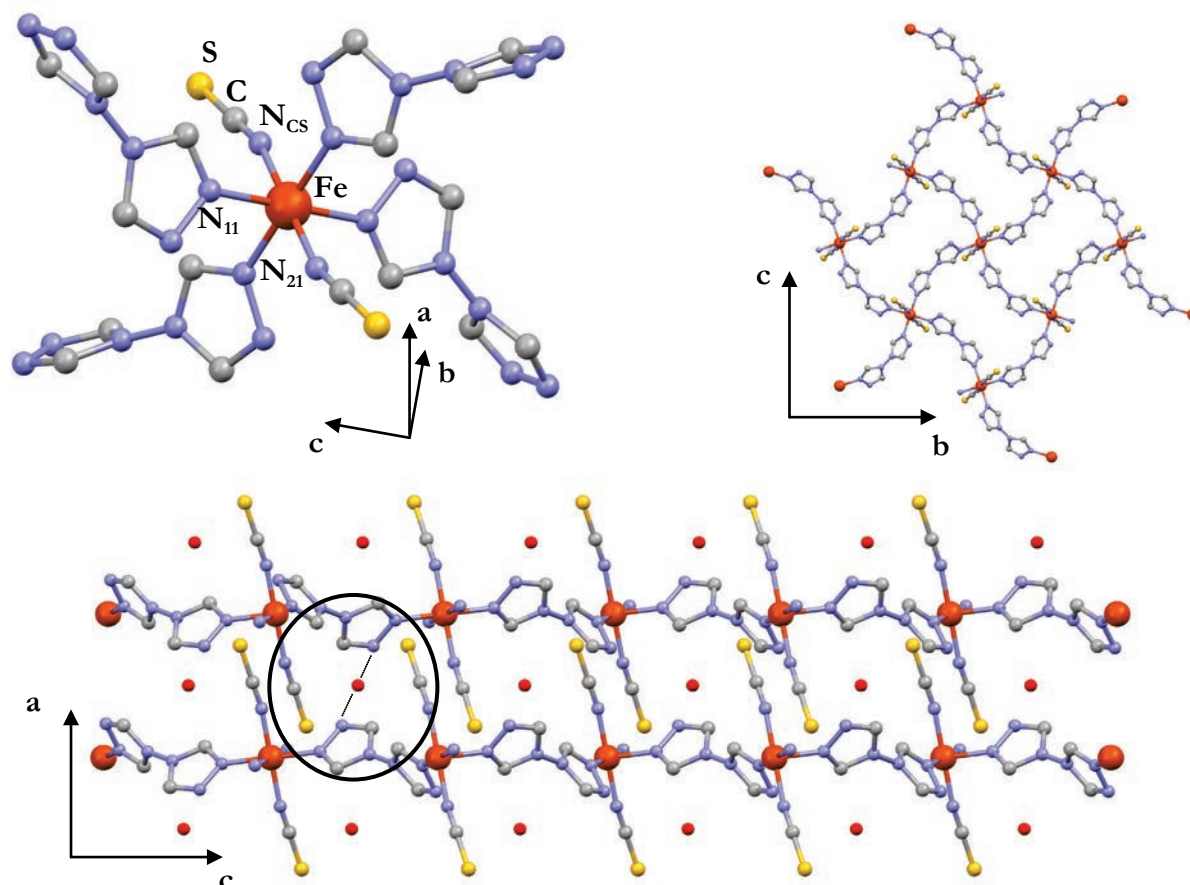


Figure III.2

Code couleur:

Composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Fe: orange, C: gris, N: bleu, S: jaune. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

En haut à gauche :

Environnement octaédrique FeN_6 de l'ion de Fe^{II} .

En haut à droite :

Réseau bidimensionnel dans le plan cristallin b, c interconnectant les ions de Fe^{II} .

En bas:

Structure en feuillets du réseau bidimensionnel. Le cercle montre les liaisons hydrogène inter-feuillet impliquant une molécule d'eau.

La dégradation des cristaux lors de la transition thermique $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ telle que décrite par Vreugdenhil [III.9] résulte d'une fragmentation du réseau cristallin (instabilité structurale). Il a été proposé [III.9] que les molécules d'eau s'échappent du réseau cristallin lors de la remontée en température à 240 K, ce qui déstabilise l'édifice cristallin.

De grandes réorganisations structurales s'établissent lors du changement d'état de spin [III.8,11]. Lors du passage $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ dans le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, les distances métal-ligand sont en effet contractées de $\Delta d_{\text{Fe}-\text{NCS}} = 0.181(2)$ et de $\Delta d_{\text{Fe}-\text{N}} = 0.198(2)$ et $0.196(2)$ Å. Cette diminution induit un rapprochement des atomes de fer voisins, et résulte ainsi en une contraction des paramètres de maille b et c de $0.5286(12)$ Å et $0.4077(7)$ Å respectivement. Le paramètre de maille a augmente quant à lui de $0.2579(9)$ Å, la diminution des distances de coordination Fe-NCS étant compensée par une réorientation du groupement NCS de 13.3° . En effet, dans l'état HS, l'angle Fe-N-C entre l'atome de fer et le groupement thiocyanate vaut $149.46(8)^\circ$, comparé à la géométrie

plus linéaire de l'état BS où on observe un angle Fe-N-C de $162.79(4)^\circ$. Ceci mène à un écartement des feuillets empilés suivant la direction cristallographique a . La distorsion de l'octaèdre de coordination, telle que quantifiée à l'aide du paramètre $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |90 - \theta_i|$ introduit par Guionneau et al. [III.10] (paragraphe II.1.3.1), est de $\Sigma_{\text{HS}} = 15.6^\circ$ et $\Sigma_{\text{BS}} = 14.8^\circ$ pour l'état HS et BS respectivement. On remarque que ces valeurs sont très faibles comparées à d'autres composés de la famille $\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2$, où des valeurs du paramètre Σ de 50 à 90° sont observées [III.11]. Le tableau III.2 résume les caractéristiques de la structure de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans les deux états de spin [III.8].

Bond length [Å]	LS	HS-2q
Fe-N _{NCS}	1.9498(5)	2.131(1)
Fe-N11	1.9730(5)	2.171(1)
Fe-N21	1.9685(5)	2.165(1)
N-C	1.1753(7)	1.179(1)
C-S	1.6405(5)	1.634(1)
Angle [°]		
N-Fe-N11	90.17(2)	90.71(4)
N-Fe-N21	92.32(2)	92.34(3)
N11-Fe-N21	88.79(2)	89.14(4)
Fe-N-C	162.79(4)	149.46(8)
Σ [°]	14.8(2)	15.6(4)
V_p [Å ³]	10.09(1)	13.34(1)

Tableau III.2

Caractéristiques de la structure de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans les deux états de spin [III.8].

III.1.3 Influence de la dilution sur les propriétés des composés $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)

Il a été montré par Vreugdenhil et al. [III.12] que les composés $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Co}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont isostructuraux, c'est-à-dire présentent la même structure cristalline dans le même groupe d'espace $C2/c$, avec des paramètres de maille très semblables. On peut raisonnablement supposer qu'une substitution par des cations Ni^{II} et Zn^{II} aboutirait également à une structure cristalline identique (prouvé pour l'analogue au Zn^{II} dans la suite de ce chapitre). Des matériaux composés d'un mélange de cation métallique (solution solide) $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ont été élaborés sous forme de poudre microcristalline par une synthèse et cristallisation faisant intervenir un mélange approprié de précurseurs. Les propriétés de transition de spin de ces matériaux dilués ont été étudiées en fonction du taux de dilution par des mesures optiques, magnétiques, calorimétriques et Mössbauer [III.3-6, 13, 14] Il a été montré en particulier un net rétrécissement de la boucle d'hystérèse pour tous les composés avec des taux de dilution de $x = 0.95$ à $x = 0.50$. Un seuil d'apparition du comportement hystérétique pour un taux de dilution d'environ $x = 0.40$ a été observé pour la dilution au cobalt et au nickel, mais une mesure magnétique montre qu'un domaine

de bistabilité de quelques Kelvins de largeur persiste pour le composé $[\text{Fe}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [III.4,6].

Ces matériaux ont fait l'objet d'études intensives de leurs propriétés hystérétiques à l'aide de la technique FORC ("First Order Reversal Curve"), couplée à une analyse de type Preisach de la distribution des températures de transition. Cette approche repose sur l'enregistrement (par mesures magnétiques ou optiques) de cycles d'hystérésis majeurs et mineurs, puis sur une interprétation et une description du système en termes de domaines de spin indépendants. Les paramètres physiques étudiés sont alors principalement la distribution en taille des domaines et l'interaction intra-domaine (reliée en quelque sorte à la taille du domaine). De telles analyses ont été réalisées sur les matériaux dilués $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$. En particulier pour les systèmes $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, il a été montré que la dilution accroît la concentration de défauts locaux dans la structure cristalline, et affaiblit l'interaction entre sites de transition voisins. Il en résulte que lorsque la dilution augmente (x diminue), la taille moyenne des domaines de spin diminue et leur distribution en taille augmente [III.6,15,16]. De possibles inhomogénéités de dilution (de composition Fe/Zn) dans l'échantillon ont par ailleurs été mises en évidence lors de ces analyses. Les diagrammes FORC ont également été déterminés dans le régime photoinduit (LITH : "Light Induced Thermal Hysteresis") et étudiés en fonction de la vitesse de balayage en température lors de la mesure: le phénomène est dans ce cas intrinsèquement dynamique.

III.1.4 Contexte de travail et objectifs de recherche

Ce chapitre est dédié à l'étude de la transition de spin et de ses mécanismes à l'échelle du réseau cristallin lors de la transition photoinduite LIESTT et lors de la relaxation ultérieure. Les propriétés de commutation du matériau pur $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ont été détaillées par analyse cristallographique dépendante du temps dans le régime thermiquement induit en 2004 [III.1]. Cette approche a été complétée dans le régime photoinduit en 2006 [III.2] par mesures photocristallographiques.

Ces diverses analyses ont démontré la présence d'un phénomène de séparation de phases lors de la transition de spin (caractère hétérogène), dont les cinétiques de nucléation et croissance de domaines de spin suivent le modèle d'Avrami présenté au paragraphe II.3.3.2. Ces résultats cristallographiques ont par ailleurs été correctement reproduits par des simulations Monte Carlo d'un modèle élastique de type Ising [III.17].

Les études FORC ont montré que la dilution module le comportement des domaines de spin (taille moyenne et distribution en taille) qui modifie alors le comportement de transition de spin. Cela correspond à une altération de la coopérativité. Une étude cristallographique menée sur de tels systèmes en fonction du taux de dilution serait à même de caractériser l'évolution de la transition de spin à l'échelle mésoscopique (réponse du réseau cristallin) en fonction de la dilution et donc de corréler le comportement des domaines de spin à la coopérativité des matériaux.

Nous nous proposons ici de suivre le phénomène de relaxation et de photoexcitation à très basse température par diffraction des rayons X sur monocristal pour étudier cet aspect. Nous baserons tout d'abord notre discussion sur le mécanisme de relaxation du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ que nous étendons ensuite aux systèmes dilués. Suivant les études antérieures [III.4,13,14], les taux de dilution de $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont choisis à $x = 1.0, 0.8, 0.5, 0.3$ et 0. On espère ainsi pouvoir suivre la diminution progressive des interactions coopératives jusqu'à l'extinction du domaine de bistabilité pour $x = 0.3$. Des matériaux à taux de dilution supérieur à 70% ($x < 0.3$) ne sont pas utilisés, car les changements structuraux pendant la transition, et donc le contraste dans une expérience de diffraction, seraient trop faibles pour fournir des données exploitables.

III.2 Préparation des échantillons dilués et caractérisations préalables

Tous les composés ont été synthétisés au laboratoire. Le ligand 4,4'-bis-1,2,4-triazole (btr) a été synthétisé par réaction d'hydrazine et d'acide formique en solution aqueuse en suivant le protocole de synthèse décrit par Vreugdenhil [III.7] (voir annexe).

III.2.1 Synthèse et cristallisation du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Des monocristaux du composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus par évaporation lente de solvant en suivant le principe de préparation décrit par Vreugdenhil et collaborateurs [III.7]. Il s'agit de préparer d'une part une solution A contenant 0.49g (2,5 mmol) de $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.49g (5 mmol) de KSCN (thiocyanate de potassium) et une pointe de spatule d'acide ascorbique dans 10ml H_2O . Cette solution est portée à 70°C. Une solution B contenant 0.68g (5 mmol) de btr dans 10ml H_2O est préparée dans un deuxième temps, et également portée à 70°C. Les deux solutions sont ensuite filtrées et mélangées sous agitation. Le mélange est à nouveau filtré puis laissé refroidir à température ambiante.

Les cristaux obtenus à travers cette synthèse de base sont souvent de taille assez réduite (environ 10 à 500 μm), agglomérés et/ou de qualité moyenne (voir figure III.3 à gauche), résultant très certainement d'une cristallisation trop rapide. La qualité cristalline a été améliorée de trois manières : (1) en recouvrant la solution de cristallisation d'un parafilm très légèrement percé pour ralentir l'évaporation du solvant (2) en diluant la solution de cristallisation (dilution simple ou double) ce qui a permis d'augmenter considérablement la taille des monocristaux obtenus, quelquefois au détriment de la qualité cristalline (3) en prélevant progressivement les cristaux formés. Il s'agit dans ce dernier cas de filtrer le surnageant après la première étape rapide de cristallisation, puis de laisser de nouveau à cristalliser. Au moment du prélèvement la solution de cristallisation est exactement à l'équilibre de saturation entre la phase solide (cristaux) et la phase aqueuse. Cette étape de prélèvement des cristaux formés peut être répétée plusieurs fois; on note que la qualité cristalline s'améliore à chaque prélèvement. Des cristaux de très grande qualité optique (transparence, absence de défaut) et cristalline ont ainsi été obtenus.

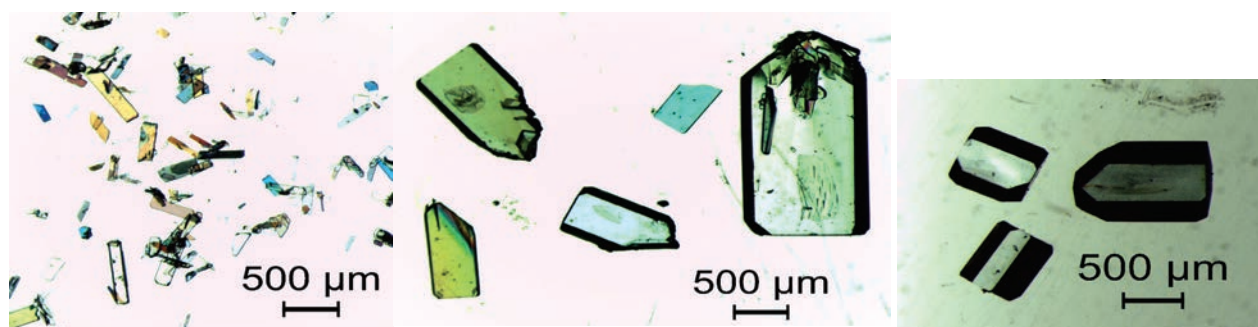


Figure III.3 De gauche à droite : Cristaux de $[\text{Fe}_{0.83}\text{Zn}_{0.17}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, obtenus dans une solution de cristallisation à gauche : non dilué, au milieu : dilution simple, à droite : dilution double. On note l'augmentation en taille et qualité cristalline avec chaque dilution.

III.2.2 Synthèse et cristallisation des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Des monocristaux des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus en suivant un protocole similaire à celui utilisé pour $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ en remplaçant une fraction du réactif $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par l'analogue ZnCl_2 dans des proportions stœchiométriques (cf. [III.14]). Il est bien connu que le rapport réel Fe/Zn dans les cristaux obtenus diffère singulièrement des quantités stœchiométriques introduites lors de la synthèse. Le taux de dilution réel a été obtenu par analyse élémentaire après prélèvement des échantillons. Des échantillons avec des taux de dilution souhaités $x = 1.0, 0.8, 0.5, 0.3, 0.0$ ont été préparés, le rapport des sels des métaux utilisés dans la synthèse est donné dans le tableau III.3.

Composé	Rapport de sels de métaux
$[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.49g (2,5 mmol) $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.40g (2,0 mmol) $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 0.07g (0.5mmol) ZnCl_2
$[\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.25g (1,25 mmol) $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 0.17g (1,25mmol) ZnCl_2
$[\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.15g (0,75 mmol) $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 0.24g (1,75 mmol) ZnCl_2
$[\text{Zn}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.34g (2,5 mmol) ZnCl_2

Tableau III.3 Conditions de synthèse des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

III.2.3 Résultats des analyses élémentaires

Le taux de dilution réel a été obtenu par analyse élémentaire après prélèvement des échantillons (cf. annexe). Les résultats donnés dans le tableau III.4 indique que le taux réel de dilution diffère parfois fortement du rapport stœchiométrique introduit lors de la synthèse, comme déjà rapporté pour la synthèse des composés $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [III.13,14], ainsi que pour quelques composés dilués au zinc [III.18].

Composé	Formule	x_{calc}	$x_{\text{analysé}}$
$\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	$\text{Fe}_1 \text{C}_{10} \text{N}_{14} \text{S}_2 \text{H}_8 \text{H}_2\text{O}$	1	
$\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	$\text{Fe}_{0.8} \text{Zn}_{0.2} \text{C}_{10} \text{N}_{14} \text{S}_2 \text{H}_8 \text{H}_2\text{O}$	0,8	0,83
$\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	$\text{Fe}_{0.7} \text{Zn}_{0.3} \text{C}_{10} \text{N}_{14} \text{S}_2 \text{H}_8 \text{H}_2\text{O}$	0,5	0,71
$\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	$\text{Fe}_{0.3} \text{Zn}_{0.7} \text{C}_{10} \text{N}_{14} \text{S}_2 \text{H}_8 \text{H}_2\text{O}$	0,3	0,31
$\text{Zn}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	$\text{Zn}_1 \text{C}_{10} \text{N}_{14} \text{S}_2 \text{H}_8 \text{H}_2\text{O}$	0	

Tableau III.4

Taux de dilution x déduits de l'analyse élémentaire pour les différents matériaux utilisés.

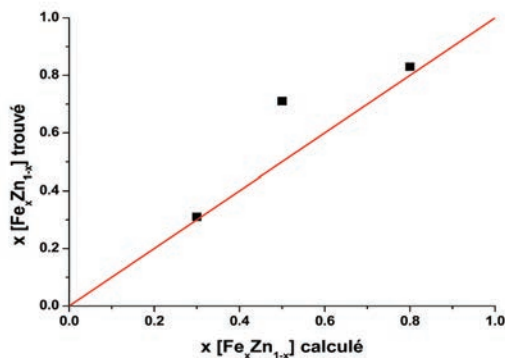


Figure III.4 Facteur de dilution fer/zinc obtenu par analyse élémentaire en fonction du facteur de dilution calculé à partir des quantités de sels métalliques utilisées dans les synthèses des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. La ligne correspond au taux idéalement attendu d'après les quantités stœchiométriques introduites dans la synthèse.

III.2.4 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de l'ensemble des échantillons synthétisés ont été obtenues par mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température sur la gamme 2 K – 300 K à l'aide d'un magnétomètre SQUID Quantum Design sous 0.1 Tesla (1000 Oerstedt). Pour chaque mesure, le produit de la susceptibilité magnétique molaire multiplié avec la température ($\chi_M \cdot T$) a été déterminé en fonction de la température. Les données ont été corrigées de la contribution diamagnétique de l'échantillon à l'aide des tables de Pascal [III.19].

La valeur théorique du produit $\chi_M^{mes.} \cdot T$ à 300 K se calcule selon la loi de Curie :

$$\chi_M T = C = \frac{1}{8} \cdot 2.12^2 \cdot S(S+1) = 3.37 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$$

Pour les composés dilués, la mesure expérimentale de la susceptibilité magnétique $\chi_M^{mes.}$ correspond à la somme des contributions provenant des ions Fe^{II} χ_M^{Fe} et des ions Zn^{II} χ_M^{Zn} . Il s'en suit donc que :

$$\chi_M^{mes.} = x \cdot \chi_M^{\text{Fe}} + (1-x) \cdot \chi_M^{\text{Zn}} \quad \text{Équation III.1}$$

Soit

$$\chi_M^{\text{Fe}} \cdot T = \frac{\chi_M^{mes.} \cdot T - (1-x) \cdot \chi_M^{\text{Zn}} \cdot T}{x} \quad \text{Équation III.2}$$

Étant donné que les contributions de l'ion Zn^{II} et de l'ion Fe^{II} dans l'état BS ($S = 0$) sont nulles, la fraction d'espèce Fe^{II} HS peut être exprimée :

$$\gamma_{\text{HS}} = \frac{\chi_M^{\text{Fe}} \cdot T}{\chi_M^{\text{Fe}} \cdot T(300\text{K})} \quad \text{Équation III.3}$$

III. Dynamique de photo-commutation et de relaxation dans les systèmes $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Le comportement magnétique $\chi_M^{\text{exp}}T$ de la série $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et les valeurs de la fraction d'espèce HS γ_{HS} calculées à l'aide de l'équation III.3 en fonction de la température sont rapportés sur la figure III.5.

Le comportement magnétique du composé pur $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ est en accord avec celui rapporté dans la littérature [III.4,6]. La valeur du produit $\chi_M^{\text{mes.}} \cdot T$ à 300 K correspond à $3.49 \text{ cm}^3\text{K/mol}$. Le composé $[\text{Zn}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ étant diamagnétique à toute température, on observe l'augmentation de la valeur du produit $\chi_M^{\text{mes.}} \cdot T$ à haute température proportionnellement avec le taux de fer.

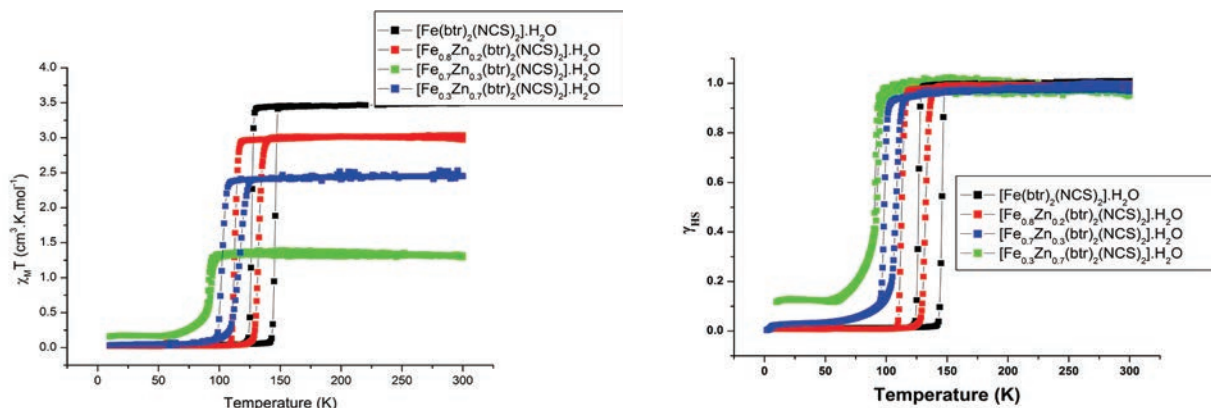


Figure III.5 Évolution du produit $\chi_M^{\text{exp}}T$ (à gauche) et de la fraction d'espèces en état HS $\gamma_{\text{HS}}(T)$ (à droite) en fonction de la température pour différentes valeurs de x des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Pour chaque courbe magnétique, les paramètres suivants ont été déterminés et sont rapportés dans le tableau III.5 : $T_{1/2} \uparrow$, $T_{1/2} \downarrow$, ΔT , $\gamma_{\text{HS}}(40 \text{ K})$, $\chi_M T$ (40 K), $\chi_M T$ (250 K) et $\chi_x/\chi_{x=1}$. La valeur χT_{calc} est calculé à partir des résultats de l'analyse stœchiométrique.

	$T_{1/2} \uparrow$ [K]	$T_{1/2} \downarrow$ [K]	ΔT [K]	γ_{HS} (40 K)	γ_{HS} (250 K)	χT (40 K) [cm ³ Kmol ⁻¹]	χT (250 K) [cm ³ Kmol ⁻¹]	$\chi_x/\chi_{x=1}$	χT_{calc} (250 K)
$\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	145.7	126.5	19.1	0.01	1	0.040	3.480	1	3.37
$\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	132.5	112.7	19.8	0.01	0.990	0.020	3.011	0.86	2.80
$\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	116.2	102.1	14.1	0.019	0.997	0.045	2.449	0.70	2.39
$\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	91.2	89.6	1.5	0.13	0.965	0.170	1.312	0.38	1.04

Tableau III.5 Grandeurs magnétiques caractéristiques

$T_{1/2} \uparrow$ et $T_{1/2} \downarrow$ sont définis comme étant les températures pour lesquelles

$$\gamma_{\text{HS}} = \frac{\gamma_{\text{HS}}(250\text{K}) + \gamma_{\text{HS}}(40\text{K})}{2}$$

$\gamma_{\text{HS}}(250\text{K})$ et $\gamma_{\text{HS}}(40\text{K})$ étant les fractions d'espèces HS à haute et basse température respectivement. ΔT correspond à la différence entre les deux températures de transition et définit ainsi la largeur de la boucle d'hystérèse.

$\chi_x/\chi_{x=1}$ désigne le rapport entre les valeurs $\chi_M T$ du composé dilué $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et du composé pur $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 250 K. Le résultat est en bon accord avec les proportions stœchiométriques obtenues par analyse élémentaire.

On constate que les températures de transition $T_{1/2}\uparrow$, $T_{1/2}\downarrow$ diminuent à mesure que la fraction d'espèce Zn^{II} augmente. Cet effet correspond à une stabilisation de l'état HS des sites de Fe^{II} par les ions Zn^{II} , dont le rayon ionique est très proche ($r_{\text{Zn}} \sim r_{\text{Fe(HS)}}$, cf. tableau II.1). La dilution au Zn^{II} crée ainsi une sorte de pression chimique interne qui cherche à étirer les distances de liaison Fe – N. La stabilisation de l'état HS par les ions Zn^{II} induit pour le composé $\text{Fe}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ une fraction résiduelle d'espèces HS de l'ordre de 12.5% à basse température.

La figure III.6 montre les températures de transition et la largeur de la boucle d'hystérèse du régime thermique en fonction du rapport $\chi_x/\chi_{x=1}$.

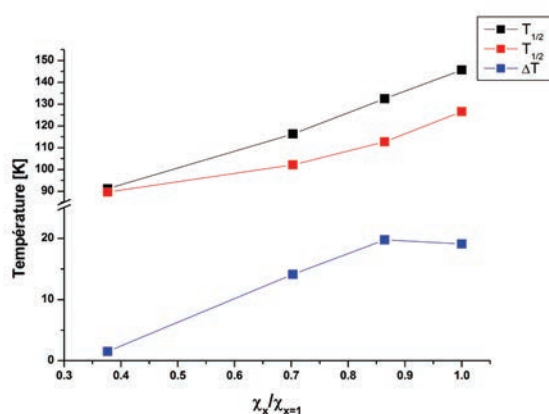


Figure III.6 Évolution de $T_{1/2}\uparrow$, $T_{1/2}\downarrow$ et ΔT en fonction de $\chi_x/\chi_{x=1}$.

On observe également une diminution de la largeur d'hystérèse avec la dilution, cette évolution est quasi-linéaire pour les taux de dilution entre $x = 0.3$ et $x = 0.8$. La largeur de la boucle d'hystérèse atteint sa valeur maximale pour un taux de fer de 0.83, il n'y a donc plus de différence en terme de coopérativité dans ce composé à faible dilution au zinc par rapport au composé fer pur. Par ailleurs, le caractère abrupt des transitions diminue progressivement au fur et à mesure que la dilution augmente. Ces résultats peuvent être comparés à ceux déjà rapportés dans la littérature pour les composés analogues $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ au cobalt et au nickel [III.13,14]. Dans ces deux études, les effets de la dilution sont mis en évidence par mesures magnétiques : la boucle d'hystérèse est moins large, les températures de transition sont décalées et les transitions globalement plus graduelles.

Les composés dilués au nickel montrent un comportement légèrement différent de celui dilué au zinc : la température $T_{1/2}\uparrow$ diminue avec le taux de dilution alors que $T_{1/2}\downarrow$ augmente, si bien que les deux températures critiques se chevauchent à une température voisine de 133 K pour un taux de dilution de 0.45. La température autour de laquelle la boucle d'hystérèse est centrée reste alors constante pour tous les taux de dilution, on n'observe pas de déplacement progressif du cycle d'hystérésis. Le rayon ionique du nickel coïncide avec le rayon moyen $\text{Fe}_{\text{HS}} - \text{Fe}_{\text{BS}}$, et ne stabilise par conséquent aucun des deux états de spin.

Le comportement magnétique des composés $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ est assez similaire à celui des composés dilués au Zn présentés ici. On y retrouve notamment la légère inclinaison des courbes au niveau des points d'inflexion qui est interprétée par Martin et al. comme une preuve de la réduction de la coopérativité. La boucle d'hystérèse disparaît pour un taux de dilution de 0.36 [III.5] et des fractions résiduelles d'espèces HS sont observées à très basse température. Ces similitudes sont attribuées au rayon ionique du Co^{II} à 74.5pm qui est très proche de celui du Zn^{II} . En conclusion, il faut retenir que la forme des courbes magnétiques coïncide pour les mêmes taux de dilution dans les composés $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, les composés dopés au cobalt montrant des températures de transition supérieures par rapport à ceux dopés au zinc sur toute la gamme de dilution, reflétant le rayon ionique du cobalt largement supérieur aux rayons ioniques du fer dans les deux états de spin.

III.3 Mesures de diffraction des rayons X

La perte de la molécule d'eau a lieu au moment où le matériau est chauffé au-dessus d'une température de 240 K après avoir passé un cycle de transition dans le régime thermique [III.9]. L'enveloppement d'un cristal dans de la graisse à vide empêche cette dégradation du cristal et protège de façon significative celui-ci de sa détérioration pendant plusieurs cycles de transition. La présence de nombreux pics de Bragg clairement définis renseigne à chaque instant de l'expérience sur la qualité interne du cristal et est pour cette raison constamment surveillée.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été conduites dans le régime photoinduit à très basse température dans la gamme 10 K – 70 K. L'analyse cristallographique se décompose suivant trois aspects : Dans un premier temps, l'évolution de la structure cristalline des états HS et BS en fonction de la dilution Fe – Zn est discutée. Puis, les processus de relaxation et finalement de photoexcitation sont analysés. Ces mesures de cristallographie dépendantes du temps nécessitent des stratégies de collecte de données particulières qui sont détaillées dans chaque paragraphe. Toutes les données de diffraction des rayons X sur monocristal ont été enregistrées au laboratoire sur le diffractomètre Supernova de Oxford Diffraction à la longueur d'onde du molybdène ($K\alpha_1\alpha_2$ moyen, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), équipé d'une soufflette à jet d'hélium (Helijet) comme système cryogénique.

III.4 Influence de la dilution sur les propriétés structurales

III.4.1 Procédé et stratégie de mesure de diffraction des rayons X

Toutes les mesures sont, sauf indication contraire, effectuées à 10 K. Dans un premier temps, l'échantillon monocristallin, préalablement centré sur une tête goniométrique, est trempé thermiquement directement dans le jet d'hélium gazeux à 10 K. Une collecte complète de diffraction est enregistrée après la trempe thermique de l'échantillon dans l'état métastable HS afin de déterminer la structure cristalline correspondante. L'évolution de la maille cristalline est ensuite suivie en fonction de la température de 10 K à 75 K en chauffant. Proche de la température T_{TRESST} , une diminution abrupte du volume de maille provoquée par le changement de l'état de spin est constatée.

L'évolution de la maille cristalline est ensuite déterminée de 70 K à 10 K en refroidissant. Finalement, un jeu complet de données de diffraction dans l'état BS est enregistré à 10 K. Cette première expérience pour chaque composé permet en plus d'estimer la température de relaxation T_{TIESST} .

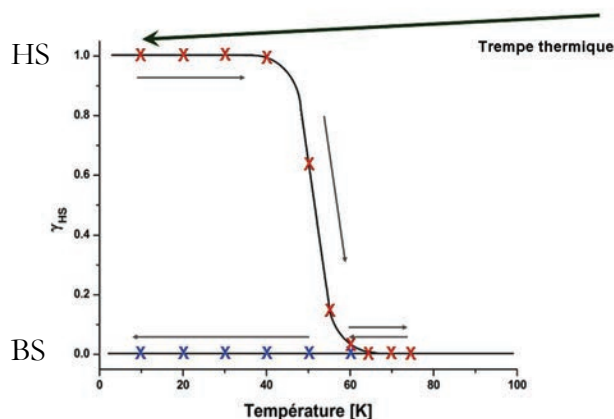


Figure III.7 Procédé de mesures. L'état HS à 10 K est obtenu par trempe thermique. Des données de diffraction sont collectées entre 10 et 75 K en chauffant puis en refroidissant.

Pour déterminer les paramètres de la maille élémentaire en fonction de la température, nous avons utilisé à chaque mesure la même stratégie de collecte (ϕ -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$ avec 5 s d'exposition par image). L'angle κ a été positionné à $\pm 70^\circ$ et le détecteur est placé à une distance de 52.4 mm du cristal. Un seul échantillon monocristallin par taux de dilution a été utilisé.

Pour chaque composé $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.8, 0.7, 0.3$), deux jeux de données complets ont été enregistrés, respectivement dans l'état HS et BS. La structure de l'état HS issue de la trempe thermique de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ étant résolue par V. Legrand et collaborateurs [III.8, structure HS-2q], uniquement la structure BS est mesurée. Finalement, une seule mesure de structure de référence a été réalisée sur le composé $[\text{Zn}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ qui ne présente pas de transition de spin. La stratégie de collecte est de type (ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$ avec 10 s d'exposition par image), l'angle κ a été restreint à des angles entre 0 et 77° pour éviter des problèmes de givre. Le détecteur est placé à une distance de 55 mm du cristal.

III.4.2 Évolution de la maille cristalline en fonction de la température et du taux de dilution

La figure III.8 montre l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopage, de la température et de l'état de spin. On constate pour l'ensemble des composés un comportement similaire des paramètres de la maille cristalline avec la température. De 10 K à 50 K, le volume de la maille cristalline dans l'état HS n'évolue que très peu, avec une légère augmentation due à l'expansion thermique du réseau cristallin. Entre 50 K et 60 K, le volume de maille cristalline subit une abrupte diminution due au changement de l'état de spin, dont l'amplitude décroît avec l'augmentation du taux de dilution. Pour le composé $[\text{Zn}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ne présentant pas de transition de spin, aucune diminution n'est bien évidemment observée. Le volume de la maille cristalline dans l'état BS

III. Dynamique de photo-commutation et de relaxation dans les systèmes $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

présente également une légère expansion thermique entre 10 K et 75 K. L'évolution de la maille cristalline lors de la relaxation TIESST est fortement anisotrope. Les paramètres b et c , qui correspondent aux directions parallèles aux feuillets, subissent une contraction linéaire alors que le paramètre a présente une expansion.

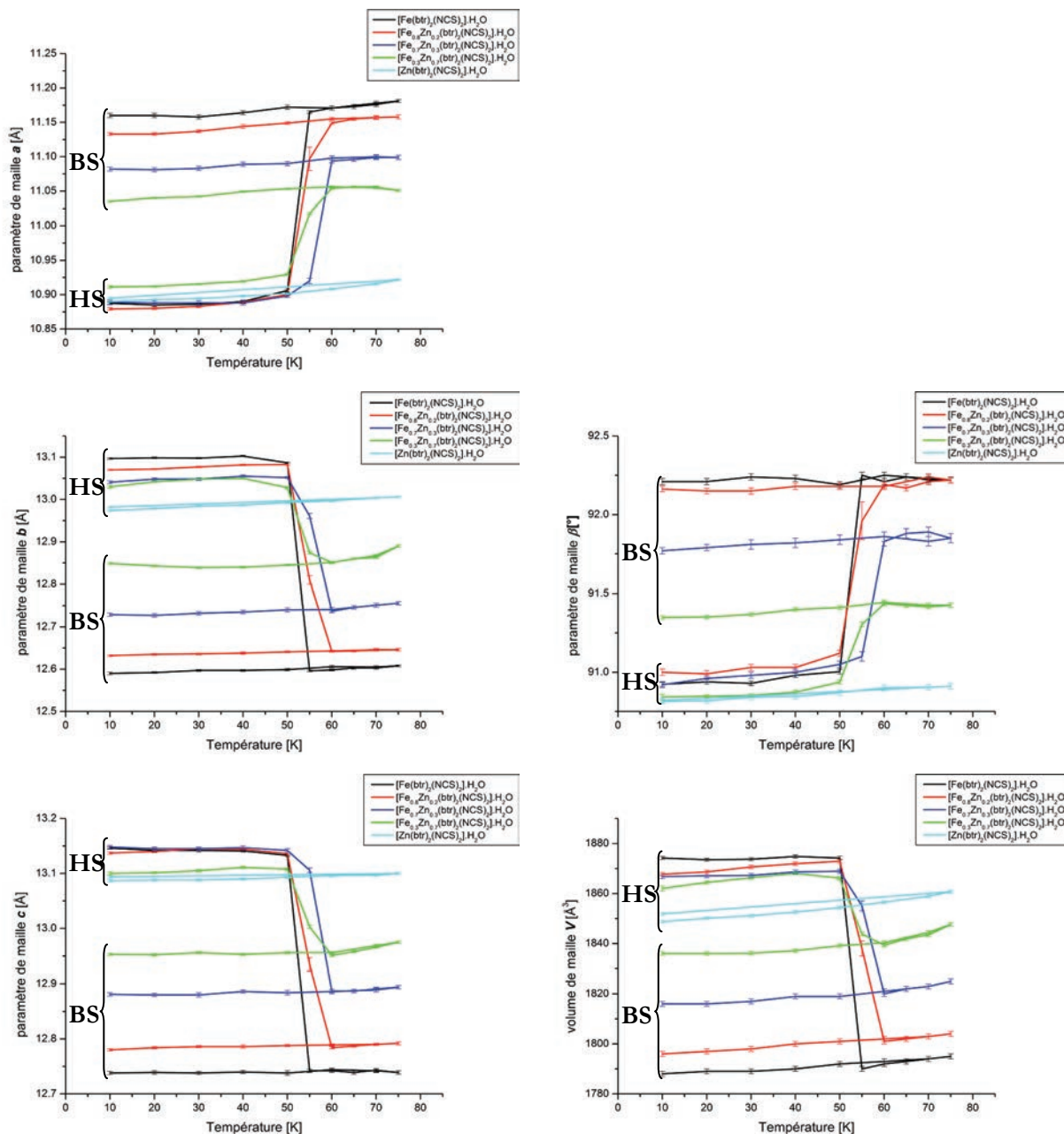


Figure III.8 Évolution des paramètres de maille des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température $10 \text{ K} < T < 75 \text{ K}$ en mode d'échauffement et refroidissement.

Étant donnée l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température dans chaque état de spin, l'expansion thermique ne dépend que très peu du taux de dilution car toutes les courbes suivent la même tendance en fonction de T . La courbe d'évolution du volume (figure III.8 en bas à droite) permet d'estimer la température de relaxation T_{TIESST} qui semble dépendre légèrement du taux de dilution, T_{TIESST} semble augmenter légèrement lorsque x diminue.

Les variations des paramètres de maille entre les états BS et HS mesurés à 10 K sont listées avec leurs valeurs absolues et relatives dans le tableau III.6. La diminution du changement de volume de maille coïncide avec le taux de fer décroissant. La maille cristalline subit une distorsion anisotrope pendant le passage HS \rightarrow BS : les paramètres b et c diminuent alors que le paramètre a augmente.

	Δa_{HB} [Å]	%	Δb_{HB} [Å]	%	Δc_{HB} [Å]	%	$\Delta \beta_{\text{HB}}$ [°]	%	ΔV_{HB} [Å ³]	%
$\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	-0.27	2.44	0.51	4.03	0.41	3.20	-1.29	1.40	86.20	4.82
$\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	-0.25	2.28	0.44	3.47	0.36	2.79	-1.16	1.26	71.7	3.99
$\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	-0.19	1.74	0.31	2.45	0.27	2.07	-0.85	0.93	50.80	2.80
$\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	-0.12	1.12	0.18	1.41	0.15	1.13	-0.51	0.56	26.00	1.42

Tableau III.6 Variations entre les états BS et HS (10 K) des paramètres de maille des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

III.4.3 Évolution de la structure cristalline BS et HS en fonction de l'état de spin et du taux de dilution

Les données sont indexées, intégrées et corrigées des effets d'absorption en utilisant le programme CrysAlisRED (Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.48). La correction d'absorption analytique, basée sur un modèle multi-faces du cristal, utilise une vidéo du cristal tournant, enregistré pour chaque échantillon utilisé [III.20].

L'affinement de la structure cristalline est effectué avec le programme SHELX [III.21] sur la base des données du composé pur $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ obtenu par Legrand et collaborateurs [III.8]. La dilution au zinc a été introduite dans la structure cristalline en utilisant une contrainte d'équivalence des paramètres de déplacement atomique (agitation thermique) des atomes de zinc et de fer qui occupent le même site cristallographique. La valeur d'occupation correspond à la valeur x obtenue par analyse élémentaire. Les paramètres d'agitation thermique anisotrope sont affinés.

Il est fondamental de rappeler ici que la structure cristalline affinée par moindres carrés contre les données de diffraction des rayons X représente une moyenne spatiale sur l'ensemble de l'échantillon monocristallin sondée. Les paramètres structuraux détaillés ici, tels que distance métal – ligand ou le volume du polyèdre autour du métal, correspondent donc à une moyenne pondérée par la fraction d'espèces de zinc dans le composé dilué $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. L'ensemble des données cristallographiques pour chaque structure HS ou BS et pour chaque taux de dilution est donné en annexe. Le tableau III.7 résume quelques paramètres structuraux.

L'ensemble des caractéristiques structurales évolue de façon linéaire dans les deux états de spin avec le taux de dilution. Le rayon ionique de l'ion Fe^{II} dans l'état HS étant légèrement plus important que celui du zinc, les distances métal – ligand Fe/Zn – N augmentent progressivement à l'état HS lorsque le taux de dilution x diminue. L'impact des différents rayons ioniques est beaucoup plus marqué dans l'état BS car dans ce cas la distance Fe – N est nettement plus faible que la distance de liaison Zn – N. En conséquence, la distance moyenne métal – ligand à l'état BS baisse de 2.084(1) Å à 1.963(1) Å entre des taux de dilution de $x = 0.3$ à $x = 1$.

	$\text{Zn}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	HS $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}$ $(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	HS $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ $(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	HS $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}$ $(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.019	0.024	0.029	0.027
Fe – N _{CS} [Å]	2.1388(9)	2.136(1)	2.129(1)	2.129(1)
Fe – N ₂₁ [Å]	2.1216(9)	2.140(1)	2.144(1)	2.149(1)
Fe – N ₁₁ [Å]	2.1483(9)	2.1599(9)	2.156(1)	2.168(1)
$\langle \text{Fe} - \text{N} \rangle$ [Å]	2.1362(9)	2.145(1)	2.143(1)	2.149(1)
Angle Fe–N–C _s [°]	148.02(9)	148.6(1)	148.9(1)	149.20(9)
$V_{\text{Polyèdre}}$ [Å ³]	12.99(1)	13.15(1)	13.11(1)	13.21(1)
V_{mol} [Å ³]	459.94(3)	463.21(4)	462.93(5)	464.93(3)
$\Sigma \theta - 90^\circ $ [°]	14.52	15.60	16.64	17.08

	BS $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}$ $(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	BS $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ $(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	BS $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}$ $(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	BS $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.030	0.034	0.030	0.027
Fe – N _{CS} [Å]	2.081(1)	2.037(2)	1.967(1)	1.952(1)
Fe – N ₂₁ [Å]	2.076(1)	2.041(2)	1.981(1)	1.966(1)
Fe – N ₁₁ [Å]	2.094(1)	2.052(1)	1.988(1)	1.971(1)
$\langle \text{Fe} - \text{N} \rangle$ [Å]	2.084(1)	2.043(2)	1.978(1)	1.963(1)
Angle Fe–N–C _s [°]	153.1(1)	156.1(1)	161.2(1)	162.6(1)
$V_{\text{Polyèdre}}$ [Å ³]	12.05(1)	11.82(2)	10.3(1)	10.53(1)
V_{mol} [Å ³]	455.99(5)	453.25(8)	445.49(4)	445.05(2)
$\Sigma \theta - 90^\circ $ [°]	15.28	14.64	15.60	15.68

Tableau III.7 Paramètres structuraux de $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ à l'état BS/HS.

Le même raisonnement est applicable aux différences HS – BS (tableau III.8). Un taux élevé d'ions de zinc diminue les différences de la structure cristalline dans les deux états.

	$\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	$\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	$\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$
$\langle \text{Fe} - \text{N} \rangle_{\text{HS}}$ [Å]	2.145(1)	2.143(1)	2.149(1)
$\langle \text{Fe} - \text{N} \rangle_{\text{BS}}$ [Å]	2.084(1)	2.043(2)	1.978(1)
$\Delta \langle \text{Fe} - \text{N} \rangle$ [Å]	0.061(2)	0.100(3)	0.171(2)

Tableau III.8

Distances métal ligand moyennes dans les composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ à l'état BS/HS.

L'angle Fe – N – C_s entre l'ion de métal (fer ou zinc) et le groupement thiocyanate (NCS) est plus élevé à l'état BS. Une différence sensible de 9.49° entre des taux de dilution de $x = 0.3$ et $x = 1$ est observée à l'état BS. À l'état HS, l'inclusion des ions de zinc mène tout de même à un changement de 1.18° entre $x = 0$ et $x = 0.8$.

Le volume du polyèdre MN_6 évolue en corrélation avec les distances $\langle \text{Fe}/\text{Zn} - \text{N} \rangle$. La distorsion du polyèdre de coordination est plus importante à l'état HS [III.11]. La légère différence entre les sites de fer et les sites de zinc y contribue d'avantage. Ainsi, l'octaèdre de coordination subit à l'état HS dans les composés dopés une distorsion supplémentaire de 5 à 15% par rapport à celui des composés $[\text{Zn}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Les vibrations atomiques anisotropes ont été déterminées lors de l'affinement. La figure III.9 montre les déplacements atomiques quadratiques moyens (MSDA, tableau III.9) des atomes d'azote N_{CS} , N_{11} et N_{21} projetés sur la direction des liaisons fer – azote à l'état BS et HS pur en fonction du taux de dilution.

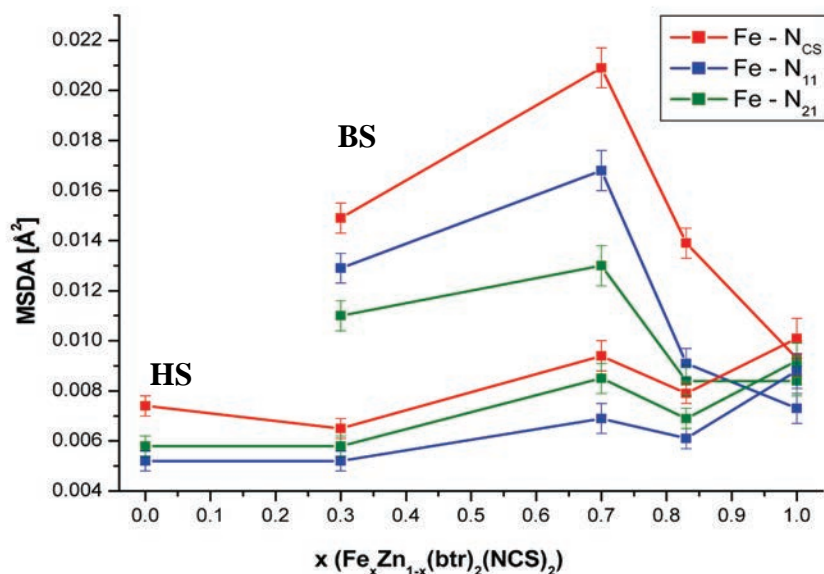


Figure III.9 Déplacements atomiques moindres carrés (MSDA) des atomes d'azote N_{CS} , N_{11} et N_{21} projetés sur la direction des liaisons fer – azote à l'état BS et HS pur en fonction du taux de dilution.

MSDA	Zn (btr) ₂ (NCS) ₂	HS Fe _{0.3} Zn _{0.7} (btr) ₂ (NCS) ₂	HS Fe _{0.7} Zn _{0.3} (btr) ₂ (NCS) ₂	HS Fe _{0.8} Zn _{0.2} (btr) ₂ (NCS) ₂	HS Fe (btr) ₂ (NCS) ₂
Fe – N _{CS} [Å ²]	0.0074(4)	0.0065(5)	0.0094(6)	0.0079(4)	0.0101(8)
Fe – N ₁₁ [Å ²]	0.0052(4)	0.0052(4)	0.0069(4)	0.0061(4)	0.0088(7)
Fe – N ₂₁ [Å ²]	0.0058(4)	0.0058(4)	0.0085(6)	0.0069(4)	0.0092(7)
MSDA	BS Fe _{0.3} Zn _{0.7} (btr) ₂ (NCS) ₂	BS Fe _{0.7} Zn _{0.3} (btr) ₂ (NCS) ₂	BS Fe _{0.8} Zn _{0.2} (btr) ₂ (NCS) ₂	BS Fe (btr) ₂ (NCS) ₂	
Fe – N _{CS} [Å ²]	0.0149(6)	0.0209(8)	0.0139(6)	0.00093(7)	
Fe – N ₁₁ [Å ²]	0.0129(6)	0.0168(8)	0.0091(6)	0.0073(6)	
Fe – N ₂₁ [Å ²]	0.0110(6)	0.0130(8)	0.0087(6)	0.0084(6)	

Tableau III.9 Déplacements atomiques quadratiques moyens (MSDA) des atomes d'azote N_{CS} , N_{11} et N_{21} projetés sur la direction des liaisons fer – azote à l'état BS et HS pur en fonction du taux de dilution.

Ces paramètres représentent à la fois la contribution dynamique d'agitation thermique ainsi que la contribution de désordre statique induite par la dilution. Les déplacements moindres carrés des atomes d'azote des composés sans dilution $\text{Zn}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ et $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ peuvent être considérés comme représentant majoritairement la contribution dynamique. Pour les composés dilués ($x = 0.3, 0.7, 0.8$), le désordre provient essentiellement de la différence de position des atomes d'azote entre un polyèdre FeN_6 et un polyèdre ZnN_6 au sein de la structure cristalline. On peut donc caractériser

ce désordre par une analyse comparative des paramètres MSDA en fonction de la dilution et de l'état de spin.

On note tout d'abord que l'atome N_{CS} présente toujours les déplacements les plus importants par rapport aux autres atomes d'azote qui constituent la cage octaédrique FeN_6 . Ceci indique une plus grande liberté structurale de l'atome N_{CS} , et par la même du ligand thiocyanate et confirme que les contraintes élastiques sont plus faibles dans la direction du ligand thiocyanate NCS.

À l'état HS, les amplitudes de déplacement varient entre 0.005 et 0009 Å² et semblent peu dépendantes du taux de dilution. Les rayons ioniques du $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ et du Zn^{II} étant très proches, le désordre structural est relativement réduit. Les amplitudes les plus élevées à l'état HS sont constatées pour l'échantillon $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$.

Les déplacements moindres carrés à l'état BS sont nettement plus important qu'à l'état HS. Si l'on considère que l'état HS représente majoritairement la contribution dynamique, on peut conclure qu'à l'état BS, une importante contribution additionnelle de désordre statique est présente. Cette contribution provient de la différence des rayons ioniques du $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ et du Zn^{II} . Cette contribution statique est également la plus élevée pour l'échantillon $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$. En moyenne, la contribution statique s'élève à la moitié des déplacements atomiques.

III.5 Anisotropie de relaxation : $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Le phénomène de transition de spin dans le matériau pur $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été étudié dans le régime thermiquement induit et dans le régime photoinduit par Pillet et al. [III.1,2] par mesures thermo- et photocrystallographiques dépendantes du temps. Le résultat majeur est la mise en évidence d'une séparation de phases lors de la transition de spin associée à la nucléation et à la croissance de domaines de spin (domaines BS au sein d'une matrice HS lors de la transition thermique HS \rightarrow BS à 123 K par exemple). La séparation de phases est révélée directement sur le diagramme de diffraction par une coexistence de pics de diffraction, certains attribués exclusivement à la phase HS et d'autre exclusivement à la phase BS. Ces mesures cristallographiques ont par ailleurs montré que les cinétiques de transition de spin suivent le modèle d'Avrami avec un exposant caractéristique d'Avrami de l'ordre de $n = 2.2$ [III.2]. Ce phénomène est caractéristique des transitions de phase du premier ordre, pour lesquelles un changement abrupt de certains paramètres du système (tel que le volume) s'opère. Ces mesures cristallographiques ont permis une analyse uniquement globale du phénomène, mais ne permettent pas d'étudier le caractère directionnel, c'est-à-dire anisotrope de la croissance de domaines, et par la même de proposer un modèle microscopique. Ce sont ces limitations qui ont motivé l'étude complète et les résultats présentés ci-dessous. La stratégie de mesure et d'analyse est décrite dans le paragraphe suivant.

III.5.1 Méthode d'analyse cristallographique de la relaxation HS \rightarrow BS à basse température

L'approche suivie consiste à étudier le phénomène de relaxation dans le matériau pur $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ en suivant à la fois l'évolution en fonction du temps et dans des conditions isothermes (1) du diagramme de diffraction, (2) des paramètres de maille, (3) de l'intensité de certains pics de diffraction et (4) de la structure cristalline. L'ensemble des mesures de diffraction a été réalisé sur monocristal.

En pratique, une trempe thermique du monocristal est tout d'abord effectuée pour piéger l'état métastable HS, puis la température est élevée rapidement jusqu'à la température souhaitée pour le suivi de la relaxation ($T < 60$ K). Les mesures de relaxation HS \rightarrow BS consistent ensuite à réaliser un enregistrement répétitif du diagramme de diffraction complet ou partiel en fonction du temps tout en gardant la température fixe (conditions isothermes). Pour le composé pur $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, la relaxation est extrêmement lente, la mesure de diffraction répétitive correspond à l'enregistrement d'un ensemble de données complet, permettant de suivre l'évolution de la structure cristalline, des paramètres de maille et de l'intensité de toutes les réflexions de Bragg lors de la relaxation. La stratégie de mesure choisie est de type (ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$ avec 5 s d'exposition par image), l'angle κ a été restreint à des angles entre 37 et 77° pour éviter des problèmes de givre. Le détecteur est placé à une distance de 55 mm du cristal. La résolution temporelle de l'expérience est principalement définie par le temps de lecture du détecteur CCD (de l'ordre de quelques secondes).

L'analyse des données de diffraction lors d'un phénomène de séparation de phases est particulière et nécessite quelques commentaires préalables. Lors d'un processus de diffraction par un monocristal, le spectre de diffraction consiste en une superposition de pics discrets, résultat de l'invariance par translation (périodicité) du cristal décrite par la fonction d'interférence $\Gamma(\vec{H})$ où $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ représente un vecteur du réseau cristallin réciproque (défini par les axes \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^*) de coordonnées h , k et l . L'amplitude de l'onde diffusée dans une direction \vec{H} est le produit de la fonction d'interférence $\Gamma(\vec{H})$ par le facteur de structure de la maille cristalline $F(\vec{H})$ définit comme

$$F_{\text{stat}}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} f_j(\vec{H}) \cdot \exp(2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_j) = \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} f_j(\vec{H}) \cdot \exp(2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$$

$r_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$ désigne le vecteur position de l'atome j dans la maille cristalline.

Si on considère un cristal d'un matériau à transition de spin dans l'état HS ($\gamma_{\text{HS}} = 1$), les intensités des pics de diffraction sont associées aux facteurs de structures correspondant à la structure cristalline purement HS :

$$F^{\text{HS}}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} f_j(\vec{H}) \cdot \exp(2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_j^{\text{HS}}) \exp(-2\pi^2\vec{H}^T U_j^{\text{HS}} \vec{H})$$

Pour le même cristal dans l'état BS ($\gamma_{\text{HS}} = 0$) :

$$F^{\text{BS}}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} f_j(\vec{H}) \cdot \exp(2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_j^{\text{BS}}) \exp(-2\pi^2\vec{H}^T U_j^{\text{BS}} \vec{H})$$

où U_j^{HS} et U_j^{BS} sont les tenseurs symétriques de déplacement atomique dans les deux états de spin. L'intensité diffractée par un cristal dans une direction \vec{H} est finalement proportionnelle au carré du module du facteur de structure dans l'hypothèse de la théorie cinématique

$$I(\vec{H}) \propto |F(\vec{H})|^2$$

La situation est différente dans le cas où l'état du cristal correspond à un état intermédiaire ($0 < \gamma_{\text{HS}} < 1$) constitué d'une fraction γ_{HS} d'espèces moléculaires HS et $(1 - \gamma_{\text{HS}})$ d'espèces BS. Suivant la distribution spatiale des espèces HS et BS, deux cas extrêmes peuvent être rencontrés : soit la distribution moléculaire est homogène (statistiquement aléatoire), soit elle fait intervenir des domaines de spin (domaines HS et domaines BS) dont la taille caractéristique est voisine ou supérieure à la cohérence spatiale du faisceau de rayons X (de l'ordre de quelques 100nm).

Pour une distribution **homogène**, le facteur de structure est la somme des contributions HS et BS :

$$F(\vec{H}) = \gamma_{\text{HS}} F^{\text{HS}}(\vec{H}) + (1 - \gamma_{\text{HS}}) F^{\text{BS}}(\vec{H})$$

Pour une distribution **inhomogène** (présence de domaines de spin), les intensités diffractées sont données par :

$$F^2(\vec{H}) = \gamma_{\text{HS}} [F^{\text{HS}}(\vec{H})]^2 + (1 - \gamma_{\text{HS}}) [F^{\text{BS}}(\vec{H})]^2$$

En théorie, une analyse des intensités diffractées connaissant celles associées aux phases pures HS et BS devrait permettre de différencier entre ces deux situations, et donc de conclure sur la distribution homogène ou inhomogène des espèces HS et BS. Dans la pratique, cette différence d'intensité est relativement faible. Par contre, si les paramètres de maille HS et BS sont différents, une distribution hétérogène des espèces HS et BS est visible sur les clichés de diffraction. Les diagrammes montrent alors la superposition des pics de diffraction HS et BS bien différenciés spatialement, comme discuté ci-dessus pour la mise en évidence de la séparation de phases du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ par Pillet et al. [III.2].

Afin de faciliter la comparaison des différentes grandeurs caractéristiques dans la suite, leur évolution est normalisée de telle manière à prendre la valeur 1 à $t = 0$ et 0 en fin de relaxation.

$$X_{\text{normalisé}, 1 \rightarrow 0} = \frac{\Delta_n}{\Delta_0} = \frac{X_n - X_{\text{final}}}{X_0 - X_{\text{final}}} \quad \text{où } X = a, b, c, \beta, V, I_{hkl} \quad \text{ou tout autre paramètre de la}$$

structure cristalline, notamment un angle ou une distance interatomique. L'incertitude associée est calculée à partir de cette relation.

Lorsqu'une moyenne sur plusieurs quantités est réalisée, par exemple lors de l'analyse des intensités diffractées, l'incertitude est plutôt calculée à partir de l'écart quadratique moyen (RMS).

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}} \quad \text{où} \quad x_i = I_{i, \text{normalisé } 1 \rightarrow 0} - \left(\sum_{j=1}^n I_{j, \text{normalisé } 1 \rightarrow 0} \right) / n$$

III.5.2 Évolution du diagramme de diffraction lors de la relaxation à 40 K

Nous avons dans un premier temps suivi l'évolution du diagramme de diffraction en fonction du temps lors de la relaxation HS \rightarrow BS à 40 K, une reconstruction complète de plans du réseau réciproque à différents instants de la relaxation a ensuite été réalisée (figure III.11).

La figure III.10 montre l'évolution du pic de diffraction $(hkl) = (540)$ lors de la relaxation, à partir desquels trois régimes successifs peuvent être définis :

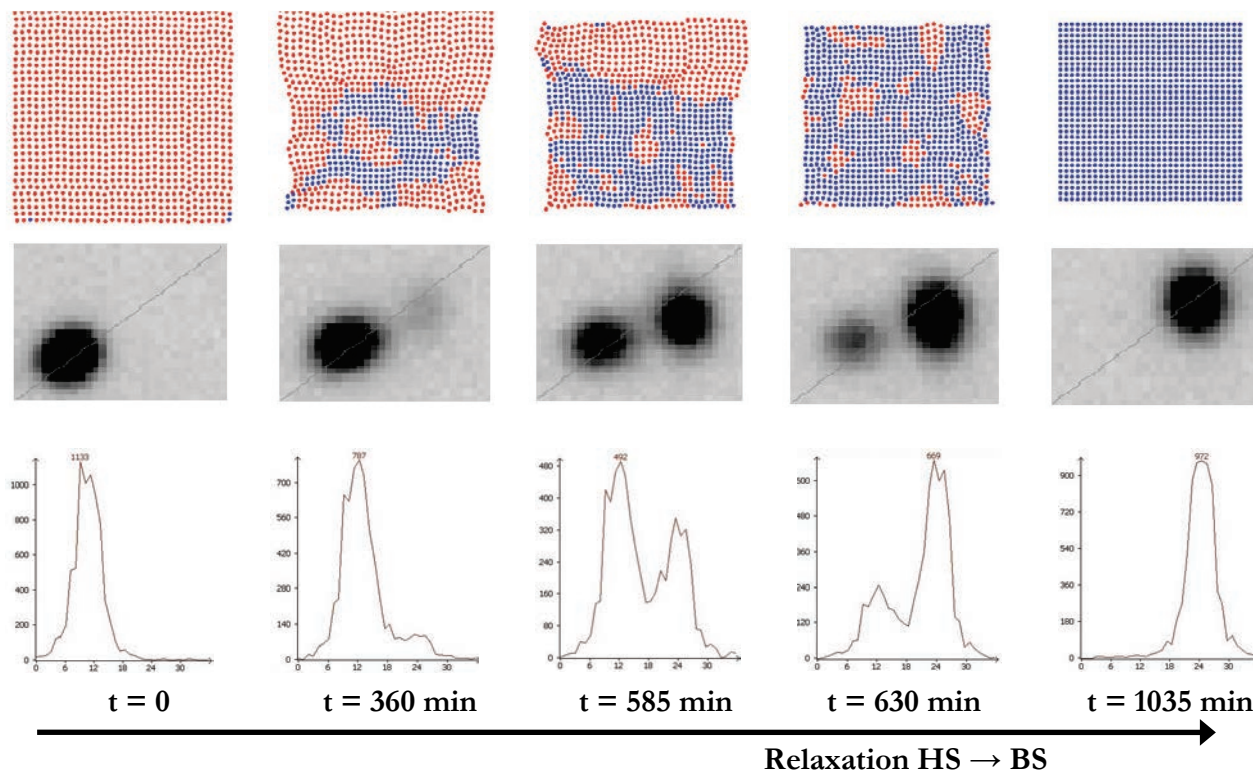


Figure III.10 Évolution du réseau cristallin et du pic de diffraction (540) lors de la relaxation. En bas : Profil en intensité de la réflexion (540) .

À $t = 0$, un pic unique associé au réseau HS est présent. Entre $t = 0$ et $t = 315$ min, le pic de diffraction BS n'est pas détecté dans le diagramme de diffraction. Cette période correspond à une étape d'incubation durant laquelle des nucléi de domaines en état BS se forment dû aux fluctuations locales dans la phase HS continue (étape de nucléation). Les nucléi dépassant une certaine taille critique deviennent stable et croissent en convertissant des molécules voisines HS en état BS. Ces domaines en formation sont de taille bien inférieure à la longueur de cohérence du faisceau de rayons X et ne donnent pas lieu à un pic de diffraction BS.

Entre $t = 360$ min et $t = 585$ min, les clichés de diffraction montrent un dédoublement des pics. Les positions des deux pics correspondent à l'état HS et BS pur respectivement. L'écart entre les pics correspond aux changements de paramètres de maille HS – BS. Pour les temps intermédiaires, une superposition des pics de diffraction s'opère, signature d'un processus de séparation de phases et donc d'un phénomène de nucléation et croissance de domaines de spin. Les

domaines HS et BS donnant un signal de diffraction sont tous deux de taille supérieure à la longueur de cohérence du faisceau incident pour être observables.

Le régime de séparation de phases est illustré plus en détail dans la figure III.11 qui montre un quart du plan $(h0l)$ du réseau réciproque.

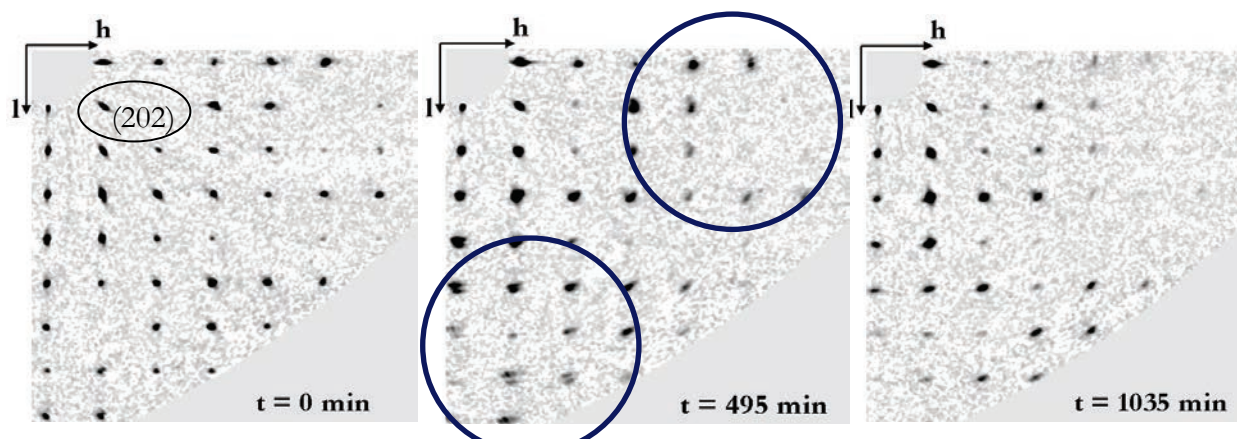


Figure III.11 Plan $(h0l)$ du réseau réciproque à différents moments de la transition. Les cercles bleus montrent le dédoublement net des pics à grand angle.

A partir de 630 min, les pics originaires de la phase HS disparaissent, la taille des domaines résiduels HS au sein de la matrice pratiquement entièrement transformée BS est très faible. Ces domaines ne donnent plus lieu à un phénomène de diffraction.

Les profils des pics de diffraction correspondant ne montrent pas d'évolution significative de leur largeur à mi-hauteur, ce qui indique qualitativement que les réseaux cristallins HS et BS ne sont pas fortement perturbés lors de la transition. Une analyse quantitative est donnée ci-dessous par l'étude des paramètres de maille.

Il n'y a pas de différence détectée en ce qui concerne l'apparition du dédoublement des pics de diffraction suivant les différents axes cristallins. Insistons sur le fait que le dédoublement des pics est prononcé à grand angle, alors que les pics à bas angle se superposent fortement et ne permettent donc pas de mettre en évidence la séparation de phases. Lors de la discussion suivante, les tableaux réfèrent aux moments caractéristiques du processus de relaxation. Les données complètes sont données en annexe. Les jeux de données sont numérotés de façon chronologique. Lors de la douzième, treizième et quatorzième mesure, ce qui correspond à la période de coexistence de phases, deux sous-jeux de données correspondant à l'état HS et BS ont pu être extraits (HS/BS 12, 13, 14).

III.5.3 Évolution de la maille cristalline en fonction du temps : réponse du réseau cristallin

Les paramètres de la maille élémentaire permettent d'apprécier la réponse globale du réseau cristallin à la relaxation. Les paramètres de maille sont déterminés sans ambiguïté pour les diagrammes de diffraction ne présentant pas de dédoublement des pics. Pour les jeux de données 12-

14, présentant ce dédoublement des pics, les mailles élémentaires ont été déterminées séparément en utilisant uniquement les pics de Bragg de la phase HS et BS respectivement.

La maille cristalline subit une distorsion anisotrope pendant le passage HS \rightarrow BS : les paramètres b et c diminuent alors que le paramètre a augmente. Les différences entre les valeurs initiales et finales sont résumées dans le tableau III.10.

	a	b	c	β	V
Diff. absolue HS/BS	+0.284(2)Å	-0.490(2)Å	-0.405(2) Å	+1.29(1)°	-80.0(4) Å ³
%	+2.61%	-3.74%	-3.08%	+1.42%	-4.28%

Tableau III.10

Différences des paramètres de maille de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ aux états HS/BS lors de la relaxation.

Ces évolutions des paramètres de maille ont une origine structurale. Comme il a été montré pendant l'étude des états purement BS et HS (III.4), le raccourcissement des paramètres de maille b et c dans le plan des feuillet de la structure correspond à une diminution des distances de liaison Fe – N de 2.2 Å à 2.0 Å. Le paramètre de maille a correspond quant à lui à la direction inter-feuillet, son augmentation traduit une réorientation du ligand thiocyanate NCS lors de la transition de spin HS \rightarrow BS. Le volume total de la maille diminue lors de la transition en accord avec la contraction de l'octaèdre FeN_6 autour du site de transition.

Le tableau III.11 résume l'évolution des paramètres de maille qui ont été déterminés pour chaque mesure en fonction du temps lors de la relaxation. La figure III.12 montre ces évolutions.

# jeu	Temps [Å]	Temps					
		[min]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
HS 1	0		10.8789(5)	13.0808(6)	13.1366(6)	90.855(4)	1869.2(2)
HS 8	315		10.8957(7)	13.0498(7)	13.1024(8)	90.903(6)	1862.8(2)
HS 12	495		10.946(1)	13.025(1)	13.080(1)	90.953(9)	1864.5(3)
HS 13	540		10.964(2)	13.012(2)	13.066(2)	90.92(2)	1863.9(5)
HS 14	585		11.001(4)	13.001(4)	13.032(4)	91.02(3)	1864(1)
BS 12	495		11.106(6)	12.637(4)	12.779(4)	92.29(4)	1792(1)
BS 13	540		11.168(3)	12.608(2)	12.748(2)	92.19(2)	1793.6(7)
BS 14	585		11.165(2)	12.603(2)	12.742(2)	92.16(2)	1791.7(5)
BS 24	1035		11.163(1)	12.5910(9)	12.7321(9)	92.142(8)	1789.2(3)

Tableau III.11

Évolution des paramètres de maille pendant la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

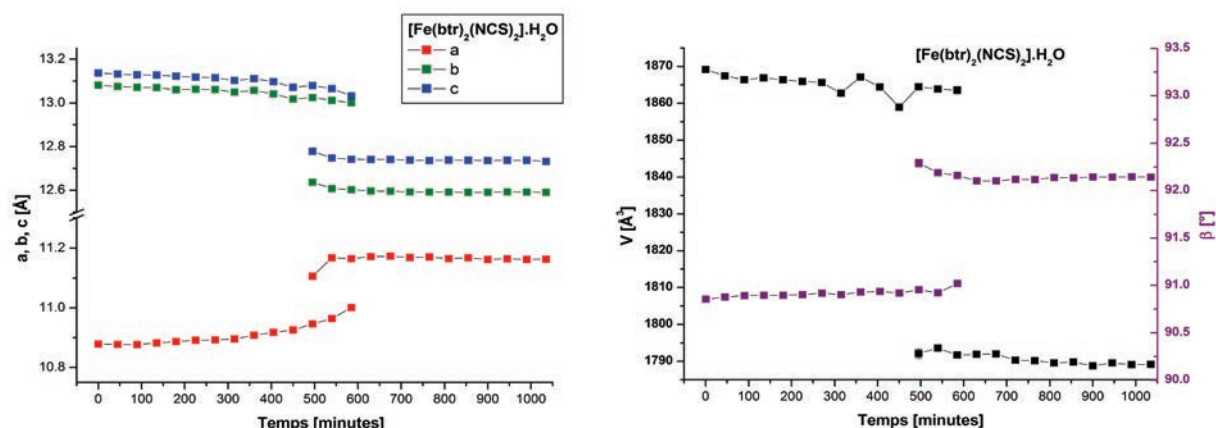


Figure III.12 Évolution des paramètres de maille pendant la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Le tableau III.12 indique le changement des paramètres de maille normalisés, la figure III.13 superpose l'évolution des axes de la maille élémentaire et du volume de maille.

jeu	Temps [min]	Temps [min]				
		$a_{\text{HS}=1 \rightarrow \text{BS}=0}$	$b_{\text{HS}=1 \rightarrow \text{BS}=0}$	$c_{\text{HS}=1 \rightarrow \text{BS}=0}$	$\beta_{\text{HS}=1 \rightarrow \text{BS}=0}$	$V_{\text{HS}=1 \rightarrow \text{BS}=0}$
HS 1	0	1	1	1	1	1
HS 8	315	0.941(3)	0.937(1)	0.915(3)	0.963(2)	0.919(1)
HS 12	495	0.764(1)	0.886(3)	0.860(5)	0.924(5)	0.941(2)
HS 13	540	0.70(2)	0.860(6)	0.825(8)	0.949(9)	0.934(5)
HS 14	585	0.57(3)	0.837(1)	0.74(2)	0.87(2)	0.93(1)
BS 12	495	0.20(5)	0.10(3)	0.12(3)	-0.12(4)	0.04(2)
BS 13	540	-0.02(4)	0.04(2)	0.04(3)	-0.04(2)	0.06(1)
BS 14	585	-0.01(4)	0.03(2)	0.02(3)	-0.01(2)	0.03(1)
BS 24	1035	0	0	0	0	0

Tableau III.12

Évolution des paramètres de maille normalisés pendant la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

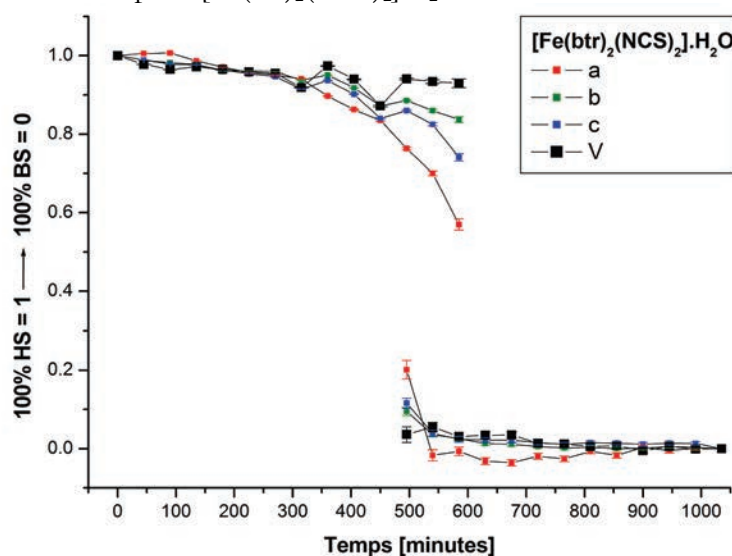


Figure III.13 Évolution des paramètres de maille normalisés pendant la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Comme on peut le voir sur la figure III.13, la maille cristalline HS est perturbée dès le régime de nucléation ; entre $t = 0$ et $t = 315\text{s}$, ces évolutions représentent 6 à 8 %. Ceci correspond à une réponse de la maille HS à la formation de très petits domaines BS. Durant le régime de séparation de phases proprement dit, cette distorsion de la maille cristalline HS se poursuit. Entre $t = 315$ et $t = 585\text{s}$, la maille cristalline HS montre une évolution abrupte de ses paramètres, avec une différence de 37%, 10% et 18% sur a , b et c respectivement. Entre $t = 0$ et $t = 585$ minutes, le volume de maille HS a subi une contraction s'élevant tout de même à 7%. Cette diminution est partiellement compensée par l'évolution anisotrope des paramètres de maille (répétons que les paramètres b et c diminuent progressivement alors que le paramètre a augmente continuellement). La comparaison des valeurs normalisées permet de voir que l'expansion de la maille cristalline selon l'axe a précède le changement des autres paramètres de maille. Ceci est le premier indice du caractère anisotrope de la relaxation.

Entre $t = 495\text{s}$ et $t = 1035\text{s}$, les paramètres de maille BS sont peu modifiés par comparaison avec l'évolution constatée sur la maille HS. Entre $t = 495$ et $t = 1036$ min, le volume de la maille BS subit une contraction de l'ordre de 3.6% seulement. On peut alors en conclure que les domaines HS présents ne perturbent que peu les domaines BS déjà formés. Cette observation s'explique à partir des deux puits de potentiel (figure II.4) : Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la parabole du puits associé à la phase HS est la plus ouverte des deux. Les vibrations du réseau HS peuvent donc accepter des déformations plus importantes que la phase BS. La période de nucléation est donc accompagnée d'une distorsion du réseau qui doit apparaître principalement au niveau de la paroi du domaine BS en cours de formation.

III.5.4 Évolution de la structure cristalline en fonction du temps

L'enregistrement d'un quadrant du réseau réciproque à chaque étape de la relaxation permet d'obtenir un jeu de données complet et ainsi de déterminer l'évolution de la structure cristalline en fonction du temps.

Les données de diffraction ont été indexées, intégrées sous considération de toutes les réflexions, et corrigées des effets d'absorption en utilisant le programme CrysalisRED (Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.48). La correction d'absorption analytique, basée sur un modèle du faciès du cristal, utilise une vidéo du cristal tournant autour de l'angle φ du goniomètre, enregistré pour chaque échantillon utilisé [III.20]. L'affinement de la structure cristalline a été effectué avec le programme SHELX [III.21] sur la base des données du composé pur $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ obtenu par Legrand et collaborateurs [III.8]. Cet affinement est basé sur l'approximation du cristal homogène discutée dans le paragraphe III.5.5.1 et sur les paramètres de maille déterminés pour chaque ensemble de données. Dans le régime de séparation de phases, deux structures cristallines peuvent être affinées séparément si le dédoublement des réflexions est assez prononcé pour permettre d'indexer les paramètres de la maille HS et de la maille BS sur le même ensemble de données. Ceci correspond en fait à deux points de vue moyens et différents de la même structure

crystalline. Il est également important de rappeler que la structure cristalline déterminée par affinement par moindres carrés contre les données de diffraction correspond à une moyenne spatiale de l'échantillon monocristallin sondée. Cette structure cristalline ne peut pas être sélective vis-à-vis de la configuration électronique HS ou BS de l'atome de fer compte tenu de la qualité des données. Elle correspond à une moyenne sur les 2 configurations. Le tableau III.13 indique les facteurs d'accord pour chaque mesure. Durant la coexistence de phases, les intensités intégrées des pics de diffraction sont nécessairement moins précises, et par conséquent la qualité de l'affinement structural est de moins bonne qualité, comme en attestent les facteurs d'accord donnés dans le tableau III.13.

# jeu	Temps [min]	Nbr. de réflexions totales	Nbr. de réflexions uniques	R_1	R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	wR2	GoF	Complétude
HS 1	0	4238	2198	0.036	0.028	0.069	1.04	0.84
HS 8	315	4200	2189	0.039	0.029	0.072	1.00	0.85
HS 12	495	3925	2158	0.085	0.060	0.174	1.05	0.84
HS 13	540	3788	2138	0.135	0.095	0.287	1.07	0.83
HS 14	585	3684	2111	0.174	0.114	0.335	1.01	0.83
BS 12	495	3610	2069	0.178	0.124	0.342	1.00	0.82
BS 13	540	3620	2062	0.137	0.091	0.270	1.07	0.83
BS 14	585	3704	2062	0.099	0.063	0.186	1.06	0.83
BS 24	1035	3820	2065	0.054	0.033	0.083	1.02	0.82

Tableau III.13 Évolution des données expérimentales des mesures de la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Les différences dans les paramètres structuraux entre les valeurs initiales et finales, toutes du même ordre de grandeur, sont résumées dans le tableau III.14. N_{CS} correspond à l'atome d'azote du ligand thiocyanate, N_{11} et N_{21} aux atomes du ligand btr participant à la coordination du Fe (les labels des atomes sont indiqués dans la figure III.2).

	Fe- N_{CS}	Fe- N_{11}	Fe- N_{21}	$\langle\text{Fe-N}\rangle$	Angle Fe – N – C_s
HS 1	2.127(2) Å	2.169(1) Å	2.160(1) Å	2.152(1) Å	149.7(1)°
BS 24	1.953(2) Å	1.972(2) Å	1.966(2) Å	1.964(2) Å	162.7(2)°
Diff. absolue	-0.174(4) Å	-0.197(3) Å	-0.194(3) Å	-0.188(3) Å	13.0(3)°
%	8.19%	9.07%	8.99%	8.75%	8.68%

Tableau III.14 Distances de liaison fer – azote en début et à la fin de la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Une différence d'environ 0.04 Å des valeurs absolues entre les longueurs de liaison Fe- N_{CS} et Fe- $\text{N}_{11,21}$ est saisie dans leur état initial HS 1, une différence de 0.01 Å à 0.02 Å à l'état BS 24. Les atomes d'azote liés aux cycles bitriazoles évoluent de 2.169(1) Å à 1.972(2) Å soit de 9.07 % et de 2.160(1) Å à 1.966(2) Å soit de 8.99 % respectivement. La distance de liaison entre l'ion métallique et l'atome d'azote N_{CS} faisant partie du ligand thiocyanate se raccourcit de 2.127(2) Å à 1.953(2) Å, ce qui correspond à un changement de 8.19%. L'angle entre l'ion de fer et le groupement thiocyanate

(Fe – N – C_s) évolue de 149.7(1)° à l'état HS vers 162.7(2)° à l'état BS, ce qui correspond à un changement de 8.68%.

La particularité du ligand thiocyanate s'explique à partir du champ de ligand. Grâce à la triple liaison N≡C du groupement NCS, les interactions σ et π et conséquemment la rétrodonation sont favorisées dans la direction du ligand de thiocyanate. Ceci explique la différence entre les distances de liaison Fe-N_{Cs} et Fe-N_{trz}. L'atome d'azote associé au groupement thiocyanate est dans les deux états de spin plus proche de l'ion métallique que les atomes d'azote impliqués aux cycles triazole.

La distorsion de l'octaèdre montre clairement que la sphère de coordination à l'état HS est distordue afin d'accommoder les changements des distances de liaison fer – ligand. Les tableaux III.15,16 indiquent les changements absolus des distances de liaison Fe – N et de l'angle Fe – N – CS ainsi que la distorsion de l'octaèdre associée.

# jeu	Temps [min]	Fe-N _{Cs}	Fe-N ₁₁	Fe-N ₂₁	<Fe-N>	Angle [°]	$\Sigma \theta-90^\circ $ [°]
		[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	Fe – N – C _s	
HS 1	0	2.127(2)	2.169(1)	2.160(1)	2.152(1)	149.7(1)	17.24
HS 8	315	2.117(2)	2.159(1)	2.149(1)	2.141(1)	150.4(1)	17.48
HS 12	495	2.106(3)	2.139(3)	2.126(3)	2.124(3)	152.4(3)	18.96
HS 13	540	2.09(6)	2.127(6)	2.114(6)	2.110(6)	153.5(5)	20
HS 14	585	2.04(9)	2.079(7)	2.082(7)	2.067(8)	156.5(7)	23.2
BS 12	495	2.068(1)	2.025(7)	2.002(7)	2.032(8)	156.2(8)	14
BS 13	540	1.995(7)	1.998(5)	1.978(5)	1.990(6)	160.6(5)	12.4
BS 14	585	1.972(4)	1.978(3)	1.969(3)	1.973(3)	161.7(3)	13.64
BS 24	1035	1.953(2)	1.972(2)	1.966(2)	1.964(2)	162.7(2)	15.24

Tableau III.15 Évolution des paramètres structuraux pendant la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Ces grandeurs peuvent être comparées après avoir été normalisées de façon analogue aux paramètres de maille (tableau III.16, HS = 1 → BS = 0).

# jeu	Temps [min]	Fe-N _{Cs}	Fe-N ₁₁	Fe-N ₂₁	<Fe-N>	Angle
		HS = 1 → BS = 0	HS = 1 → BS = 0	HS = 1 → BS = 0	HS = 1 → BS = 0	Fe – N – C _s HS = 1 → BS = 0
HS 1	0	1	1	1	1	1
HS 8	315	0.940(2)	0.947(1)	0.941(1)	0.943(2)	0.947(2)
HS 12	495	0.87(1)	0.85(1)	0.82(1)	0.85(1)	0.79(2)
HS 13	540	0.79(3)	0.79(3)	0.76(3)	0.78(3)	0.71(4)
HS 14	585	0.50(5)	0.54(4)	0.60(4)	0.55(4)	0.48(6)
BS 12	495	0.66(6)	0.27(4)	0.19(4)	0.36(5)	0.50(6)
BS 13	540	0.24(5)	0.13(3)	0.06(3)	0.14(4)	0.16(5)
BS 14	585	0.11(3)	0.03(2)	0.02(2)	0.05(3)	0.08(3)
BS 24	1035	0	0	0	0	0

Tableau III.16 Évolution des paramètres structuraux normalisés pendant la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

La figure III.14 montre l'évolution des caractéristiques structurales avec leurs valeurs absolues et normalisées entre 1 (état purement HS) et 0 (état purement BS). L'évolution des

distances de liaison fer – azote est cohérente avec le changement de paramètres de maille dans la direction associée.

Comme il est visualisé sur la figure III.14, les distances de liaison de l'octaèdre FeN_6 et l'angle $\text{Fe} - \text{N} - \text{C}_S$ du ligand thiocyanate sont perturbées, en accord avec les paramètres de la maille cristalline HS, dès le régime de nucléation. Entre $t = 0$ et $t = 315\text{s}$, ces évolutions représentent environ 6%. Ces données structurales correspondent à une moyenne spatiale de l'échantillon monocristallin sondé pendant l'étape de nucléation. Au sein du régime de séparation de phases, entre $t = 495\text{s}$ et $t = 585\text{s}$, le changement précoce du paramètre de maille a coïncide avec une évolution particulière de la distance de liaison Fe-N_{CS} . À 495 minutes de la relaxation, le rétrécissement de Fe-N_{CS} dans les domaines HS est en retard par rapport aux liaisons Fe-N_{11} et Fe-N_{21} . À 585 minutes, ce paramètre a fortement évolué dans les domaines HS. Dans les domaines BS, l'image est inverse : à 495 minutes, la distance de liaison est maintenue à 66% de sa valeur initiale, alors que les distances Fe-N_{11} et Fe-N_{21} sont raccourcies et se trouvent à 27% et 19% de leurs distances initiales respectives. Cette anisotropie se poursuit jusqu'à la fin du régime de coexistence de phases.

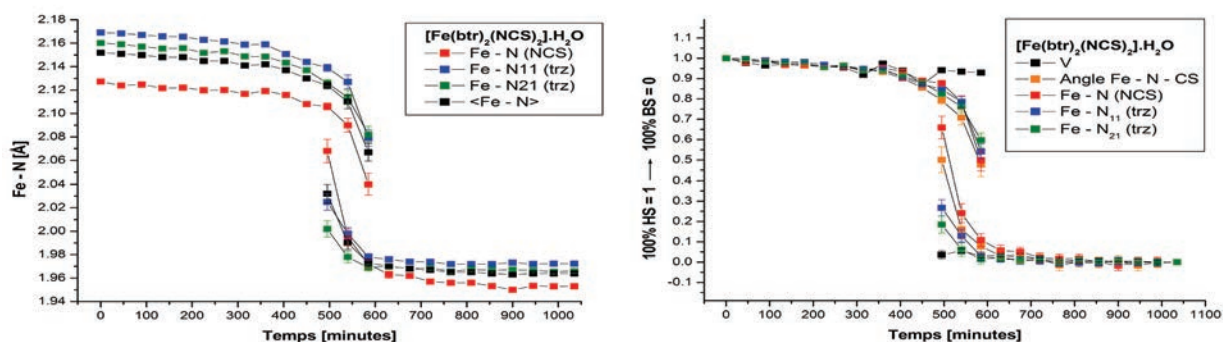


Figure III.14 Évolution des distances de liaison fer – azote et de l'angle fer – NCS pendant la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

À gauche : Distances de liaison $\text{Fe} - \text{N}_x$.

À droite : Valeurs normalisées (volume de maille, distances de liaison, angle $\text{Fe} - \text{N} - \text{CS}$).

Rappelons ici que le groupement thiocyanate est orienté suivant l'axe a de la maille cristalline et n'est pas impliqué dans la formation du réseau bidimensionnel dans le plan cristallin (b , c). Il pointe dans la direction inter-feuillet et dispose d'un degré de liberté supplémentaire, car l'atome de soufre est lié à son environnement cristallin uniquement par des forces de Van der Waals. De façon analogue, la liaison Fe-N_{11} est orientée grossièrement parallèle à l'axe c et la liaison Fe-N_{21} à l'axe b . (Figure III.15)

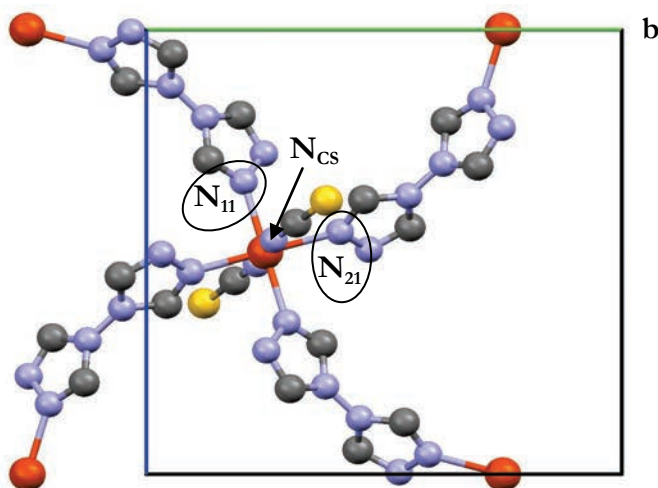


Figure III.15 Orientation des ligands triazole et NCS (thiocyanate).

Avant de conclure sur cette observation, examinons aussi l'angle entre l'atome de fer et le groupement NCS. Le changement de cet angle au sein des domaines en état HS précède légèrement le changement des distances de liaison. Ceci est visible dans le tableau III.16 et entraîne une distorsion importante de l'octaèdre FeN_6 au sein du régime de coexistence de phases. De façon similaire à la liaison $\text{Fe} - \text{N}_{\text{CS}}$, l'adaptation de l'angle $\text{Fe} - \text{N} - \text{C}_\text{S}$ est retardée dans les domaines BS, mais n'affecte pas la distorsion de l'octaèdre. Gardons à l'esprit que les erreurs expérimentales des jeux de données HS/BS sont plus élevées.

Toutefois, la singularité de l'évolution dans les domaines BS en formation de l'angle $\text{Fe} - \text{N} - \text{CS}$ et la distance de liaison $\text{Fe} - \text{N}_{\text{CS}}$ associée est cohérente. Il a été vérifié que les distances de liaison N-C et C-S sont insensibles au changement de spin ($\text{N}-\text{C}_{\text{HS}} = 1.168(2) \text{ \AA}$, $\text{N}-\text{C}_{\text{BS}} = 1.171(3) \text{ \AA}$; $\text{C}-\text{S}_{\text{HS}} = 1.163(2) \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{S}_{\text{BS}} = 1.165(2) \text{ \AA}$).

L'évolution des longueurs de liaison fer – ligand ainsi que de l'angle fer – ligand est bien en cohérence avec le changement du volume de la maille cristalline.

À $t > 630\text{s}$, les clichés de diffraction ne montrent plus de pic provenant de la phase HS et les distances de liaison fer – azote ainsi que l'angle $\text{Fe} - \text{N} - \text{C}_\text{S}$ se stabilisent autour de la valeur correspondant à l'état purement BS.

On peut donc conclure que la matrice HS est perturbée par la formation des domaines à l'état BS. La distorsion de l'octaèdre FeN_6 des sites HS est plus prononcée que celle des sites au sein des domaines BS en formation due aux états vibrationnels différents des deux états de spin.

La partie haute de la figure III.16 montre l'évolution des déplacements atomiques quadratiques moyens (MSDA, tableau III.17) des atomes d'azote durant la relaxation du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$, la partie en bas donne quant à elle les diagrammes ORTEP à différents instants de la relaxation, les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracés au niveau de probabilité 99%.

MSDA # jeu	Temps			
	[min]	Fe-N _{CS} [\AA^2]	Fe-N ₁₁ [\AA^2]	Fe-N ₂₁ [\AA^2]
HS 1	0	0.0101(8)	0.0088(7)	0.0092(7)
HS 8	315	0.0119(8)	0.0106(7)	0.0100(7)
HS 12	495	0.018(2)	0.022(2)	0.023(2)
HS 13	540	0.022(3)	0.030(3)	0.033(3)
HS 14	585	0.033(4)	0.035(4)	0.040(4)
BS 12	495	0.056(6)	0.025(4)	0.034(4)
BS 13	540	0.027(4)	0.022(3)	0.022(3)
BS 14	585	0.018(2)	0.018(2)	0.016(2)
BS 24	1035	0.008(1)	0.0073(9)	0.007(1)

Tableau III.17 Évolution des amplitudes de déplacement moindres carrés lors de la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

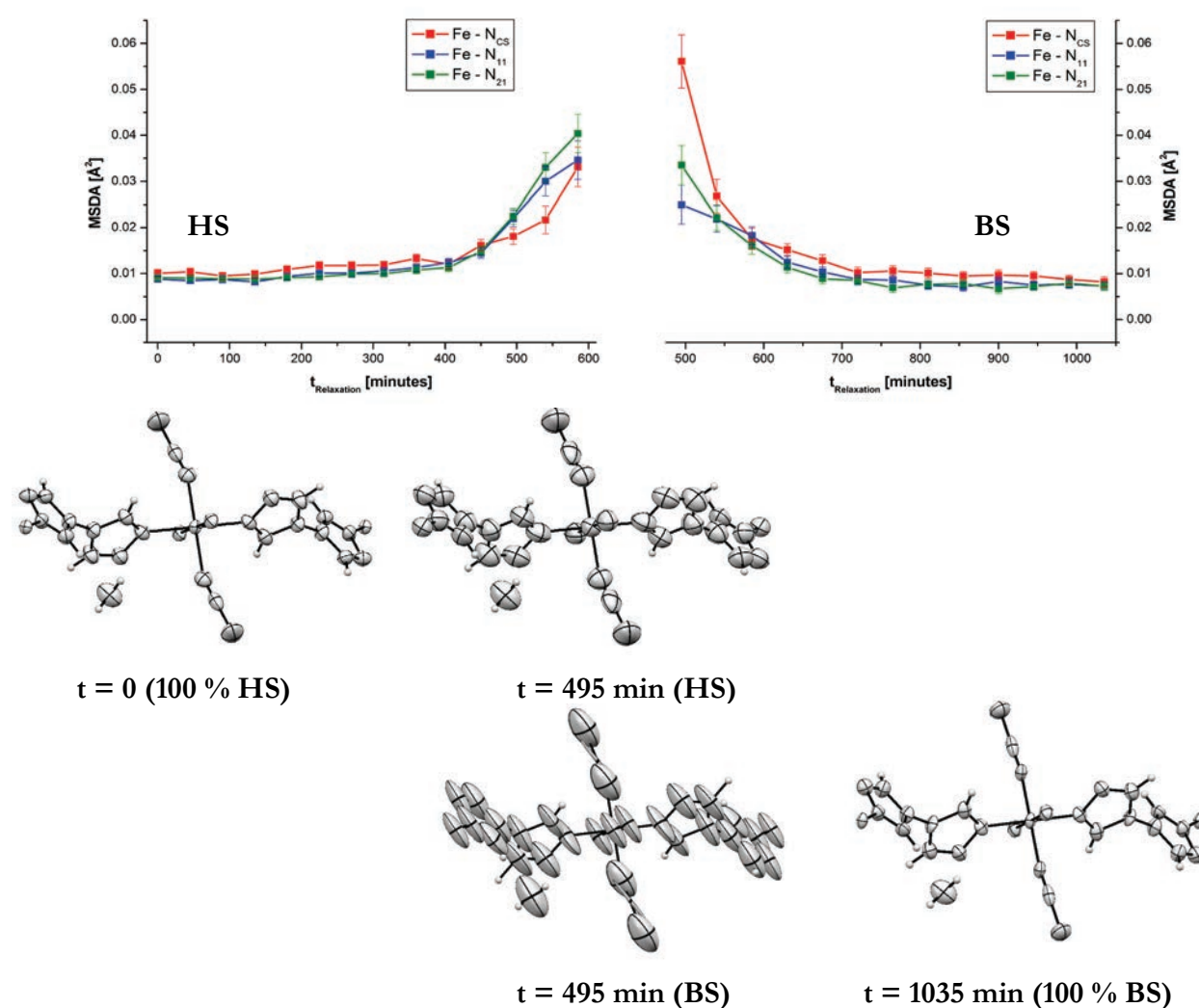


Figure III.16

En haut : Évolution des déplacements atomiques moindres carrés des atomes d'azote durant la relaxation du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$.
 En bas : Diagrammes ORTEP à différents instants de la relaxation, les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracés au niveau de probabilité 99%.

Rappelons que les ellipsoïdes d'agitation thermique tiennent compte ici à la fois de la contribution dynamique et statique au déplacement atomique correspondant et que la position atomique correspond à la position moyenne telle qu'elle résulte de l'affinement structural. La contribution de désordre statique peut dans ce cas provenir de la superposition à un instant donné de trois configurations structurales selon qu'un cation métallique soit Fe^{II} HS, Fe^{II} BS ou Zn^{II} .

On constate d'une manière générale que durant le processus de relaxation, les ellipsoïdes sont nettement plus grands que dans les états purement HS ou BS, ce qui traduit une augmentation importante des déplacements atomiques, attribuée à une augmentation importante du désordre cristallin. Dans le cas de la structure déterminée à $t = 495$ min dans l'état BS, les ellipsoïdes présentent une elongation dont l'orientation est systématique, ce qui est caractéristique d'un désordre cristallin et de la superposition de plusieurs configurations structurales. L'allongement important des ellipsoïdes se produit approximativement suivant l'axe cristallographique a , représentatif de la flexibilité de la structure suivant cette direction cristalline.

Lors du processus de relaxation, les déplacements moindres carrés des atomes d'azote le long de la liaison Fe – N montrent une augmentation systématique et très importante (jusqu'à 4 à 5 fois la valeur pour la phase HS ou BS pure), aussi bien dans la phase HS que dans la phase BS. Ceci indique une augmentation importante et systématique de la contribution du désordre à l'approche de la séparation de phase.

III.5.5 Intensité des pics de diffraction en fonction du temps

Les paramètres de maille caractérisent la déformation du réseau cristallin sous l'effet de la relaxation. L'évolution des intensités intégrées des pics de diffraction est également très informative. En pratique, ces intensités ne peuvent être obtenues automatiquement par les logiciels d'intégration usuels, spécifiquement dans le régime de séparation de phases. Les intensités ont été intégrées "manuellement" et individuellement sur les images de diffraction brutes. Cette façon de procéder permet (1) d'apprécier la qualité du pic de diffraction, (2) vérifier que le pic est enregistré intégralement sur toute la gamme de la transition et (3) n'est pas affecté par des problèmes de mesure (p. ex. anneaux de glace). Les pics répondants à ces critères sont intégrés séparément pour chaque jeu de données. Cette procédure ne permet pas d'estimer correctement le bruit de fond sur les images de diffraction et donc d'estimer correctement l'incertitude sur l'intensité intégrée. Pour cette raison, les incertitudes données dans la suite résultent d'un calcul de l'écart quadratique moyen (RMS) sur les intensités moyennées. Par exemple, l'incertitude associée à l'intensité moyenne des réflexions (h00) (avec $h = 2, 4, 6, 8, -2, -8$) correspond à l'écart quadratique moyen des intensités sur cette population de 6 réflexions. Le RMS représente alors en quelque sorte la distribution de comportement entre ces 6 réflexions.

Afin de sonder l'anisotropie de relaxation, nous avons regroupé les réflexions à partir de leurs indices de Miller et directions dans l'espace réciproque. Ainsi les réflexions de la famille (h00) ont été regroupées et nous avons moyenné l'évolution temporelle de leur intensité en fonction du temps. La

figure III.17 montre l'évolution des intensités diffractées pour les différentes familles de réflexion (h00), (0k0), (00l).

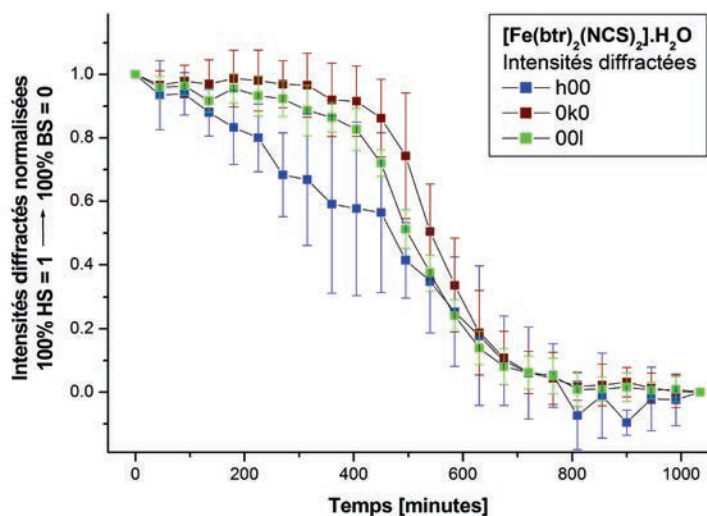


Figure III.17 Évolution des intensités diffractées normalisées par famille de réflexion (h00), (0k0), (00l) pendant la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

On peut constater une grande différence de comportement dans les trois directions principales de la maille cristalline. La similitude des familles (0k0) et (00l), qui caractérisent les directions intra-feuillet (voir figure de la structure cristalline III.2) est remarquable. Ces courbes suivent un comportement sigmoïdal avec une faible évolution durant les premiers instants de la relaxation, une accélération durant la période de séparation de phases et une évolution moindre en fin de relaxation. Par opposition, la famille de pics (h00), qui correspond à la direction inter-feuillet, suit un comportement bien différent, faiblement sigmoïdal et beaucoup plus graduel. L'intensité des réflexions (h00) évolue dès les premiers instants de la relaxation. Comme indiqué dans le paragraphe III.5.1, une modification d'intensité $I(\vec{H})$ correspond à une modification des facteurs de structure $F(\vec{H})$, qui traduisent une modifications de la structure cristalline (facteurs d'agitation thermique et/ou positions atomiques). Rappelons ici que la diminution des intensités diffractées sur la figure III.17 provient de la normalisation entre 1 et 0 : certaines intensités individuelles intégrées augmentent, d'autres diminuent. On n'observe pas de baisse systématique des intensités avant normalisation à cette étape qui proviendrait d'une perte de cohérence à grande distance, il s'agit donc bien purement d'une réorganisation structurale. Ces observations indiquent que les changements structuraux s'opèrent avec des constantes de temps différentes dans les 3 directions de l'espace, en relation avec la structure microscopique 2D de ce composé.

Le tableau III.18 indique la moyenne des intensités diffractées indiquées au cours du temps après normalisation. La figure III.18 visualise l'évolution des intensités et montre l'ajustement de l'évolution du volume de la maille élémentaire par le modèle d'Avrami.

jeu	Temps [min]	$h_{\text{HS}=1 \rightarrow \text{BS}=0}$ ($h = 2, 4, 6, 8,$ $-2, -8$)	$k_{\text{HS}=1 \rightarrow \text{BS}=0}$ ($k = 2, 4, 6, 10,$ $-2, -4, -6, -10$)	$l_{\text{HS}=1 \rightarrow \text{BS}=0}$ ($l = 2, 6, 8,$ $-2, -6, -8$)	h, k, l moyennés $\text{HS}=1 \rightarrow \text{BS}=0$
1	0	1	1	1	1
8	315	0.67(21)	0.97(10)	0.89(8)	0.84(13)
12	495	0.41(12)	0.74(20)	0.51(6)	0.56(13)
13	540	0.35(16)	0.50(15)	0.37(6)	0.41(12)
14	585	0.25(17)	0.34(15)	0.24(5)	0.28(12)
24	1035	0	0	0	0

Tableau III.18 Évolution des intensités diffractées normalisées pendant la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Les évolutions des intensités normalisées ont été ajustées suivant le modèle d'Avrami décrit au paragraphe II.3.3.2. La partie gauche de la figure III.18 montre le résultat de l'ajustement de la courbe complète à partir de $t = 0$.

L'ajustement par le modèle d'Avrami est relativement bon, on note cependant des déviations systématiques en début de relaxation. Les intensités observées sont systématiquement plus faibles que prédites par le modèle. Ceci peut résulter de deux régimes distincts, un premier régime en début de relaxation, puis un régime de nucléation – croissance décrit correctement par le modèle d'Avrami. Pour vérifier cette hypothèse, un deuxième ajustement de chaque courbe est réalisé (figure III.18 à droite) qui ne prend en compte l'évolution des intensités qu'à partir de $t = 450$ minutes. Le facteur d'accord de l'ajustement est légèrement plus bas pour les graphes sur la droite de la figure, toutefois, il est clairement visible que les données, notamment les intensités intégrées ($h00$), sont mieux reproduites avec ce deuxième ajustement. En ce qui concerne les intensités intégrées ($0k0$) et ($00l$), les variations des paramètres k et n entre les deux ajustements se trouvent dans la gamme d'erreur. Le tableau III.19 résume les paramètres des affinements de la figure III.18.

	Ajustement $0 < t < 1035$ min			Ajustement $450 \text{ min} < t < 1035$ min		
	k	τ_{transf}	n	k	τ_{transf}	n
h	$0.0020(1) \text{ min}^{-1}$	493 min	2.2(2)	$0.00190(3) \text{ min}^{-1}$	526 min	3.4(4)
k	$0.00171(1) \text{ min}^{-1}$	585 min	6.3(3)	$0.00171(1) \text{ min}^{-1}$	585 min	6.5(4)
l	$0.00182(2) \text{ min}^{-1}$	549 min	4.6(3)	$0.00183(1) \text{ min}^{-1}$	546 min	4.7(3)

Tableau III.19 Paramètres du modèle d'Avrami obtenus par ajustement de l'évolution des intensités diffractées normalisées pendant la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

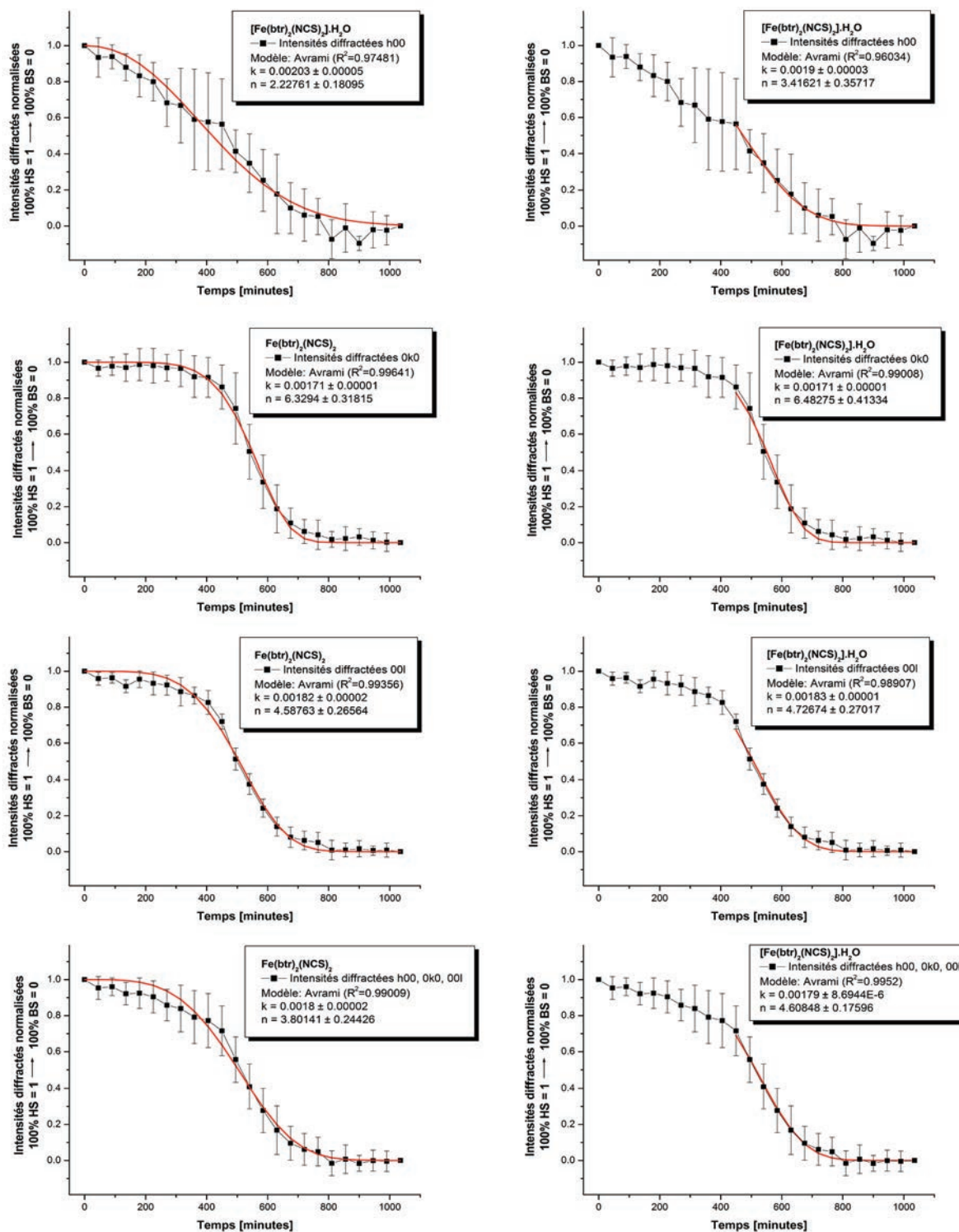


Figure III.18

Ajustement des évolutions des intensités diffractées normalisées par une courbe d'Avrami.

À gauche : Ajustement de l'évolution complète.

À droite : Ajustement restreint sur le domaine à comportement purement sigmoïdal.

Le paramètre k du modèle d'Avrami correspond au taux de transformation, inversement proportionnel au temps caractéristique τ_{transf} de la transformation considérée. Le paramètre n reflète quant à lui le mécanisme et la dimensionnalité du processus. En toute rigueur, ce modèle ne peut être

appliqué que pour interpréter des courbes de transformation $X(t)$ où X représente la fraction volumique de phase transformée. Il est particulièrement délicat ici d'interpréter directement les ajustements individuels par famille $(h00)$, $(0k0)$ et $(00l)$ en termes de mécanisme ou dimensionnalité du processus de relaxation. Ces ajustements servent plutôt comme base à la comparaison entre les différentes directions cristallines. On peut néanmoins conclure que le processus de relaxation présente un caractère sigmoïdal et donc fortement coopératif dans les trois directions cristallines. La transformation est plus graduelle suivant la direction de l'axe cristallographique a , ce qui se traduit par des paramètres k et n plus faibles. Comme les feuilletts de la structure cristalline ne sont liés entre eux que par des liaisons faibles, moins de contraintes élastiques sont présentes dans la direction inter-feuillet a . Ces résultats décrivent qualitativement et quantitativement l'anisotropie de transformation.

III.5.6 Modèle microscopique de la relaxation dans le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

La mise en relation des différents aspects de la relaxation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ décrits ci-dessus (maille cristalline, intensités des familles de pics, structure) permet de proposer un scénario microscopique et mésoscopique de la transition de spin. Trois étapes successives (figure III.19) de la transition sont distinguées et discutées.

Étape 0 : État 100% HS

Au début de la relaxation, le réseau cristallin est totalement dans l'état HS, ce qui est confirmé par les paramètres de maille et les caractéristiques de la structure, notamment de l'octaèdre de coordination. Sur les clichés de diffraction, on observe un pic unique pour chaque réflexion.

Étape 1 : Nucléation ($0 < t < 315$ minutes)

Durant l'étape de nucléation, des fluctuations locales induisent la commutation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ de petits clusters de sites Fe^{II} voisins. Certains clusters BS qui atteignent une taille critique deviennent stables et peuvent poursuivre leur transformation par une croissance associée à la commutation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ de sites Fe^{II} directement voisins. La taille de ces clusters est bien inférieure à la longueur de cohérence du faisceau de rayons X incident, ils ne donnent pas lieu à un phénomène de diffraction : on ne détecte aucun pic de Bragg supplémentaire correspondant à ces clusters BS. L'ensemble du réseau cristallin HS répond à cette commutation de petits clusters en subissant des relaxations structurales. Les paramètres de maille sont à ce moment déterminés uniquement avec les pics de diffraction du réseau cristallin HS, ils ne représentent donc que la phase HS majoritaire légèrement relaxée. Les paramètres de maille adoptent progressivement des valeurs s'éloignant des valeurs HS, et légèrement plus proches des valeurs BS. A $t = 315$ min, Les paramètres de maille a et b ont chacun changé de 6%, le paramètre c et le volume de la maille élémentaire d'environ 8%. Notons que ces pourcentages font référence à la différence $\text{HS} - \text{BS}$ et non à la valeur absolue des paramètres considérés.

Relaxation HS \rightarrow BS

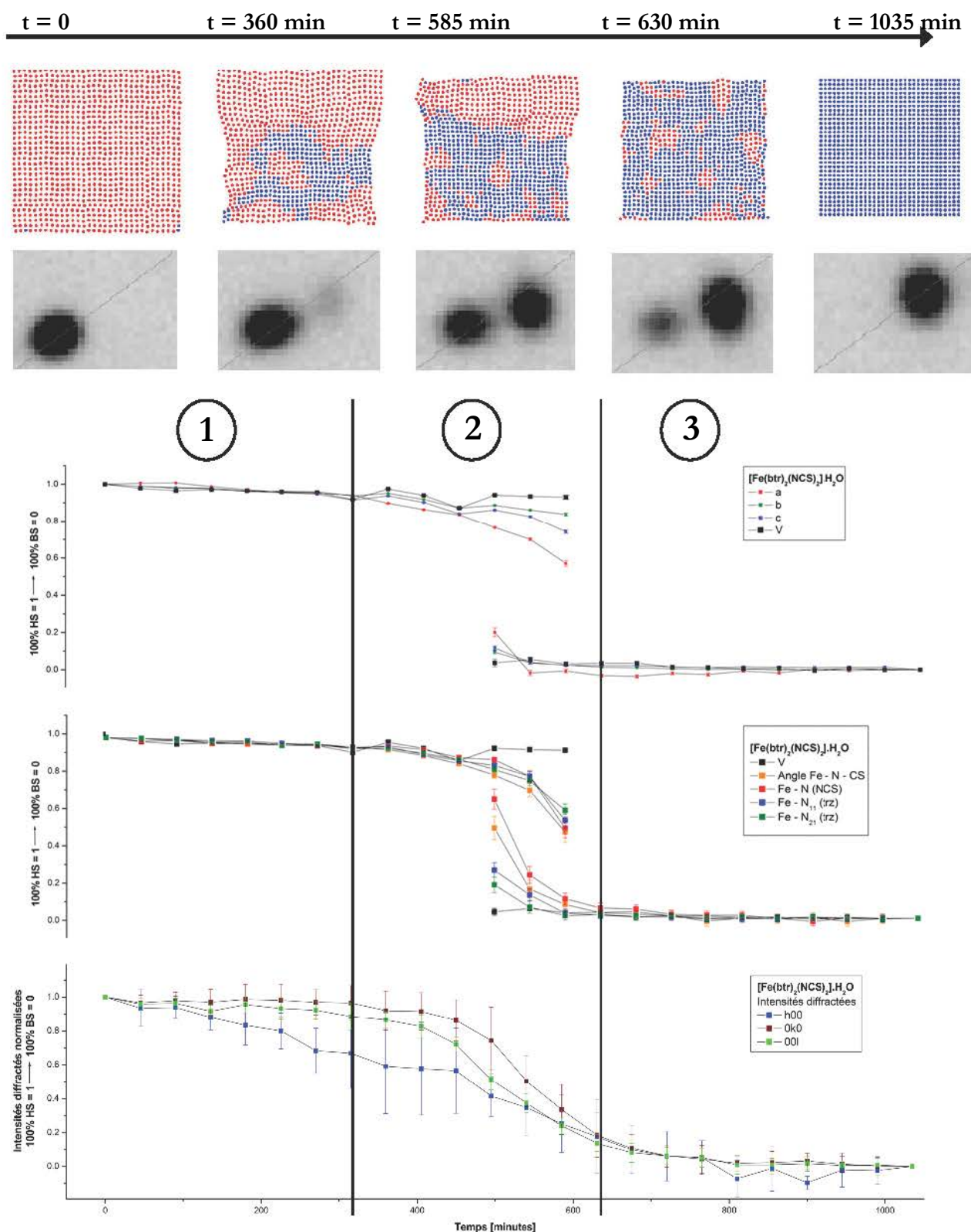


Figure III.19

Étapes successives pendant la relaxation à 40 K du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Les paramètres structuraux représentent quant à eux la moyenne spatiale des configurations structurales HS et BS au sein des clusters en formation. Les distances Fe – N présentent un raccourcissement de l'ordre de 6% qui résulte à la fois de cette moyenne sur les deux configurations structurales et de la perturbation de la structure HS par les clusters BS en formation.

Contrairement aux paramètres structuraux, les intensités intégrées normalisées montrent une forte anisotropie de comportement. Les directions (0k0) et (00l) montrent des évolutions relativement faibles par comparaison à la direction (h00), ces modifications d'intensité atteignent à $t = 315$ min 33% pour (h00), 3% pour (0k0) et 11% pour (00l). Ceci s'interprète comme une plus forte modification structurale et beaucoup plus rapide dans la direction inter-feuillet, mais qui ne s'observe pas dans l'analyse des distances Fe- N_{CS} correspondantes. Il s'agit alors d'une phase de préparation structurale à la séparation de phases ultérieure, avec une réorganisation structurale dans la direction perpendiculaire aux feuillets. Cette réorganisation n'est pas collective ou coopérative car l'évolution de l'intensité moyenne dans la direction (h00) est très graduelle sans vraiment de caractère sigmoïdal.

En résumant, on peut dire que cette étape précédant la séparation de phases montre déjà des évolutions significatives de la structure cristalline, ce sont les prémices de la transition de phase qui a lieu durant l'étape 2.

Étape 2 : Stabilisation et croissance des nucléi BS - Domaine de bistabilité (315 min < t < 630 min)

Le domaine de bistabilité avec séparation de phases s'observe sur les clichés de diffraction dès $t = 315$ min. Les pics de diffraction correspondant à la phase BS commencent à être décelables, même si le diagramme de diffraction est toujours très largement dominé par les pics de la phase métastable HS : entre $t = 315$ min et $t = 495$ min, ces pics BS sont toujours relativement faibles. La qualité des données brutes est amoindrie de $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.028$ à $t = 0$ à $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.040$ à $t = 450$ minutes, alors que 98% des pics sont à ce moment indexables avec les paramètres de maille HS. L'évolution des différents paramètres de maille est à ce moment du processus de relaxation homogène, ainsi que celle des caractéristiques structurales. Durant cette première période, la taille de certains clusters BS en croissance atteint un ordre de grandeur similaire à celui de la longueur de cohérence du faisceau de rayons X incident. La longueur de cohérence d'une expérience de diffraction à la longueur d'onde du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) se situe à quelques centaines de nanomètres. C'est-à-dire, les nucléi ont à ce moment de la relaxation dépassé la taille critique et donnent lieu à un phénomène cohérent de diffraction.

Les paramètres de maille de la phase HS toujours majoritaire continuent l'évolution progressive constatée durant l'étape 1. Les pics de diffraction correspondant aux domaines BS en formation sont pour l'instant trop faibles pour déterminer avec précision les paramètres de la maille BS correspondante. Entre $t = 315$ min et $t = 495$ min, les domaines BS continuent leur croissance, il y a propagation des parois de domaines BS au détriment de la phase HS. A partir de $t = 495$ min, les domaines BS ont atteint une fraction volumique assez importante dans le monocristal sondé, les pics

de diffraction BS sont clairement détectables et permettent de déterminer les paramètres de maille correspondant. Entre $t = 495$ min et $t = 585$ min, les paramètres de maille b et c de la phase BS présentent une diminution de l'ordre de 7% et 9%, alors que le paramètre a augmente de 20%. Les valeurs des paramètres de maille à $t = 585$ sont très proches de celles constatées pour la phase purement BS. Durant le même temps, les paramètres de maille de la phase HS subissent des modifications très importantes. Le paramètre a par exemple a diminué de l'ordre de 43% depuis le début de la relaxation, alors que b et c ont diminué de 16% et 18% respectivement. On peut donc en conclure que les domaines et clusters toujours dans l'état HS et en cours de disparition durant la séparation de phases perturbent relativement faiblement le réseau cristallin BS par comparaison avec la perturbation engendrée par les clusters et domaines BS sur le réseau cristallin HS.

Les paramètres de structure, tels que les distances fer – azote, montrent des évolutions importantes durant la séparation de phases. Il est cependant très délicat d'interpréter ces évolutions de manière quantitative car ces paramètres représentent à la fois la moyenne spatiale entre les configurations structurales HS et BS qui coexistent dans le cristal et les réelles perturbations des structures HS et BS. Il est difficile ici de séparer les deux contributions.

Le suivi des intensités des pics de diffraction prend le doublement des pics en compte, car l'intensité intégrée est sommée sur les deux pics. Une distinction entre les deux pics à l'étape de l'intégration à la main n'est pas toujours possible et les résultats par conséquent pas suffisamment fiables pour renseigner sur les deux phases à part. L'addition des deux intensités moyenne donc les deux facteurs de structure de la phase HS et BS.

L'évolution des intensités intégrées pendant le processus de relaxation devance clairement les changements de la structure affinée. Notamment la direction inter-feuillet a (pics (h00)) (changement cumulé de 44% à $t = 450$ min) est affectée. Les différentes réflexions (h00) montrent donc un comportement différent par rapport à l'évolution des familles de réflexions (0k0) et (00l) qui sont plus homogènes. Ici se voit l'incohérence structurale à longue distance suivant la direction cristalline a : son évolution avancée est accompagnée d'une grande déviation. L'erreur RMS des intensités intégrées est aussi plus prononcée pour le sous-groupe (h00) que pour les ensembles (0k0) et (00l), ce qui confirme le désordre suivant cet axe cristallin. À $t = 630$ min, les évolutions des intensités suivant les 3 familles de pics sont très similaires; elles sont en moyenne à 17% de la valeur finale correspondant à la phase BS pure. On peut dire que la réorganisation structurale est déjà aux trois quarts accomplie.

Étape 3 : Transformation finale ($t > 630$ min)

Pour des temps supérieurs à 630 minutes, le réseau se trouve totalement dans l'état BS avec les paramètres de maille et les caractéristiques structurales correspondant à ce type de réseau. Cependant, l'évolution des intensités s'est parallélisée et se trouve à 10% de leur valeur finale à $t = 675$ minutes. Le facteur de structure dépend des positions atomiques ; sa variation est associée à un

changement de ces positions, ce qui montre l'arrangement de la microstructure cristalline envers l'état BS final.

Conclusion

Étant donnée la structure en feuillet de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, les résultats thermo- et photocrystallographiques publiés par Pillet [III.1,2] et al. laissaient apparaître deux scénarii possibles de transformation : (1) Croissance rapide des domaines dans les feuillets définis par les axes cristallins b et c , suivi par croissance lente 1D suivant l'axe cristallographique a ou (2) Croissance lente 2D dans le plan des feuillets. Les observations faites ici permettent d'envisager le problème d'une manière différente. Nous concluons plutôt que la transformation s'opère tout d'abord dans la direction perpendiculaire aux feuillets, de manière lente et très peu coopérative. Il y a une réorganisation structurale entre les feuillets qui précède la séparation de phases proprement dite qui a lieu elle de manière forcément coopérative et dans le plan des feuillets.

Il semblerait par ailleurs que le réseau HS soit beaucoup plus flexible que le réseau BS, et participe donc activement à l'accommodation de la différence de paramètre de maille HS-BS. Ceci est en parfait accord avec le caractère covalent plus marqué des liaisons Fe – N dans l'état BS qui renforce ces liaisons. V. Legrand et al. ont montré lors de leur analyse photocrystallographique de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ que le changement d'état de spin BS \rightarrow HS s'accompagne d'une augmentation des amplitudes de déplacement atomique (agitation thermique) lié à une diminution des fréquences de vibration Fe – N. Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, cela correspond à un puits de potentiel plus large dans l'état HS et corrélativement à une plus grande flexibilité du réseau cristallin HS. Il n'est donc pas surprenant de constater que ce soit principalement l'état HS qui accommode la relaxation structurale lors de la transition de spin.

III.6 Influence de la dilution sur le comportement de relaxation

III.6.1 Méthode d'analyse cristallographique de la relaxation HS \rightarrow BS à 40 K dans les composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Nous avons vu dans le paragraphe III.5 que la relaxation HS \rightarrow BS à 40 K dans le composé pur $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ était lente, ce qui nous a permis d'enregistrer l'évolution du diagramme de diffraction complet en fonction du temps. Pour les composés dilués, nous avons suivi une procédure de collecte de données de diffraction similaire à celle employée pour le composé pur. Cependant, comme nous le verrons ici, la relaxation est beaucoup plus rapide pour les systèmes dilués. Afin de maintenir une bonne résolution temporelle, nous nous sommes donc restreints à enregistrer l'évolution d'une zone limitée de l'espace réciproque en fonction du temps. Ces données ne permettent plus d'étudier l'évolution de la structure cristalline en fonction du temps, mais seulement l'évolution de la maille cristalline et des intensités diffractées pour certains pics de Bragg seulement, pas forcément dans les directions $(h00)$, $(0k0)$ et $(00l)$. Le profil d'une réflexion en accord avec l'évolution moyennée des pics de diffraction est ajusté par une forme gaussienne afin de conclure sur la distribution des paramètres de maille à différents moments de la relaxation. Toutes les mesures ont

été effectuées à 40 K afin de s'affranchir de l'influence de la température dans l'analyse comparative des résultats.

Le régime de séparation de phases était nettement visible sur les clichés de diffraction du matériau pur $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Son apparence fortement prononcée en milieu de relaxation permettait de distinguer deux sous-jeux indépendants de données attribués uniquement à un des deux états de spin. Les résultats présentés dans le chapitre III.5 laissent conclure sur un processus extrêmement abrupt.

III.6.2 $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

La figure III.20 montre le même cliché de diffraction en début, au milieu et à la fin de la relaxation du composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

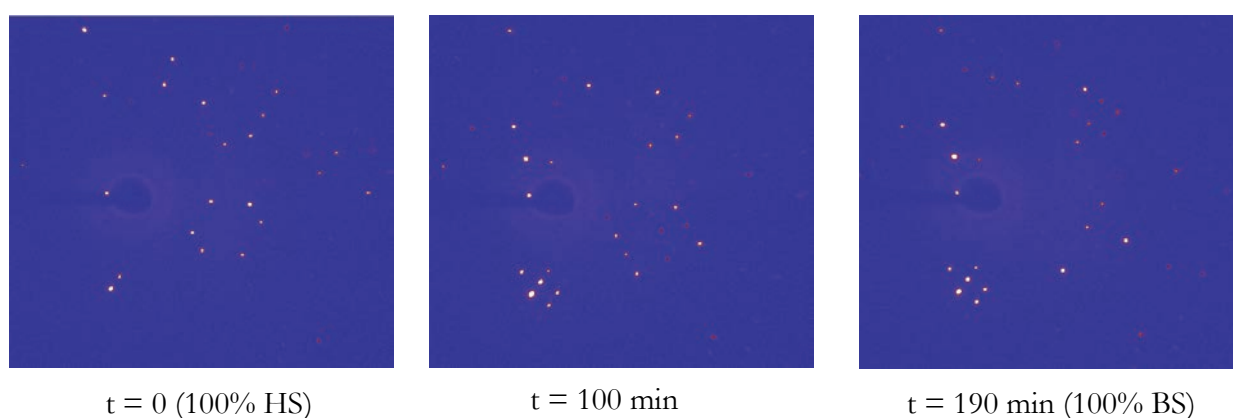


Figure III.19 Cliché de diffraction à $t = 0$, 100 et 190 minutes de la relaxation du composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 40 K. Aucun dédoublement des pics correspondant à une séparation des phases n'est observé.

On constate sur cet exemple qu'aucun dédoublement qui indiquerait une coexistence de phases HS et BS en milieu de relaxation n'est visible. Le changement des positions des pics met la conversion du réseau cristallin en évidence.

Le profil ajusté par une courbe gaussienne d'un pic représentatif à ces trois moments de la relaxation est tracé dans la figure III.21. Nous avons sélectionné cette réflexion à grand angle (6 -2 -2) car elle implique les trois indices de Miller et l'évolution de son intensité correspond bien au comportement moyen relevé pour l'ensemble des pics considérés (cf. figure III.22). Un pic unique est observé, ce qui indique bien l'absence de séparation de phases. La largeur du profil gaussien du pic est de $w = 2.6(2)$ pixels CCD à $t = 0$ et se trouve fortement élargie en milieu de relaxation ($w = 4.4(2)$). À la fin de la relaxation, cette valeur est de nouveau diminuée à $w = 3.2(1)$. L'augmentation de cette grandeur entre $t = 0$ et la fin de la conversion laisse conclure sur une distribution élargie des paramètres de la maille élémentaire, provenant des différents rayons ioniques de $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ et de Zn^{II} . L'élargissement maximum à $t = 100$ minutes représente la présence de trois espèces de sites ($\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS,HS}}$, Zn^{II}) et caractérise les distorsions du réseau cristallin associées.

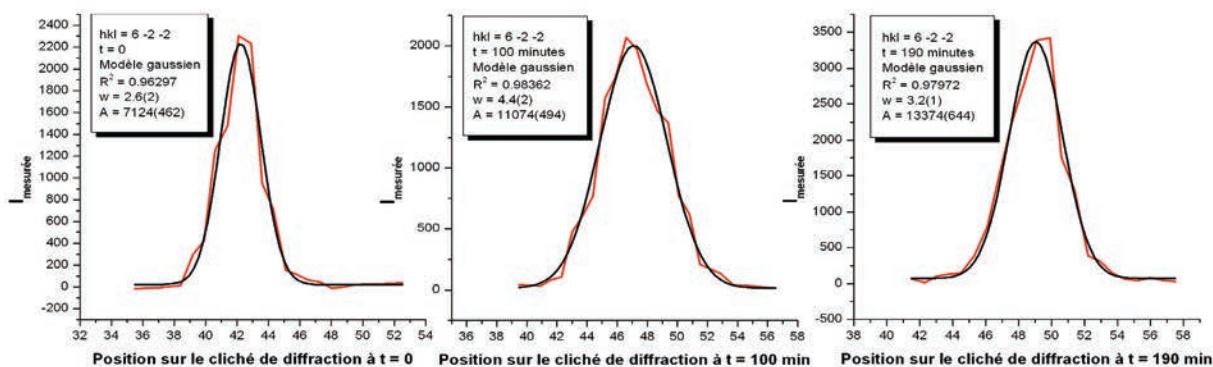


Figure III.20 Ajustement du profil de la réflexion (6 -2 -2) par une courbe gaussienne à $t = 0$, 100 et 190 minutes de la relaxation du composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 40 K. La largeur du profil renseigne sur la distribution des paramètres de maille au sein du réseau cristallin.

La figure III.22 résume le changement des paramètres de la maille élémentaire, des intensités diffractées normalisées, et montre un ajustement des données par le modèle d'Avrami.

Examinons d'abord l'évolution des valeurs des paramètres de maille. Comparé au cas du composé non dilué $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ discuté précédemment, on observe des changements plus importants des paramètres à l'état HS. Cette observation peut être quantifiée en traçant les paramètres de maille normalisés. Leur superposition montre une évolution très similaire de ceux-ci. La différence frappante (Figure III.13) constatée pour le composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ a disparu. L'évolution du paramètre de maille a montre pour $x = 0.8$ un comportement coopératif, concomitant avec le changement des axes b et c . Uniquement l'évolution de l'angle β diffère sensiblement des changements globaux. On pourrait supposer que β joue dans ce cristal un rôle tampon pour accommoder la distorsion.

Pour $90 < t < 100$ minutes, le volume de la maille change de 70% de sa valeur initiale à 41%. À $t = 110$ minutes, les paramètres de maille indiquent que le régime BS est entièrement établi. Pour $110 < t < 190$ minutes, les valeurs fluctuent autour de leur position finale.

En comparant le volume de maille avec l'intensité des pics, on observe que leur évolution se superpose bien avec celle du volume de la maille cristalline. 25 pics entièrement enregistrés ont été suivis pour étudier le changement des intensités diffractées. L'erreur associée est cependant élevée, indiquant que le comportement est singulier pour chaque pic.

Un ajustement de l'évolution des intensités diffractées et du volume de maille par une courbe sigmoïdale (modèle d'Avrami) procure des résultats satisfaisants. Néanmoins, la période d'incubation différente d'un régime purement sigmoïdal est toujours visible au niveau du changement de volume de maille. Les temps caractéristiques de transformation τ_{transf} du modèle d'Avrami s'élèvent à environ $\tau_{\text{transf}} = 1/k = 100$ minutes pour l'évolution des intensités diffractées ainsi que pour l'évolution du volume de la maille cristalline. Le paramètre n , reflétant le caractère plus ou moins graduel du processus de relaxation, est différent dans les deux cas ($n_I = 4.8(6)$, $n_V = 7.4(8)$), et met en évidence

III. Dynamique de photo-commutation et de relaxation dans les systèmes $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

une conversion assez abrupte. La différence entre ces deux valeurs illustre bien le changement abrupt de la maille, qui est accompagné d'une adaptation plus graduelle des positions atomiques qui, à travers le facteur de structure, déterminent l'intensité diffractée.

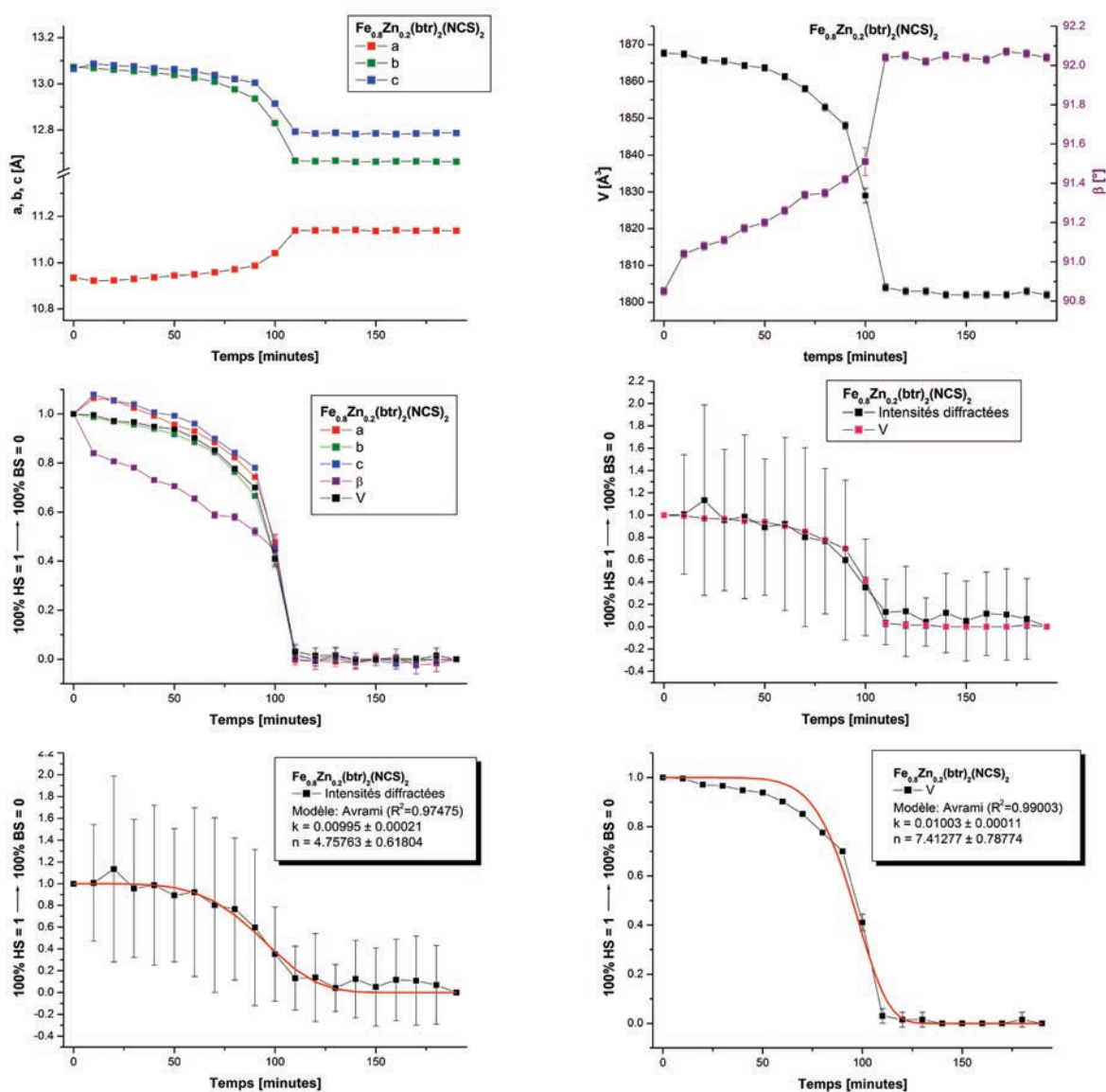


Figure III.21 Relaxation du composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 40 K : changement des paramètres de la maille élémentaire, des intensités diffractées normalisées et ajustement des données par le modèle d'Avrami.

En conclusion, on observe une distorsion importante du réseau cristallin de plus de 50% avant un basculement rapide vers des valeurs finales de l'état BS. Uniquement les intensités fluctuent encore légèrement ce qui caractérise la régularisation structurale au sein du cristal.

Cette analyse indique qu'un taux de dilution de $x = 0.8$ supprime la période de coexistence de phases HS et BS au cours de la relaxation, mais n'affecte pas la rigidité du réseau BS qui a été déjà constatée pendant l'analyse de la relaxation dans le composé pur ($x = 1$).

III.6.3 $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

La figure III.23 montre le même cliché de diffraction en début ($t = 0$), au milieu ($t = 150$ min) et à la fin ($t = 290$ min) de la relaxation. On constate à travers cet exemple, comme pour le composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, que le régime de coexistence de phases a disparu. La conversion du réseau cristallin se montre à travers le changement des positions des réflexions.

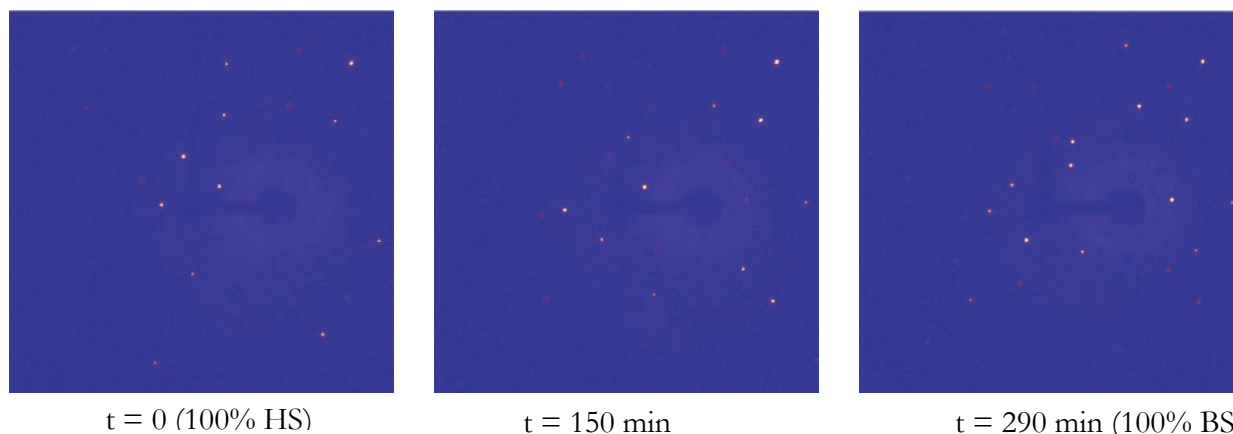


Figure III.22 Cliché de diffraction à $t = 0$, 150 et 290 minutes de la relaxation du composé $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 40 K. Aucun dédoublement des pics correspondant à une séparation de phases n'est observé.

Dans la figure III.24, le profil gaussien du pic représentatif $(hkl) = (262)$ est tracé à ces trois moments de la relaxation. L'observation d'un pic unique pour cette réflexion confirme l'absence de dédoublement des pics de Bragg. La largeur du profil gaussien du pic a cependant évoluée. La valeur initiale de $w_{x=0.7,t=0} = 3.0(1)$ augmente au cours de la relaxation. À $t = 150$ minutes, le profil gaussien du pic (262) a la même largeur qu'à la fin de la transition. On peut donc conclure que la distorsion du réseau associée à la présence des espèces $x \cdot \gamma(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}})$, $x \cdot (1-\gamma)(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}})$ et $(1-x)\text{Zn}^{\text{II}}$ équivaut la distribution en fin de relaxation où uniquement des sites $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ et Zn^{II} sont présents.

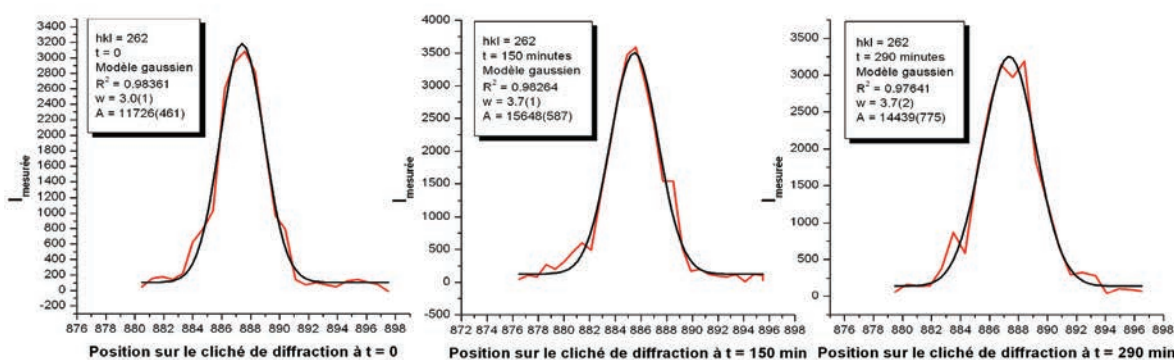


Figure III.23 Ajustement du profil de la réflexion $(2\ 6\ 2)$ par une courbe gaussienne à $t = 0$, 150 et 290 minutes de la relaxation du composé $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 40 K. La largeur du profil renseigne sur la distribution des paramètres de maille au sein du réseau cristallin.

La figure III.25 résume le changement des paramètres de la maille élémentaire, des intensités diffractées normalisées et montre un ajustement des données par le modèle d'Avrami.

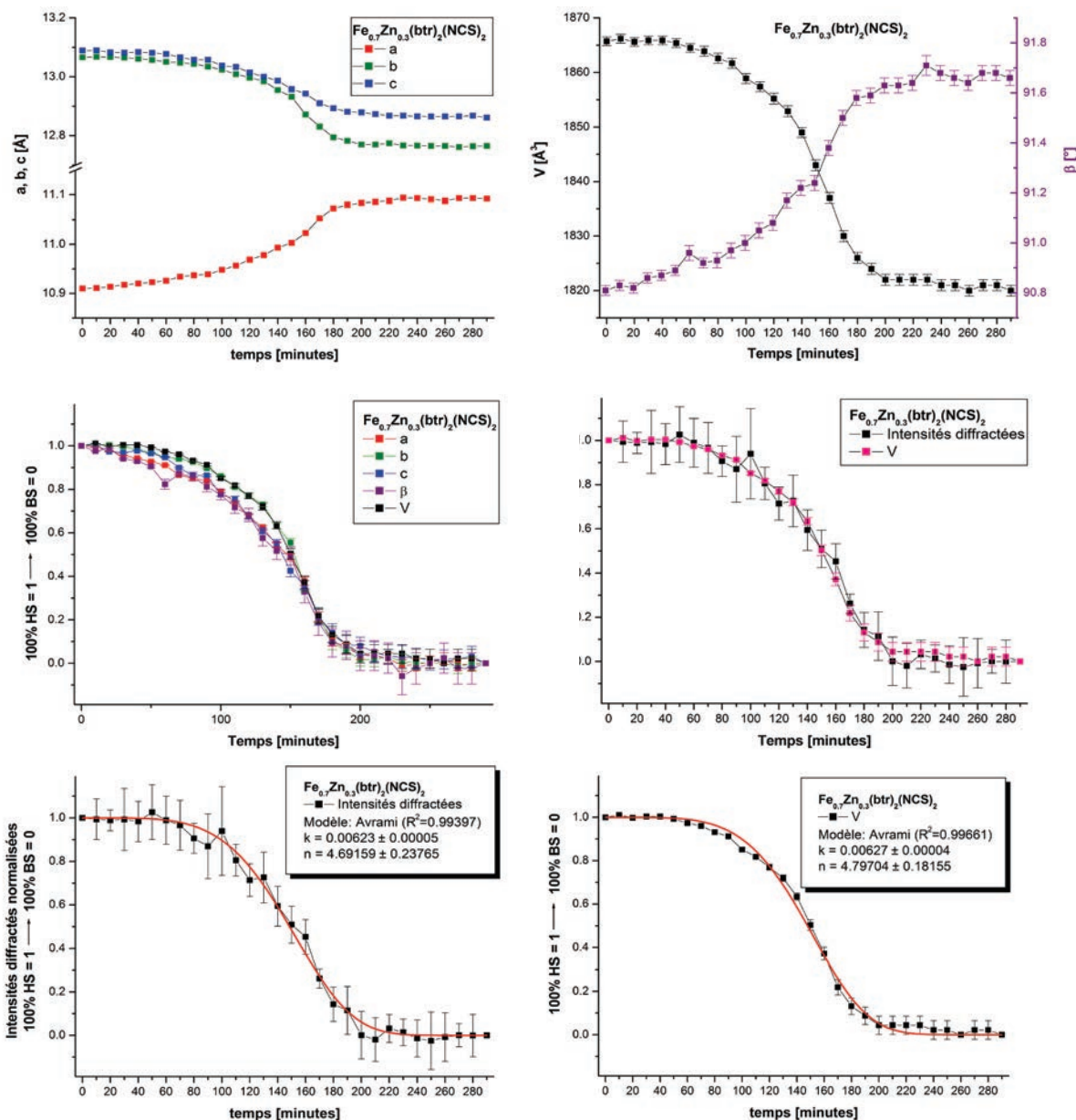


Figure III.24 Relaxation du composé $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 40 K : changement des paramètres de la maille élémentaire, des intensités diffractées normalisées et montre un ajustement des données par le modèle d'Avrami.

Cette figure montre qu'à 30% de dilution au zinc, la transition est toujours sigmoïdale. Aucun saut des paramètres n'est observé au cours de la relaxation. La matrice au zinc force une légère adaptation de la maille BS avant l'occupation de son état final.

Les variations de la maille se montrent isotropes. Aucune explication rationnelle ne peut être proposée pour l'évolution légèrement retardée de l'axe b et du volume de la maille. Nous supposons que cette déviation provient du caractère singulier de l'échantillon monocristallin. On peut considérer que l'évolution de tous les paramètres est maintenant globalement superposable.

Ce monocristal de $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ désigne l'unique exemple parmi les composés analysés pour lequel les paramètres du modèle d'Avrami provenant du fit sur les intensités équivalent ceux de l'ajustement du volume de la maille élémentaire. Le temps caractéristique de transformation τ_{transf} du modèle d'Avrami est dans les deux cas de $\tau_{\text{transf}} = 1/k = 161$ minutes, l'exposant d'Avrami d'environ $n = 4.7(2)$. Le temps caractéristique de transformation est intermédiaire entre ceux déterminés pour $x = 0.8$ et $x = 0.3$ (cf. III.6.4)

III.6.4 $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

On peut préempter que les tendances constatées pour les composés dilués analysés précédemment se voient confirmées pour ce dernier composé dilué au zinc à $x = 0.3$.

La figure III.26 montre le même cliché de diffraction à différents moments de la mesure et indique le profil moyen tridimensionnel des pics de diffraction en début, au milieu et à la fin de la relaxation. Aucun dédoublement indiquant une coexistence de phases HS et BS en milieu de relaxation n'est détectable. Le changement des positions des pics est toujours visible, mais beaucoup moins prononcé pour ce composé, car les sites occupés par les ions de zinc atténuent le changement global de la structure cristalline.

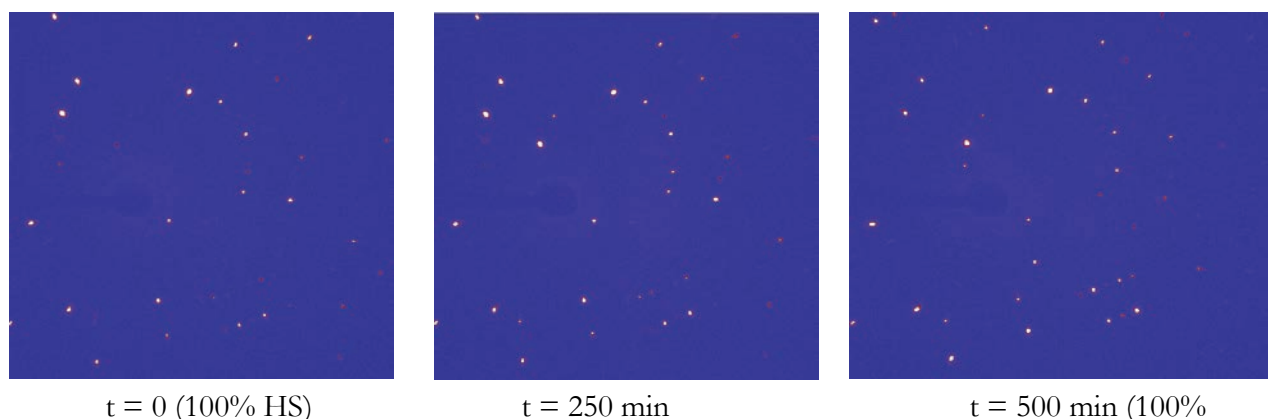


Figure III.25 Cliché de diffraction à $t = 0, 250$ et 500 minutes de la relaxation du composé $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 40 K. Aucune tendance à la séparation de phase n'est observée.

Le profil gaussien du pic représentatif $(hkl) = (481)$ à ces trois moments de la relaxation est tracé dans la figure III.27. Un pic unique avec une largeur constamment croissante est observé.

Ceci confirme tout d'abord l'absence de séparation de phases lors de la relaxation dans le composé $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Le profil du pic montre une largeur de $w = 3.6(2)$ pixels CCD à $t = 0$. Au cours de la relaxation, w croît constamment ($w = 4.0(2)$ à $t = 250$ min) et atteint une valeur maximale ($w = 4.1(3)$ à $t = 500$ min) à la fin de la conversion. Comme pour les cas discutés auparavant, nous associons l'augmentation de la largeur du profil aux différents rayons ioniques des sites $\text{Fe}_{\text{BS,HS}}^{\text{II}}$ et Zn^{II} . Le fort taux de dilution distord le réseau cristallin de plus en plus afin de parvenir à une distribution des paramètres de maille élargie à $t = 500$ minutes.

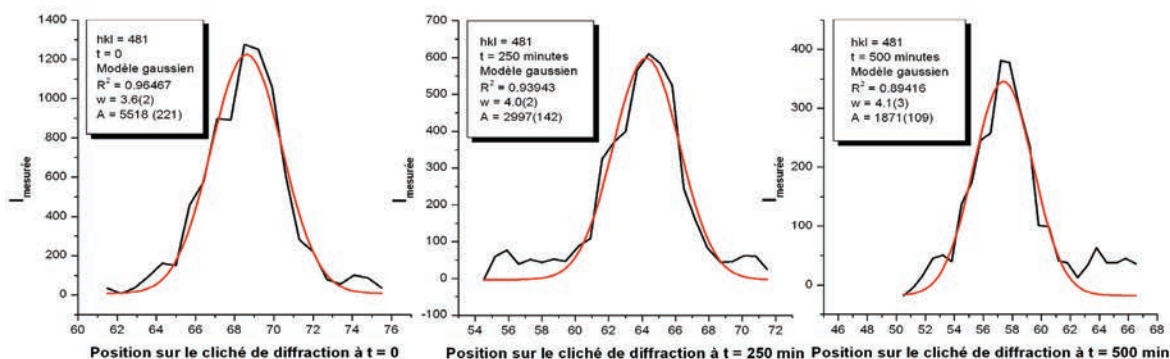


Figure III.26 Ajustement du profil de la réflexion $(hkl) = (481)$ par une courbe gaussienne à $t = 0, 250$ et 500 minutes de la relaxation du composé $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 40 K. La largeur du profil renseigne sur la distribution des paramètres de maille au sein du réseau cristallin.

La figure III.28 résume l'évolution du changement des paramètres de la maille élémentaire, des intensités diffractées normalisées et montre un ajustement des données par le modèle d'Avrami. Le saut dans l'évolution des paramètres entre $290 < t < 300$ minutes provient d'un artefact de l'expérience (enchaînement des deux mesures successives avec un temps d'arrêt d'environ 10 minutes). Pour ce taux de dopage élevé, un caractère exponentiel de la transition serait attendu. Le fait contraire à l'échelle du réseau cristallin est prouvé par la mesure.

L'évolution des valeurs normalisées des paramètres de maille se montre toujours sigmoïdale, mais cependant très graduelle. Une adaptation des réseaux HS ainsi que BS est observée. Il est raisonnable de supposer que les sites de zinc accompagnent en termes de distorsion la conversion des ions de fer vers l'état BS. La superposition des paramètres de maille normalisés montre un comportement isotrope de la maille élémentaire dans les trois directions cristallines. À $t = 250$ minutes, le volume de la maille normalisée est de 52% de sa valeur initiale. Les paramètres a , b , c et β se trouvent à $50 \pm 4\%$ ce qui correspond en moyenne à 2% de déviation pour les axes a , b et c . On peut donc parler d'un comportement parfaitement équivalent selon ces trois axes.

En comparant le volume de maille avec l'intensité normalisée diffractée, on observe que l'évolution des facteurs de structure précède l'adaptation des paramètres de la maille élémentaire. 15 pics entièrement enregistrés ont été suivis pour étudier le changement des intensités diffractées qui donnent suite à des statistiques satisfaisantes avec environ 15% d'écart moyen. Cette valeur est nettement plus faible par rapport aux autres composés caractérisés. Ceci s'explique de façon logique à partir du taux de dilution élevé : dans le composé $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, la majorité des sites métalliques ne subit pas le changement de l'état de spin, les positions atomiques moyennes évoluent peu et le facteur de structure montre ainsi plus de cohérence.

III. Dynamique de photo-commutation et de relaxation dans les systèmes $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

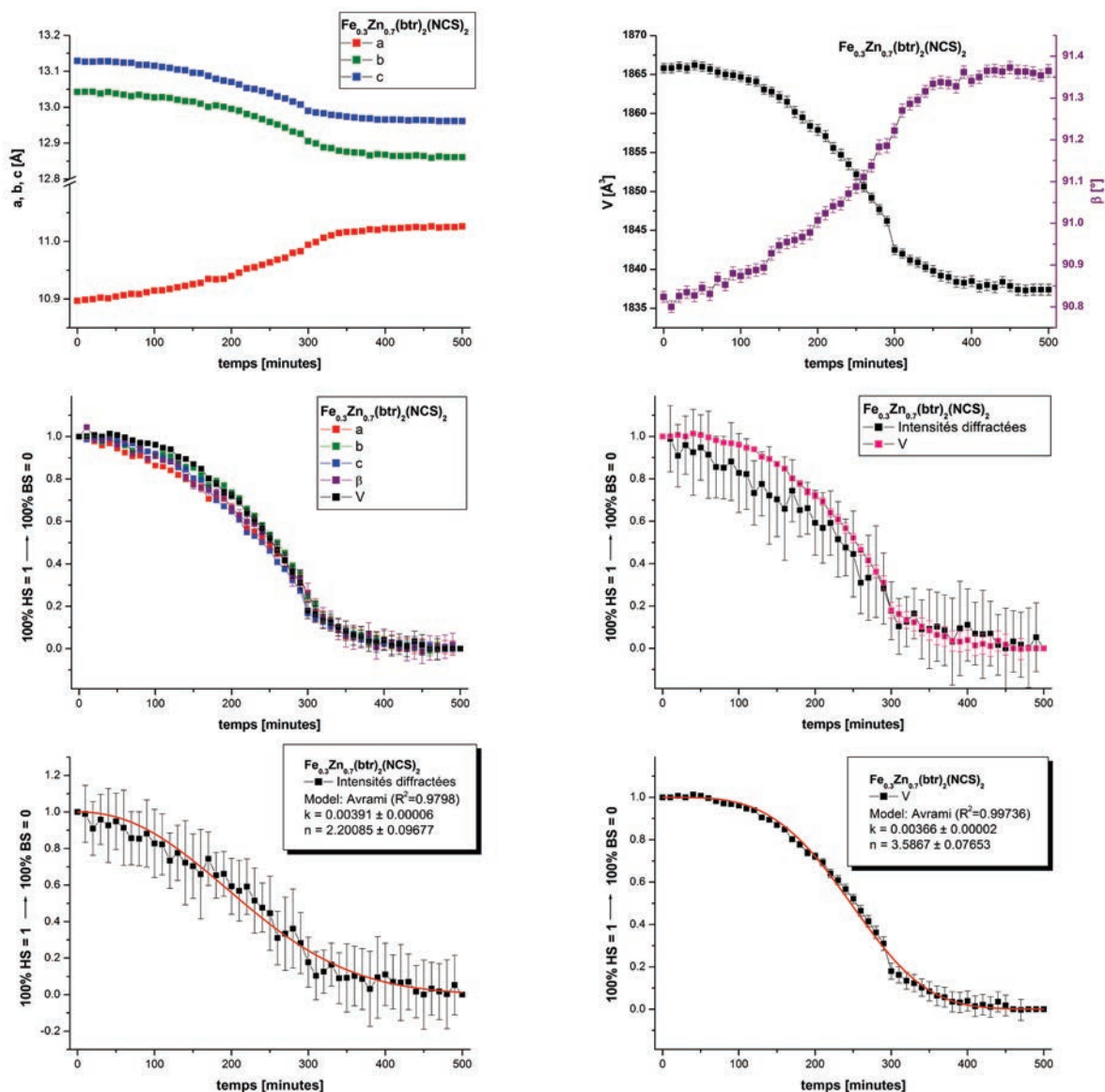


Figure III.27 Relaxation du composé $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 40 K : changement des paramètres de la maille élémentaire, des intensités diffractées normalisées et montre un ajustement des données par le modèle d'Avrami.

L'analyse du fit d'Avrami sur la courbe des intensités diffractées normalisées montre un exposant d'Avrami de $n_I = 2.2(1)$ ce qui confirme la préservation du caractère sigmoïdal de la transition. L'évolution du volume de maille se montre légèrement plus abrupte avec un exposant de $n_V = 3.6(1)$. Les temps caractéristiques de transformation s'équivalent grossièrement avec $\tau_I = 256$ minutes et $\tau_V = 273$ minutes. La relaxation est donc, par rapport p. ex. au composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ralentie par un facteur 2.7. L'ajustement des courbes par le modèle d'Avrami montre aussi l'absence d'étape de nucléation qui précède la conversion dans un matériau coopératif. En résumé, on peut conclure qu'à ce taux de dilution, la relaxation est devenue parfaitement graduelle sans néanmoins adapter un caractère monoexponentiel.

III.6.5 Conclusion

Le processus de relaxation dans le composé pur $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été marqué par la coexistence de phases et l'évolution anisotrope de la structure cristalline. Une longue période de fluctuation - nucléation a été observée en début de mesure à travers un changement des caractéristiques structurales de la phase HS. L'apparition de réflexions attribuées à la phase BS et leur augmentation en intensité au cours du temps a indiqué la conversion progressive du cristal vers l'état BS final.

La dilution au zinc induit une variation du caractère de la transition. Ceci est nettement visible à travers le changement des paramètres de maille pendant la relaxation. Le changement abrupt des paramètres de la structure cristalline dans le composé pur laisse place à une transition graduelle en absence de coexistence de phases. Le même phénomène se détecte en forme de tendance dans le suivi de l'intensité des pics. Même si le phénomène de séparation de phases est perdu, la transition possède toujours un caractère coopératif du point de vue du réseau cristallin. Ceci est confirmé par la présence ubiquitaire d'une forme sigmoïdale des courbes, sans détection d'une évolution mono-exponentielle. Le tableau III.20 résume les paramètres du modèle d'Avrami obtenus à travers les différents ajustements. Le caractère plus graduel de la relaxation dans les composés dilués est traduit par une diminution de l'exposant d'Avrami n (tableau III.20).

	k (V)	τ (V)	n (V)	k (hkl)	τ (hkl)	n (hkl)
$\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	$0.00175(1) \text{ min}^{-1}$	571 min	48.6(9.6)	$0.00180(2) \text{ min}^{-1}$	556 min	3.8(2)
$\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	$0.0100(1) \text{ min}^{-1}$	100 min	7.4(8)	$0.0100(2) \text{ min}^{-1}$	101 min	4.8(6)
$\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	$0.00627(4) \text{ min}^{-1}$	159 min	4.8(2)	$0.00623(5) \text{ min}^{-1}$	161 min	4.7(2)
$\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	$0.00366(2) \text{ min}^{-1}$	273 min	3.6(1)	$0.00391(6) \text{ min}^{-1}$	256 min	2.2(1)

Tableau III.20 Paramètres du modèle d'Avrami obtenus par ajustement des évolutions des intensités diffractées et du volume de la maille élémentaire.

La relaxation du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été trouvée être très lente. La valeur τ élevée dans le cristal de $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ en témoigne. Ceci doit être attribué à un régime de nucléation fortement rallongé. Les germes de la phase BS sont soumis longtemps aux fluctuations thermiques avant de pouvoir se stabiliser en atteignant la taille critique. Dans les composés dilués au zinc, la relaxation est retardée à cause de l'inclusion des ions de zinc dont le rayon ionique est proche de celui du fer en état HS. En conséquence, le temps caractéristique de transformation τ croît avec le pourcentage de zinc incorporé (cf. tableau III.20). Cet effet de la pression chimique interne exercée dans les composés dilués est bien visible sur les graphes tracés en temps absolu (Figure III.29) ainsi que sur les paramètres obtenus par l'ajustement des courbes par le modèle d'Avrami.

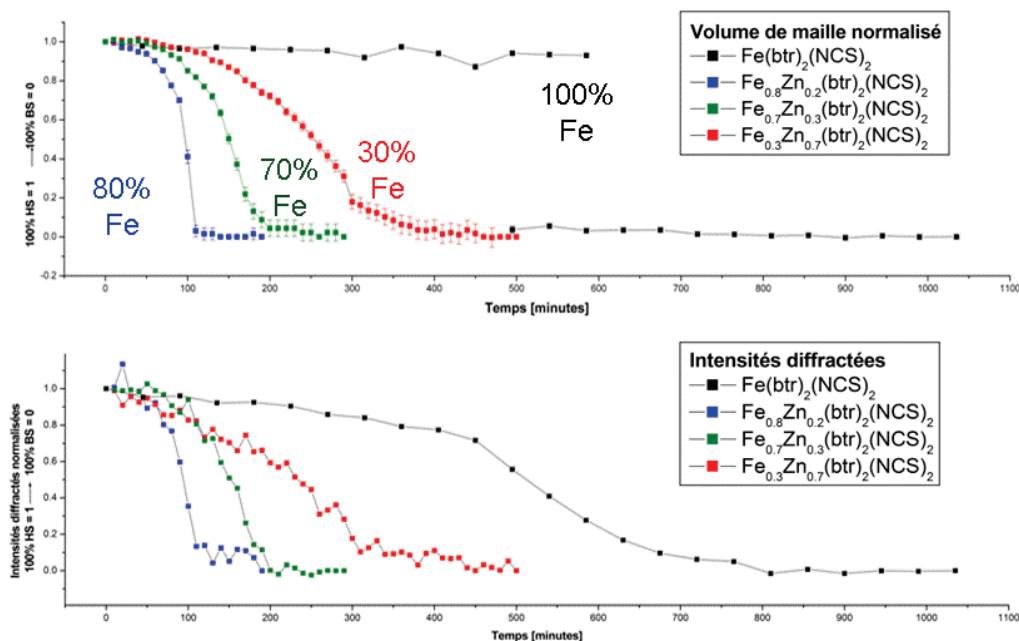


Figure III.28 Comparaison à échelle de temps absolu de l'évolution du volume de la maille élémentaire et des intensités diffractées pendant des relaxations à 40 K dans les composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 0.8, 0.7, 0.3$).

L'incorporation des ions de zinc joue donc un triple rôle.

- (1) On peut interpréter les sites de zinc comme une impureté ou un défaut cristallin qui favorise la nucléation. L'étape de fluctuation – nucléation est donc raccourcie en augmentant le taux de dilution. La propagation des parois est bloquée pour la même raison. Un effet « domino » lors de la conversion se produit de façon préférée dans une zone de structure sans défauts. Les domaines ne peuvent pas croître librement car la propagation des parois de domaines est bloquée par les ions inertes à la transition. À des taux de dilution élevés, les sites de transition sont espacés et on ne peut plus décrire le processus de relaxation par un scénario de formation des domaines à spin égal.
- (2) La différence entre les rayons ioniques de l'ion de fer en état BS et du zinc retarde la relaxation. Les sites occupés par des ions de zinc exercent une pression chimique interne qui maintient le composé en état HS. Cette observation est quantifiée par le temps caractéristique de transformation τ_{transf} qui est reporté dans le tableau III.20.
- (3) Le treillis des ions de zinc diminue la corrélation entre les sites Fe^{II} et casse ainsi la coopérativité. Avec l'augmentation du taux de dilution, la relaxation devient donc de plus en plus graduelle.

En conséquence, les vitesses du développement de la structure et de la maille cristalline sont régularisées par les ions de zinc impliqués dans la structure ; la dilution supprime donc l'anisotropie de la relaxation observée dans le composé non dilué. L'utilisation d'une échelle de temps réduite (figure III.30) permet de bien comparer le caractère plus ou moins graduel de la transition, qui est également caractérisé par l'exposant d'Avrami (cf. tableau III.20).

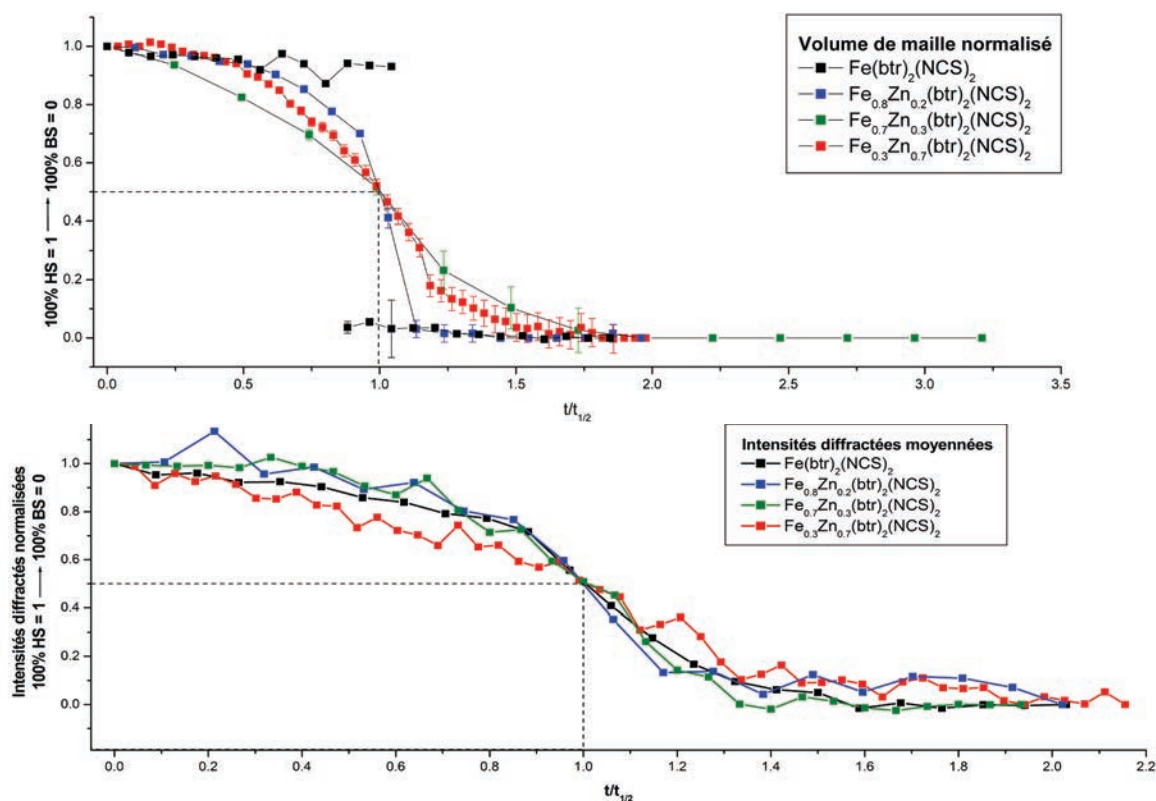


Figure III.29 Comparaison à échelle de temps réduite de l'évolution du volume de la maille élémentaire et des intensités diffractées pendant des relaxations à 40 K dans les composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 0.8, 0.7, 0.3$).

Il est nettement visible dans la figure III.30 que les transitions deviennent plus graduelles avec le taux de dilution augmentant. L'exposant d'Avrami provenant de l'ajustement du volume de la maille cristalline diminue de façon directement liée au taux de dilution. L'exposant d'Avrami nV obtenu pour le composé au fer pur $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ est très élevée, car la courbe de l'évolution du volume de maille normalisé considère la phase majoritairement présente (HS, BS), mais pas le phénomène de séparation de phases.

Dans le cas des matériaux dilués, n est inversement proportionnel au pourcentage d'ions de zinc incorporés dans la structure. Le matériau au fer pur constitue aussi dans ce cas une exception. Nous expliquons la valeur moyenne de l'exposant d'Avrami pour le composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ par l'étape de nucléation rallongé. Pendant cette période de préparation, la structure cristalline s'adapte autour des nucléi BS en formation, mais sans que le volume de la maille élémentaire ne change. Comme il l'a été exposé dans le paragraphe III.5, l'évolution anisotrope des paramètres de maille tamponne les changements locaux.

III.7 Photoexcitation à 10 K du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

Cette partie est dédiée aux mécanismes de conversion de spin à l'échelle du réseau cristallin lors de la photoexcitation du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ par principe LIESST (II.2.1). En 2006, Pillet et collaborateurs ont observé (III.2) un phénomène de nucléation multiple lors de la photoexcitation de ce même matériau (cf. figure II.15). La multiple séparation de phases a été

interprétée par la formation de plusieurs domaines HS qui sont désorientés entre eux. Nous proposons d'approfondir l'analyse afin d'obtenir une interprétation des observations dans les trois directions cristallines.

Après la mesure de l'état BS (III.4) du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, le cristal est irradié à 10 K avec un laser continu ajusté à $\lambda = 488 \text{ nm}$ et $\approx 100 \text{ mW}$ pendant environ 120 secondes afin d'induire la transition par effet LIESST. Au fur et à mesure de l'excitation lumineuse, des clichés de diffraction sont enregistrés ($\Delta\omega = 2^\circ$ et 5 secondes d'exposition par image). L'irradiation est arrêtée dès l'observation d'un changement du cliché de diffraction. À ce moment, un quadrant complet de l'espace réciproque correspondant à un jeu complet de données est enregistré (état 1). Le même processus est suivi pour l'enregistrement de 3 étapes supplémentaires, correspondant respectivement à 90 secondes, 120 secondes et 600 secondes d'irradiation supplémentaire (états 2, 3, 4). Comme illustré sur la figure III.31, dès l'état 1, les pics de Bragg se séparent en de multiples pics de diffraction, attribué à une fragmentation du cristal en plusieurs domaines. Ceci est lié à un phénomène de multinucléation, dont l'étude approfondie est détaillée en-dessous.

La procédure de traitement de données consiste à exécuter une recherche de l'ensemble des pics de diffraction sur toutes les images mesurées. L'ensemble des pics est indexé à l'aide d'une superposition de plusieurs réseaux cristallins dont les paramètres de maille individuels de chacun des réseaux sont déterminés. Par comparaison des paramètres de maille ainsi obtenus avec ceux d'une phase purement HS ou BS, on peut associer chacun de ces réseaux à une phase majoritairement HS ou majoritairement BS. La nucléation multiple (cf. figure III.31) ne permet pas d'obtenir plusieurs modèles structuraux de qualité satisfaisante qui prennent en compte l'ensemble des pics de diffraction. Pour cette raison, nous sommes restreints à l'extraction de modèles structuraux des deux réseaux majoritairement présents. Pour les réseaux minoritaires, uniquement les paramètres des mailles élémentaires sont indiqués.

La distribution spatiale des intensités diffractées ne permet pas d'intégrer correctement les pics de diffraction et empêche ainsi un suivi de l'évolution de l'intensité des pics. Cependant, la collecte d'un quadrant du réseau réciproque permet, pour ce matériau monoclinique, de reconstruire des plans entiers (h, k, l) afin de suivre l'évolution de la microstructure de l'échantillon dans l'espace réciproque. La comparaison de tout paramètre de structure dans ce paragraphe III.7 se réfère aux tableaux III.1,2 (paragraphe III.1.2).

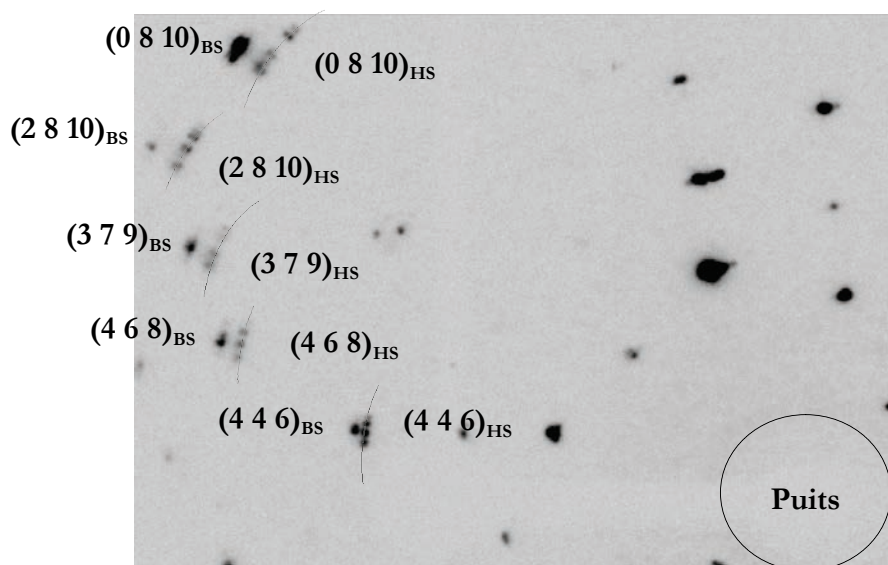


Figure III.30 Dédoublage multiple de réflexions (hkl) après photoexcitation ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P \approx 100 \text{ mW}$, $t = 120 + 90 \text{ sec}$) du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les lignes servent à guider l'œil et montrent la dispersion des pics associés à la phase HS sur des cercles concentriques autour du puits.

III.7.1 État 1 (Irradiation $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P \approx 100 \text{ mW}$, $t = 120 \text{ sec}$)

La figure III.32 montre un cliché de diffraction représentatif de l'état 1. La nucléation multiple est clairement visible. Les pics de diffraction à bas indices hkl sont superposés ce qui peut fausser le traitement des données.

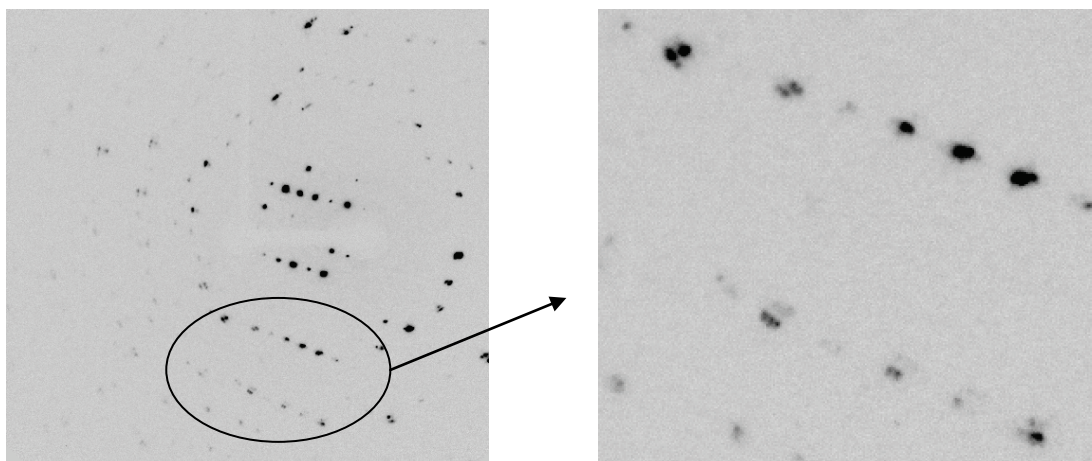


Figure III.31 La nucléation multiple est illustrée à l'aide d'un cliché de diffraction de l'état 1 de la photoexcitation ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P \approx 100 \text{ mW}$, $t = 120 \text{ sec}$) du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Le tableau III.21 indique les paramètres des multiples mailles élémentaires ainsi que le nombre et le pourcentage des pics indexés comme obtenu par la procédure détaillée ci-dessus. La structure majoritairement présente correspond à l'état BS de départ. La moitié des pics de diffraction peuvent être indexés avec les paramètres d'une maille de l'état BS. Comparé à l'état purement BS,

cette maille a globalement subi une légère contraction, le volume de maille est inférieur de 0.2% à la maille purement BS. Un tiers de pics est attribué à une phase HS. Ses paramètres de maille montrent un changement envers ceux de la phase BS de 0.2% en moyenne. Ceci indique une adaptation des clusters HS aux paramètres de la matrice BS. Trois autres mailles portant les paramètres du réseau HS ont pu être extraites. En total, 95% des pics ont pu être attribués à un de ces cinq réseaux. On constate que les paramètres des mailles HS (réseaux 2 à 5) ont des valeurs voisines. Les axes b et c des mailles 3 à 5 présentent un léger raccourcissement envers les paramètres caractéristiques de la phase BS. Le volume des mailles 3 à 5 est également diminué. Le paramètre de maille a et l'angle β varient de manière non systématique. La variation de l'axe a atteint 2 à 3% par rapport à la valeur de l'axe a en état purement BS.

	# de pics	% de pics	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
Structure 1 BS	2044	50%	11.122(1)	12.555(1)	12.728(1)	92.08(1)	1776.1(4)
Structure 2 HS	1199	30%	10.924(2)	13.108(2)	13.135(2)	91.16(2)	1880.5(6)
Maille 3 HS	242	6%	10.875(9)	13.038(6)	13.119(9)	90.72(8)	1860(3)
Maille 4 HS	248	6%	10.92(1)	13.041(6)	13.116(9)	90.48(9)	1868(2)
Maille 5 HS	125	3%	10.91(2)	12.95(2)	13.11(2)	90.1(2)	1853(3)

Tableau III.21 Mailles état 1 (4074 pics, 5% des pics non indexés)

On peut conclure que lors du processus de photoexcitation, plusieurs domaines de la phase HS sont en voie de formation et subissent des contraintes locales. Les paramètres de maille des domaines HS en formation sont significativement différents de la phase finale HS. Lors de la relaxation HS \rightarrow BS (III.5), nous avons constaté la flexibilité élevée du réseau HS. La variation des paramètres des mailles 3 à 5 peut raisonnablement être attribuée au même phénomène. En intégrant séparément les pics de diffraction correspondant aux mailles 1 (BS) et 2 (HS), deux structures cristallines ont pu être obtenues dont les caractéristiques structurales et de mesure sont indiquées dans les tableaux III.22-23. La qualité satisfaisante de l'affinement structural permet une interprétation des caractéristiques du modèle atomique.

# jeu	Nbr. de réflexions	Nbr. de réflexions					
	totales	uniques	R_{int}	R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	wR2	GoF	Complétude
Structure 1 BS	6085	1969	0.08	0.08	0.25	1.032	0.834
Structure 2 HS	6007	2942	0.10	0.13	0.32	1.007	0.825

Tableau III.22 Caractéristiques de mesure des deux phases majoritaires à l'état 1.

Par comparaison avec les valeurs des états HS et BS purs (tableau III.2), on constate des différences notables des distances des liaisons fer – ligand ainsi que de l'angle Fe – N – C_s. Rappelons que la structure déterminée représente à chaque fois une moyenne entre les espèces HS et BS dans le domaine considéré. On constate que les distances de liaison fer – azote de la structure 1 BS de l'état 1 sont jusqu'à 0.025 Å plus élevées que celles de l'état purement BS, alors que les distances de la structure 2 HS de l'état 1 sont d'environ 0.02 Å raccourcies à cette première étape de la photoexcitation. La même adaptation est observée pour l'angle Fe – N – C_s. Par rapport aux valeurs des états purs, la structure 1 BS présente un angle diminué de 0.9°, alors que celui de la

structure 2 HS est augmenté de 3.1° . La distorsion de l'octaèdre des deux structures, notamment de la structure 1 BS, est élevée avec une augmentation de 1.6° . Ceci confirme la présence de contraintes locales. On peut donc conclure que non seulement les paramètres de maille indiquent que les domaines HS en formation sont différents d'une phase HS pure, mais que la structure cristalline elle-même présente une certaine distorsion.

# jeu	Fe-N _{CS} [Å]	Fe-N ₁₁ [Å]	Fe-N ₂₁ [Å]	<Fe-N> [Å]	Angle [°] Fe - N - C _s	$\Sigma \theta - 90^\circ $ [°]
Structure 1 BS	1.976(4)	1.977(4)	1.972(4)	1.975(4)	161.9(4)	16.36
Structure 2 HS	2.061(7)	2.157(6)	2.144(6)	2.121(6)	152.6(6)	16.00

Tableau III.23 Caractéristiques structurales des deux phases majoritaires à l'état 1

III.7.2 État 2 (Irradiation $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P \approx 100 \text{ mW}$, $t = 120 + 90 \text{ sec}$)

La figure III.33 montre un cliché de diffraction représentatif de l'état 2. La nucléation multiple est toujours observée à cette étape de la photoexcitation.

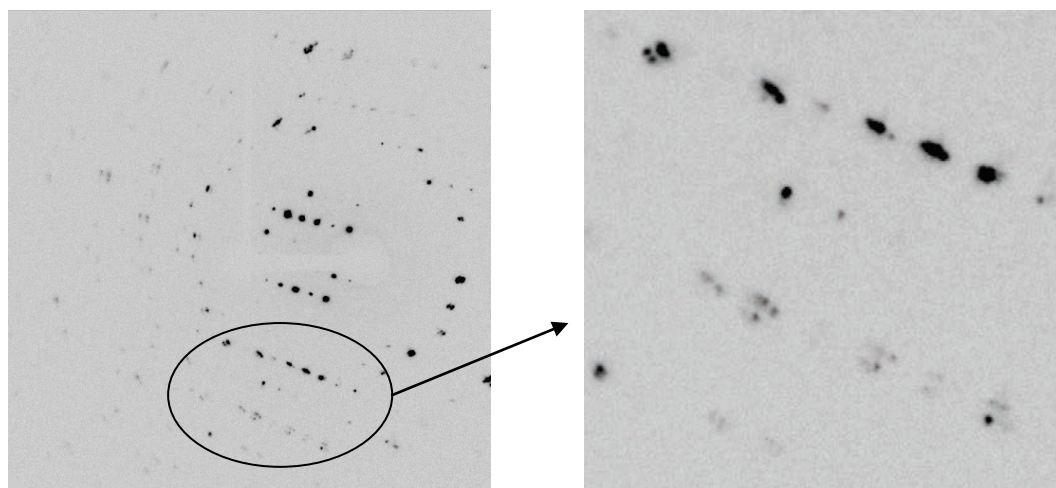


Figure III.32 La nucléation multiple est illustrée à l'aide d'un cliché de diffraction de l'état 2 de la photoexcitation ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P \approx 100 \text{ mW}$, $t = 120 + 90 \text{ sec}$) du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Le tableau III.24 indique les paramètres des mailles élémentaires déduits de la superposition des pics de diffraction, ainsi que le nombre et le pourcentage des pics indexés pour chaque réseau. 42% des réflexions peuvent être indexées avec un seul réseau et des paramètres de maille de l'état HS. Les valeurs obtenues sont globalement plus proches de celles de la phase purement HS [III.8] qu'à la première étape de la photoexcitation. Les contraintes microstructurales dues à la présence de la phase mère BS ont conséquemment diminuées.

95% des pics saisis ont pu être attribués à cinq réseaux. Un quart de réflexions est attribué à la phase originale BS. Ses paramètres de maille se sont également rapprochés de ceux constatés pour la phase BS pure. Ceci peut être interprété à travers la rigidité élevée de la phase BS par rapport à la phase HS (cf. III.5).

Comme au cas précédent, trois autres mailles HS (maille 3 à 5) qui possèdent des paramètres voisins ont pu être extraites. Alors que les axes a et c des mailles 3 à 5 correspondent bien aux paramètres de la phase HS pure, l'axe b est dans les trois cas plus court. Ceci n'a pas d'origine évidente ; l'élongation peut être due aux contraintes locales ou aux artefacts de l'indexation des pics de diffraction.

	# de pics	% de pics	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
Structure 1 HS	1768	42	10.896(2)	13.113(2)	13.138(2)	91.15(1)	1876.8(5)
Structure 2 BS	1085	26	11.120(2)	12.582(2)	12.743(2)	92.12(2)	1781.7(5)
Maille 3 HS	463	11	10.897(6)	13.047(4)	13.154(6)	90.58(5)	1870.0(9)
Maille 4 HS	387	9	10.902(6)	13.056(6)	13.164(9)	90.84(6)	1874(2)
Maille 5 HS	241	6	10.896(7)	13.067(5)	13.164(9)	90.93(8)	1874(2)

Tableau III.24 Mailles état 2 (4237 pics, 5% des pics non indexés)

Deux structures cristallines ont pu être obtenues dont les caractéristiques structurales et de mesure sont indiquées dans les tableaux III.25-26. La qualité de l'affinement structurale est moindre que à l'état 1, mais permet néanmoins une interprétation des caractéristiques du modèle atomique.

# jeu	Nbr. de réflexions totales	Nbr. de réflexions uniques					
			R_{int}	R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	wR2	GoF	Complétude
Structure 1 HS	6007	2919	0.07	0.13	0.28	1.043	0.817
Structure 2 BS	5940	2803	0.11	0.14	0.37	1.031	0.83

Tableau III.25 Caractéristiques de mesure des deux phases majoritaires à l'état 2

Les valeurs des distances de liaison fer – ligand ainsi que de l'angle Fe – N – C_s des deux structures ont légèrement changé. Les deux structures 1 HS et 2 BS de l'état 2 présentent des liaisons entre l'ion de fer et les atomes d'azote N₁₁ et N₂₁ allongées d'environ 0.01 à 0.04 Å par rapport à la première étape de photoexcitation. La distance de liaison Fe-N_{CS} présente une différence de seulement 0.8 Å entre la structure 1 HS et 2 BS. Une explication de cette déformation est procurée à travers l'analyse structurale de la relaxation dans le composé pur Fe(btr)₂(NCS)₂·H₂O (III.5), où nous avons constaté un degré de liberté supplémentaire de cette direction cristalline. La faible distorsion de l'octaèdre de la structure 2 BS doit être attribuée à la moindre qualité des données brutes associées à cette phase. La distorsion Σ de la structure 1 HS est réaliste en comparaison avec la première étape de photoexcitation (structure 2 HS, état 1).

# jeu	Fe-N _{CS} [Å]		Fe-N ₁₁ [Å]	Fe-N ₂₁ [Å]	<Fe-N> [Å]	Angle [°] Fe – N – C _s	Σ $\theta - 90^\circ$ [°]
Structure 1 HS	2.101(5)	2.168(4)	2.168(4)	2.160(4)	2.143(4)	150.7(4)	16.28
Structure 2 BS	2.020(7)	1.998(6)	1.998(6)	2.002(7)	2.007(7)	159.4(7)	12

Tableau III.26 Caractéristiques structurales des deux phases majoritaires à l'état 2

III.7.3 État 3 (Irradiation $\lambda = 488$ nm, $P \approx 100$ mW, $t = 120 + 90 + 120$ sec)

La figure III.34 montre un cliché de diffraction représentatif de l'état 3. La nucléation multiple est préservée à cette étape de la photoexcitation, le réseau BS disparaissant n'est guère visible.

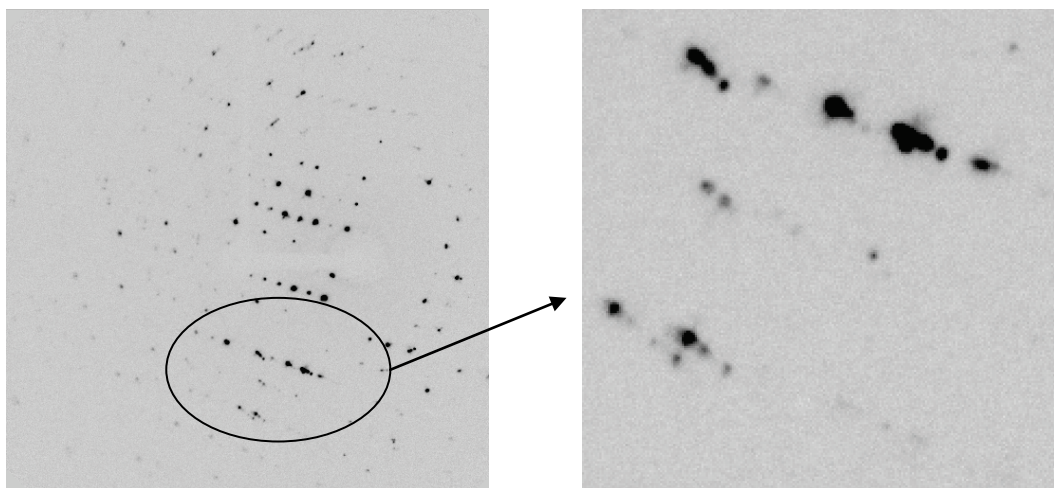


Figure III.33 La nucléation multiple est illustrée à l'aide d'un cliché de diffraction de l'état 3 de la photoexcitation ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P \approx 100 \text{ mW}$, $t = 120 + 90 + 120 \text{ sec}$) du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Le tableau III.27 indique pour cette troisième étape de la photoexcitation les paramètres des sept mailles élémentaires distinctes ainsi que le nombre et le pourcentage des pics indexés.

	# de pics	% de pics	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
Structure 1 HS	1532	31	10.880(2)	13.083(2)	13.168(2)	90.97(1)	1874.1(4)
Structure 2 HS	1090	22	10.882(2)	13.099(1)	13.140(1)	90.92(1)	1872.7(4)
Maille 3 HS	457	9	10.889(6)	13.060(4)	13.147(6)	90.94(6)	1869.6(9)
Maille 4 HS	422	9	10.920(8)	13.159(8)	13.051(6)	90.63(6)	1875(2)
Maille 5 HS	204	4	10.909(9)	13.056(6)	13.15(1)	90.95(9)	1873(2)
Maille 6 BS	93	2	11.151(9)	12.563(9)	12.73(1)	92.1(1)	1783(3)
Maille 7 HS	43	1	10.93(1)	13.05(2)	13.26(3)	90.4(1)	1891(5)

Tableau III.27 Mailles état 3 (4964 pics, 3% des pics non indexés)

En total, 97% des pics ont pu être indexés et associés à des réseaux. Uniquement 2% des pics sont attribuables au réseau BS. Deux phases HS majoritaires dominent le cliché de diffraction. Les paramètres des six mailles HS sont proches et témoignent de la flexibilité de ce réseau : il accommode les distorsions locales causées par la désorientation des domaines. Notamment l'axe a des trois premiers domaines HS est raccourci de 0.01 à 0.02 Å et le volume de maille est de 6 à 12 Å³ inférieur comparé à l'état purement HS. Le faible pourcentage de réflexions attribuées au réseau BS ne permet pas de conclusion significative sur l'évolution des paramètres de celui-ci.

Deux structures cristallines correspondantes aux domaines HS ont été extraites dont les caractéristiques structurales et de mesure sont indiquées dans les tableaux III.28-29. Par rapport à l'état 2, les facteurs d'accord se sont améliorés.

# jeu	Nbr. de réflexions totales	Nbr. de réflexions uniques	R _{int}		wR2	GoF	Complétude
			R ₁	[I > 2σ(I)]			
Structure 1 HS	6318	2969	0.08	0.09	0.27	1.043	0.83
Structure 2 HS	6116	2958	0.09	0.10	0.29	1.037	0.83

Tableau III.28 Caractéristiques de mesure des deux phases majoritaires à l'état 3

Par rapport à l'étape 2 de la photoexcitation, les distances de liaison fer – ligand des structures 1,2 HS se sont rallongées de 0.01 Å. Leur différence avec la phase 100% HS est maintenant du même ordre de grandeur que l'erreur associée. La même observation s'applique à l'angle Fe – N – C_s dont la différence avec l'état purement HS est de 0.1 et 0.3° respectivement.

La distorsion de l'octaèdre des deux structures HS est très élevée et prouve que les contraintes locales persistent.

# jeu	Fe-N ₁₁		Fe-N ₂₁		<Fe-N>	Angle [°]	
	Fe-N _{CS} [Å]	[Å]	[Å]	[Å]		Fe – N – C _s	$\Sigma \theta-90^\circ $
Structure 1 HS	2.125(4)	2.173(3)	2.154(3)	2.151(3)	149.6(3)	17.44	
Structure 2 HS	2.121(5)	2.171(4)	2.156(4)	2.149(4)	149.8(4)	17.00	

Tableau III.29 Caractéristiques structurales des deux phases majoritaires à l'état 3

III.7.4 État 4 (Irradiation $\lambda = 488$ nm, $P \approx 100$ mW, $t = 120 + 90 + 120 + 600$ sec)

La figure III.35 montre un cliché de diffraction représentatif de l'état 4. L'unification des domaines envers un réseau HS unique n'est pas observé, mais le matériau est entièrement converti : aucun pic sur les positions correspondantes à la phase BS n'est enregistré.

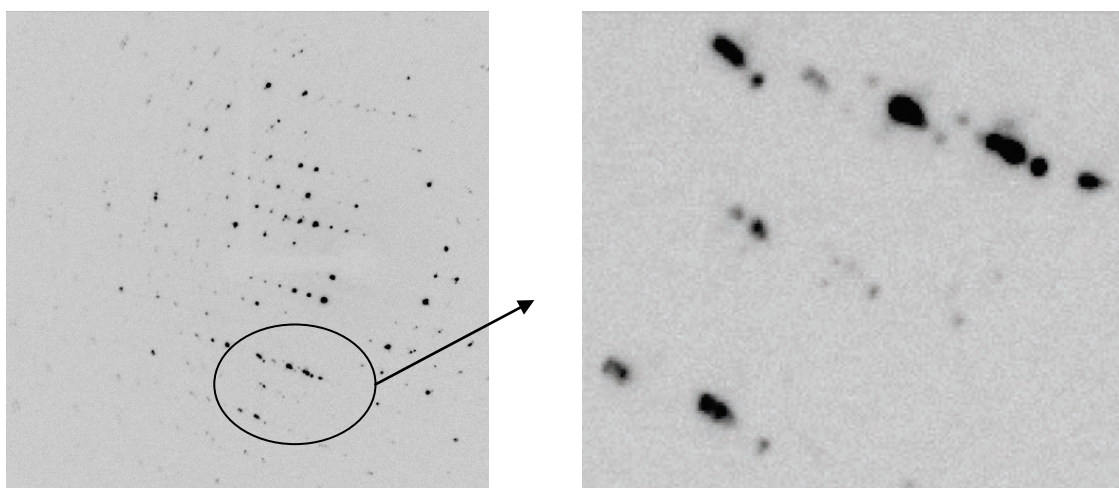


Figure III.34 La nucléation multiple est illustrée à l'aide d'un cliché de diffraction de l'état 4 de la photoexcitation ($T = 10$ K, $\lambda = 488$ nm, $P \approx 100$ mW, $t = 120 + 90 + 120 + 600$ sec) du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

La phase BS a complètement disparu. Neuf mailles avec des paramètres HS sont indexées. Le tableau III.30 indique les paramètres des multiples mailles HS ainsi que le nombre et le pourcentage des pics indexés après 930 secondes d'irradiation cumulées.

Le nombre de réseaux cristallins à travers les étapes 1 à 4 a constamment augmenté : cinq réseaux ont été indexables à l'état 1, neuf réseaux sont détectables à l'état 4. Le pourcentage des pics attribués à la phase majoritaire HS se situe pour tous les mesures entre 30 et 40% du nombre total des réflexions saisies. Les paramètres de maille fluctuent autour des valeurs de la phase HS. On constate que l'erreur sur les paramètres de maille est constante à toutes les étapes 1 à 4 de

l'expérience de diffraction. L'erreur sur le volume de maille est de moins d'un \AA^3 pour la phase majoritaire et de 3 à 5 \AA^3 sur la dernière maille indexée.

	# de pics	% de pics	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	β [$^\circ$]	V [\AA^3]
Structure 1 HS	1853	35	10.872(2)	13.061(2)	13.141(2)	90.904(8)	1865.6(6)
Structure 2 HS	1037	20	10.870(2)	13.090(1)	13.136(1)	90.90(1)	1868.8(4)
Maille 3 HS	587	11	10.912(8)	13.017(6)	13.187(8)	90.29(6)	1873(2)
Maille 4 HS	499	9	10.911(8)	13.061(6)	13.163(8)	90.74(7)	1876(2)
Maille 5 HS	314	6	10.887(7)	13.062(6)	13.166(8)	90.77(7)	1872(1)
Maille 6 HS	306	6	10.878(9)	13.059(6)	13.165(9)	91.11(8)	1870(3)
Maille 7 HS	291	6	10.91(1)	13.065(8)	13.16(1)	90.5(1)	1876(1)
Maille 8 HS	101	2	10.84(1)	13.09(1)	13.13(1)	90.9(1)	1863(3)
Maille 9 HS	42	1	10.85(2)	13.05(2)	13.18(2)	91.0(1)	1866(4)

Tableau III.30 Mailles état 4 (4273 pics, 5% des pics non-indexés)

Comme la fragmentation du réseau cristallin persiste et un phénomène d'unification des domaines n'est pas observé, les contraintes locales persistent. Les deux sous-jeux majoritaires ont été intégrés. Les tableaux III.31-32 résument les caractéristiques structurales et de mesure. La qualité des données aux quatre étapes de l'expérience est grossièrement maintenue autour de $R_1 = 0.1$ pour la première structure obtenue.

# jeu	Nbr. de réflexions totales	Nbr. de réflexions uniques					
			R_{int}	R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	wR2	GoF	Complétude
Structure 1 HS	6330	2978	0.07	0.08	0.23	1.045	0.838
Structure 2 HS	6175	2968	0.10	0.11	0.32	1.043	0.843

Tableau III.31 Caractéristiques de mesure des deux phases majoritaires à l'état 4

Les distances de liaison fer – ligand ainsi que l'angle Fe – N – C_s correspondent maintenant très bien aux valeurs de l'état 100% HS. La distorsion de l'octaèdre est néanmoins très élevée et témoigne, comme les paramètres de maille, des contraintes locales persistantes.

# jeu	Fe-N		$\langle \text{Fe-N} \rangle$ [\AA]	Angle [$^\circ$] Fe – N – C_s	$\Sigma \theta - 90^\circ $ [$^\circ$]
	Fe-N $_{CS}$ [\AA]	Fe-N $_{11}$ [\AA]			
Structure 1 HS	2.130(5)	2.174(4)	2.156(4)	149.6(4)	18.36
Structure 2 HS	2.135(3)	2.170(3)	2.156(3)	149.4(3)	18.08

Tableau III.32 Caractéristiques structurales des deux phases majoritaires à l'état 4

III.7.5 Modèle microscopique du processus de photoexcitation

Les analyses précédentes permettent de proposer un modèle microscopique de la photoconversion. À partir de la reconstruction de l'espace réciproque, nous analysons l'évolution de la photoexcitation à l'aide de trois pics représentatifs. La figure III.36 montre le plan (0kl) qui correspond au plan formé par les axes b^* et c^* du réseau réciproque après les premières 120 secondes d'irradiation. Une nette séparation de phases avec formation de deux réseaux BS, HS est observée.

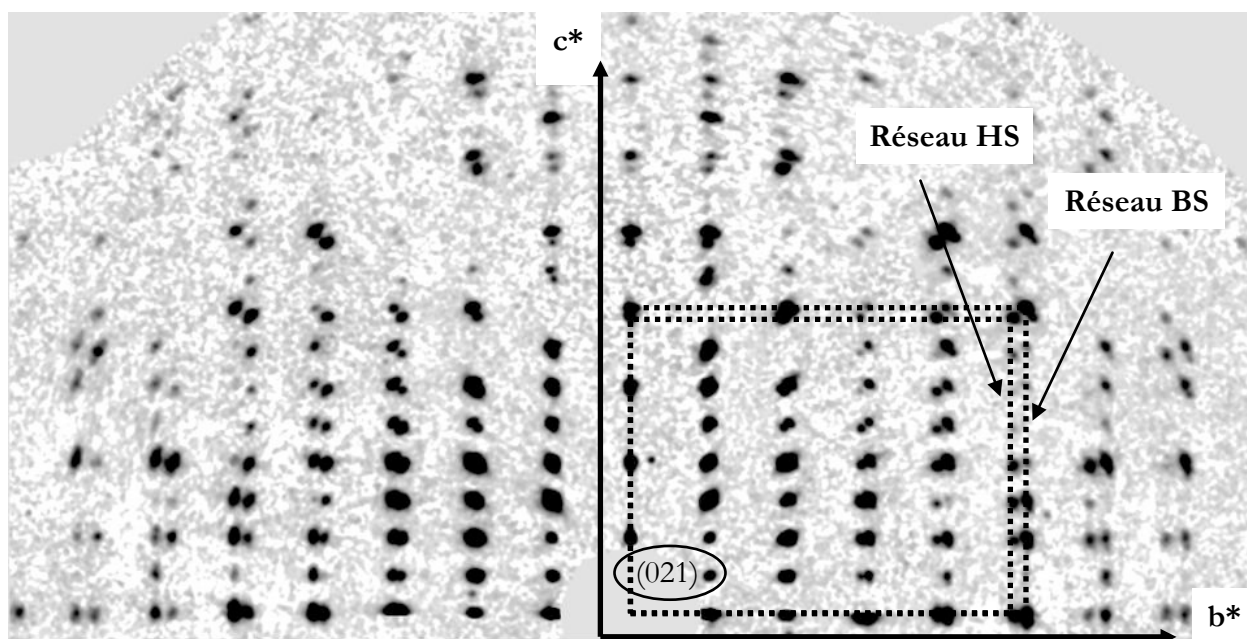


Figure III.35 Moitié supérieure du plan (0kl) du réseau réciproque après 120 secondes d'irradiation du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P \approx 100 \text{ mW}$).

Ni le plan (0kl) du réseau réciproque ni l'analyse du pic (0 -10 10) (figure III.41 à gauche) ne montrent de la multinucléation. Deux réseaux HS et BS bien distincts sont observables. L'image est totalement différente si les plans (h0l) ou (hk0) sont considérés. Les figures III.37a,b montrent les reconstructions de ces deux plans qui correspondent aux plans formés par les axes respectivement a^* et b^* ou a^* et c^* du réseau réciproque. On observe un phénomène de nucléation multiple qui est préservé pendant toutes les 4 étapes d'irradiation enregistrées.

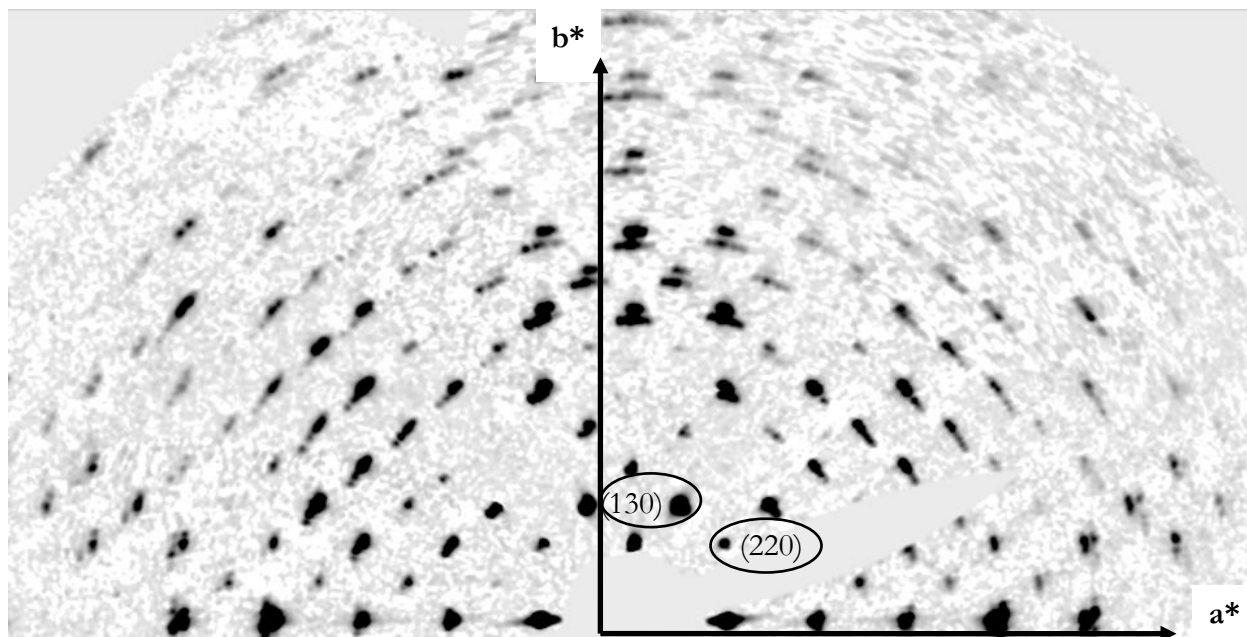


Figure III.36a Moitié supérieure du plan $(hk0)$ du réseau réciproque après 120 secondes d'irradiation du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P \approx 100 \text{ mW}$).

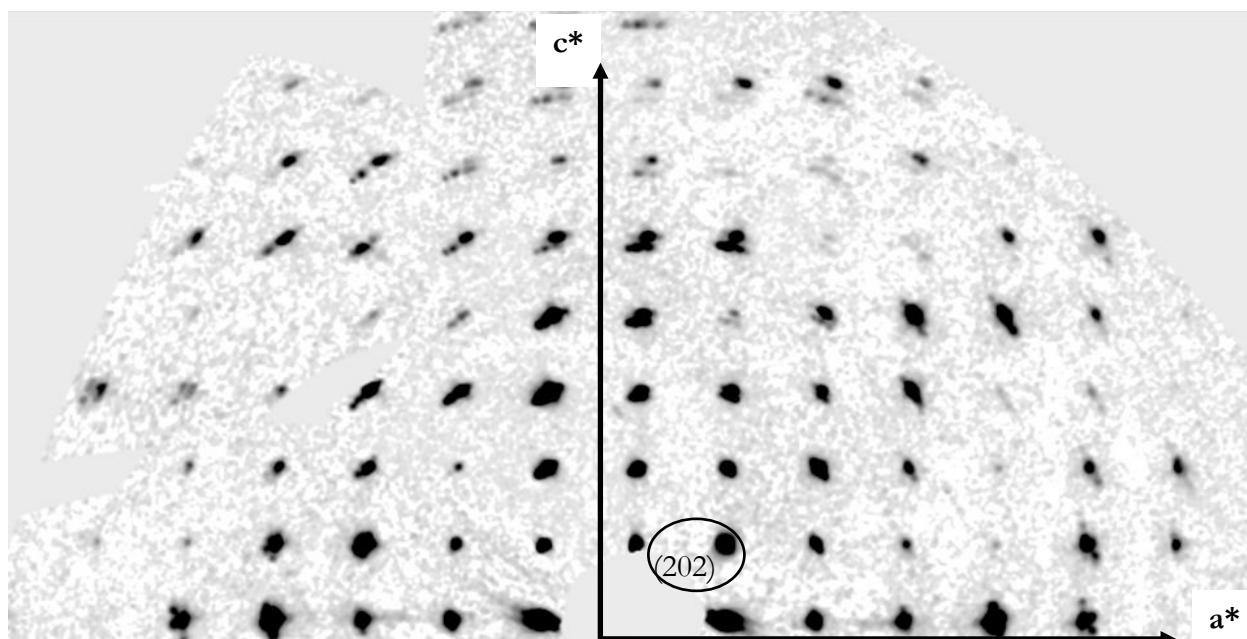


Figure III.37b Moitié supérieure du plan $(h0l)$ du réseau réciproque après 120 secondes d'irradiation du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P \approx 100 \text{ mW}$).

La figure III.38 montre un quart des strates $(hk0)$ et $(h0l)$ du réseau réciproque en fin d'expérience. À l'état 4, la nucléation multiple est toujours observée, mais le pic de la phase BS a disparu. Ceci confirme la conversion entière du réseau envers l'état métastable HS par irradiation lumineuse. L'unification des domaines en fin de photoconversion observée par Pillet et collaborateurs [III.2] n'est pas atteinte. Ceci peut être dû à une fragmentation du cristal. Legrand et Pillet ont avancé l'hypothèse que le processus d'unification des domaines prouve l'intégrité microstructurale du monocristal en fin de photoexcitation [III.23] et résulte donc d'une

reconstruction du réseau cristallin. Cette reconstruction n'a pas été observée lors de cette expérience, une désorientation persiste entre les blocs cristallins dans l'état HS photoinduit.

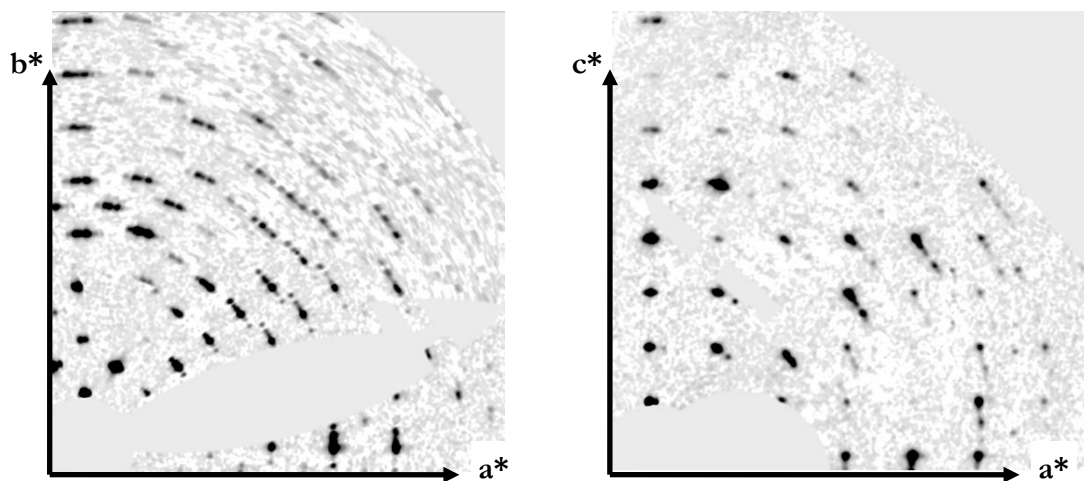


Figure III.37 Quart du plan (hk0) (à gauche) et du plan (h0l) (à droite) du réseau réciproque après 930 secondes d'irradiation cumulée du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P \approx 100 \text{ mW}$).

La désorientation angulaire peut être mesurée comme illustrée dans la figure III.39. Cette déviation est grossièrement constante pendant les quatre étapes enregistrées et présente une valeur de 5° environ. Nous pouvons donc conclure que la nucléation multiple désoriente les domaines HS et que leur orientation propre n'évolue pas pendant l'avancement de la conversion envers l'état purement HS.

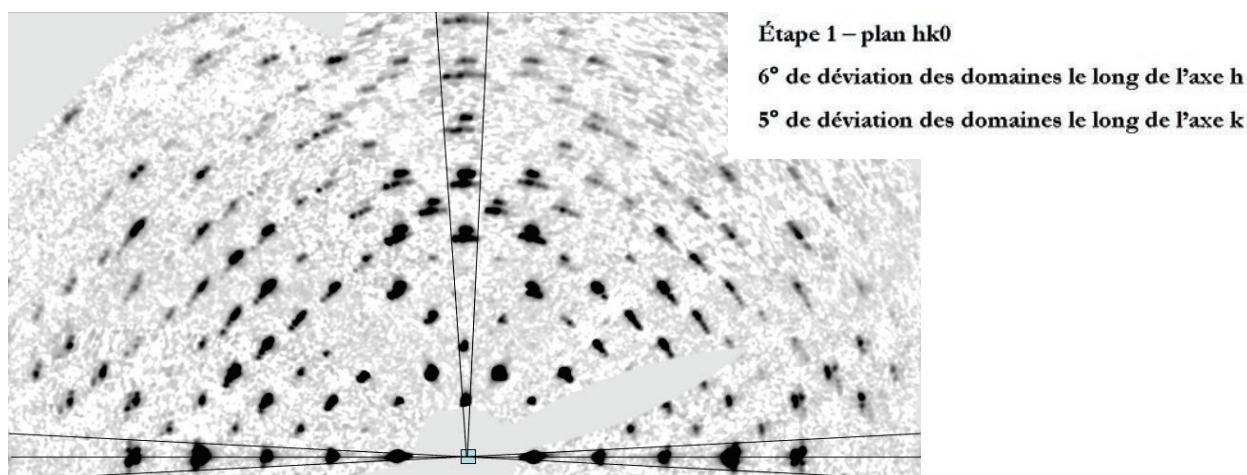


Figure III.38 Moitié supérieure du plan (hk0) du réseau réciproque après 120 secondes d'irradiation du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda = 488 \text{ nm}$, $P \approx 100 \text{ mW}$) avec mesures de déviation angulaire des domaines désorientés.

Analysons la distribution spatiale des pics de diffraction dans l'espace réciproque. L'évolution dans les plans $(h0l)$ et $(0kl)$ est illustrée à travers deux pics représentatifs dans la figure III.40.

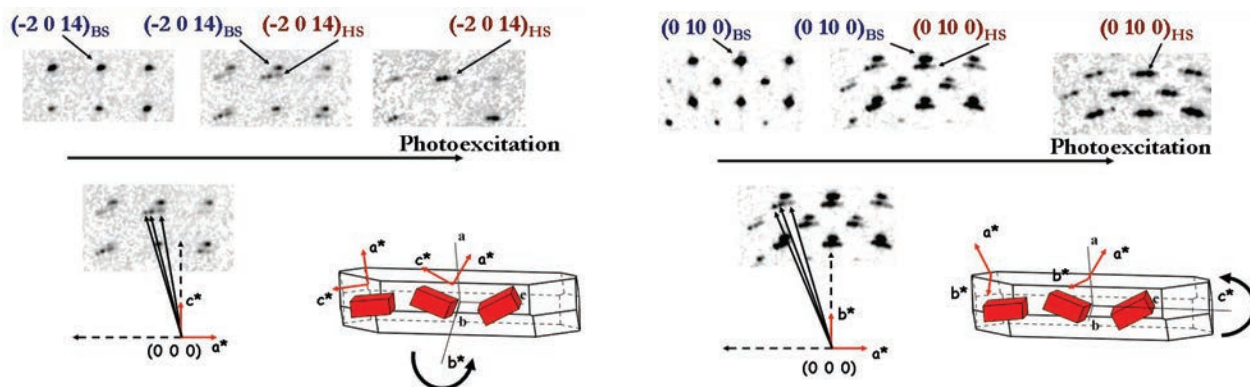


Figure III.39 Analyse de pics de diffraction $(-2\ 0\ 14)$ et $(0\ 10\ 0)$ décrivant la désorientation des domaines selon les axes b^* et c^* du réseau réciproque à l'état BS, l'état 1 et 4 de la photoexcitation du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Les pics multiples de la réflexion $(-2\ 0\ 14)$ sont dispersés selon les axes a^* et c^* . Ceci correspond à une inclinaison des domaines par rotation autour de l'axe b^* . La même analyse peut être appliquée à la réflexion $(0\ 10\ 0)$. Les pics des multiples phases HS montrent une rotation autour de l'axe c^* , c'est-à-dire, les axes a^* et b^* des repères internes de chaque domaine sont désorientés les uns par rapport aux autres.

Aucune désorientation des domaines par rotation éventuelle autour de l'axe a^* ne se produit (figure III.36,41); seulement deux réseaux sont distingués dont les paramètres de maille sont ceux de l'état BS respectivement HS. Cette direction correspond à l'axe inter-feuillet a .

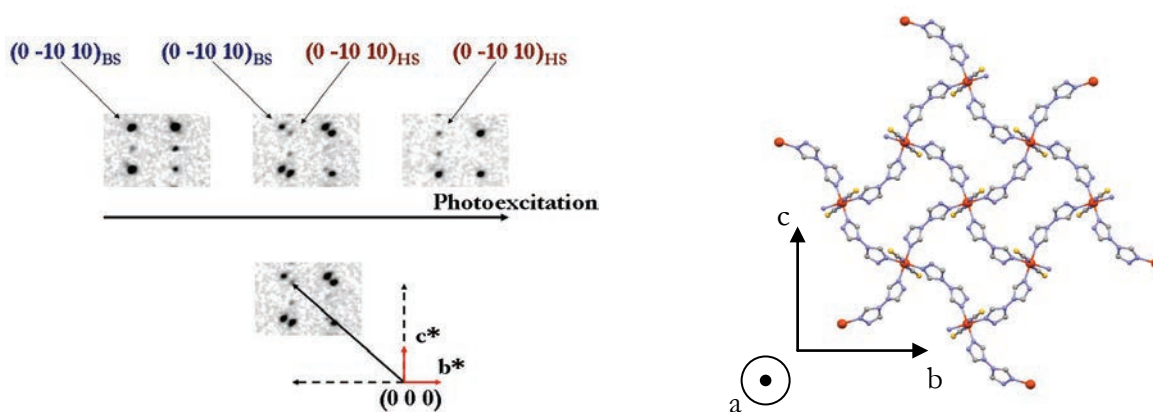


Figure III.40

À gauche : Analyse de pics de diffraction dans le plan $0kl$ à l'état BS, l'état 1 et 4 de la photoexcitation.
À droite : Réseau bidimensionnel du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

À partir du réseau bidimensionnel du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (figure III.41 à droite), il est raisonnable de suggérer que le cristal se fragmente en sous-réseaux HS qui sont établis dans les feuillettes perpendiculaires à l'axe a (figure III.2), parce que les liaisons inter-feuillettes sont faibles. Ces

liaisons de type Van der Waals ou des liaisons hydrogènes impliquant une molécule d'eau peuvent également accommoder des torsions des domaines. Contrairement à cela, des liaisons covalentes entre les ions de fer et les groupements de bitriazole confèrent de la rigidité aux plans définis par les axes b et c .

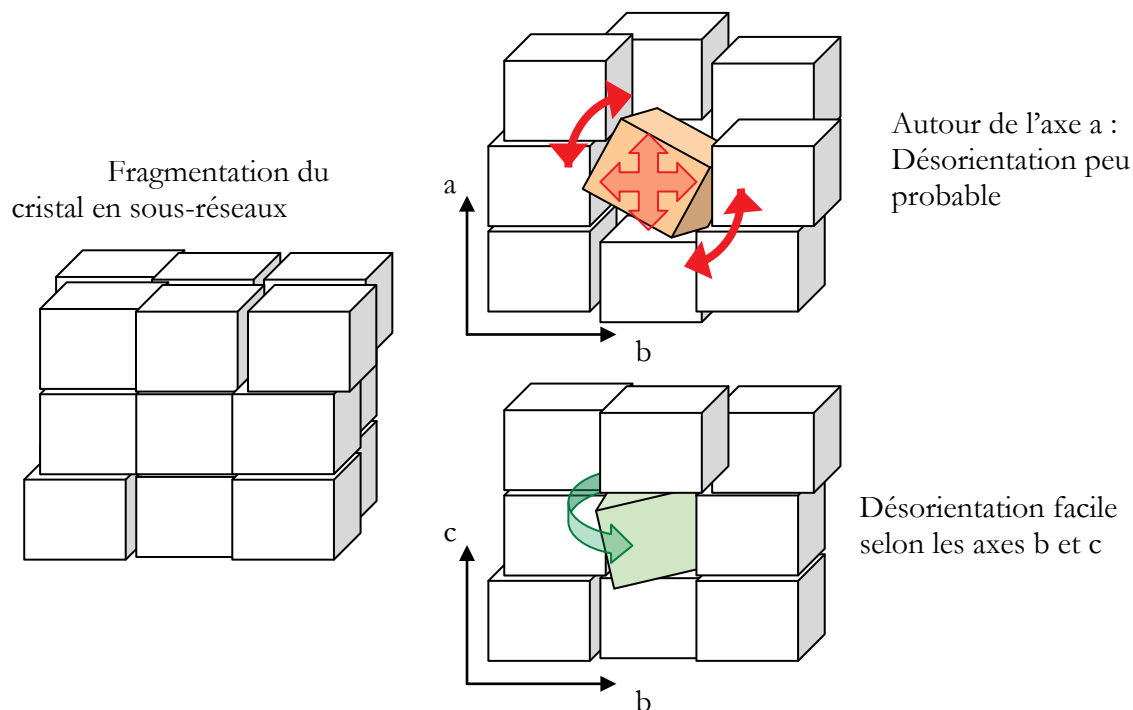


Figure III.41 Fragmentation du réseau cristallin et possibles désorientations des nucléi HS.

Les fragments sont ainsi forcés de s'incliner suivant les axes b et c (figure III.42 à droite).

Si la qualité cristalline est préservée, la photoconversion peut se terminer par une étape d'unification des domaines (figure III.43) comme il l'était observé par Pillet et collaborateurs [III.2]. Lors de notre mesure, nous n'avons pas obtenu un seul réseau de pics HS, malgré une irradiation prolongée lors de l'étape 4.

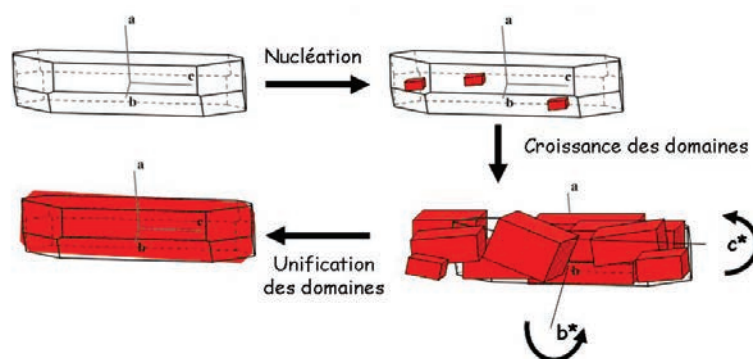


Figure III.42 Interprétation du processus de photoconversion dans le réseau cristallin bidimensionnel du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

III.8 Influence de la dilution sur le comportement de photoexcitation

Le paragraphe III.7 a été dédié au phénomène de photoconversion dans le composé non dilué $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Nous analyserons ici l'impact de la dilution du cation métallique sur les propriétés de photoexcitation avec un laser continu ajusté à $\lambda = 488 \text{ nm}$.

Nous souhaitons répondre aux questions suivantes :

Y a-t-il une puissance minimale du laser pour laquelle la transition est observée ? En d'autres termes, peut-on déceler un effet seuil pour la photoexcitation en fonction du taux de dilution ?

À puissance constante de lumière laser, quelle forme prend la courbe représentant l'évolution du volume de la maille élémentaire en fonction du temps ?

La réorganisation dans le matériau lors de la conversion vers l'état HS permet de distinguer les deux réseaux HS et BS à partir des paramètres de maille et de déterminer ainsi l'avancement de la photoconversion.

Pour dépister un effet seuil, la puissance du laser a été augmentée progressivement à chaque étape de mesure. La puissance d'illumination au niveau du cristal a été déterminée à l'aide d'un power-mètre. Avant et après chaque étape de l'expérience, la puissance du laser a été contrôlée.

Afin de déterminer la cinétique de photoconversion, une mesure à puissance constante du laser pendant toute la durée de l'expérience est effectuée. Sur la base de l'expérience précédente, une puissance est choisie qui devrait permettre de convertir totalement le cristal dans un délai de temps raisonnable, mais néanmoins assez lentement afin d'obtenir une bonne résolution temporelle de la photoexcitation.

Le point de départ d'une telle expérience est l'état BS, obtenu par trempe thermique à 10 K puis relaxation de l'état métastable HS à 60 K et redescente en température à 10 K dans l'état BS. La stratégie de collecte des données consiste à l'enregistrement répété d'une zone très limitée de l'espace réciproque (trois tranches de 5° , ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$ avec 2 s d'exposition par image. Afin d'augmenter d'avantage la résolution temporelle de l'expérience, le temps de chaque mesure est diminué à deux minutes en contournant l'enregistrement des images doubles. Lors d'une mesure conventionnelle, ces images servent à détecter des artefacts de mesure (p. ex. zinger).). Nous indiquons par la suite la puissance de la lumière laser en sortie de la fibre optique. Elle peut être convertie en puissance/surface (mW/m^2) par un facteur 600. Notons aussi que le cristal est uniquement irradié pendant l'enregistrement de deux tiers des images. Le pied de la fibre optique doit être placé à un endroit dans la cage du diffractomètre où le détecteur masque le faisceau laser.

À cause de la stratégie de mesure très succincte, les erreurs élevées sont associées aux paramètres de maille obtenus. Ainsi il n'est pas possible de déterminer l'évolution de la structure cristalline, ni l'évolution de certains pics de diffraction qui seraient incomplets sur les images de diffraction. L'analyse suivante est donc basée uniquement sur l'évolution de la maille cristalline.

III.8.1 Mise en évidence d'un effet seuil en fonction du taux de dilution

En ce qui concerne le composé $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$, la puissance minimale réglable sur notre laser (0.5mW) convertit l'échantillon vers l'état HS. S'il y a un effet seuil, il est donc très faible, inférieur à ce que nous pouvons réaliser techniquement. Nous présentons donc ici uniquement les composés $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ et $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$.

$\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$

Pour la mesure du composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$, 30 jeux de données ont été enregistrés pendant 60 minutes pour chaque puissance de la lumière laser choisie. Les paramètres de maille normalisés sont tracés dans la figure III.44. Des puissances inférieures à $P_{\text{LASER}} = 10\text{mW}$ ne sont pas suffisantes pour convertir l'échantillon vers l'état HS.

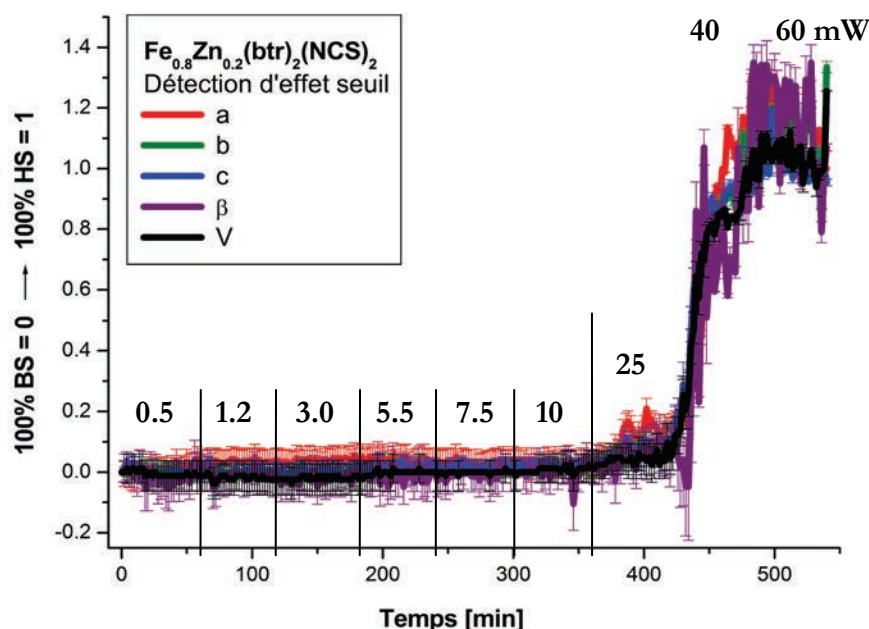


Figure III.43 Détection d'effet seuil dans le composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$.

L'effet seuil et la transition aux puissances de lumière élevées sont par la suite discutés à l'aide du volume de la maille élémentaire (figure III.45).

Le volume de maille s'élève en début de l'expérience à $1790(2) \text{ \AA}^3$. Aucun changement n'est détecté après 300 minutes d'irradiation cumulée. L'effet seuil est donc mis en évidence jusqu'à une puissance de lumière LASER de $P_{\text{LASER}} = 10 \text{ mW}$.

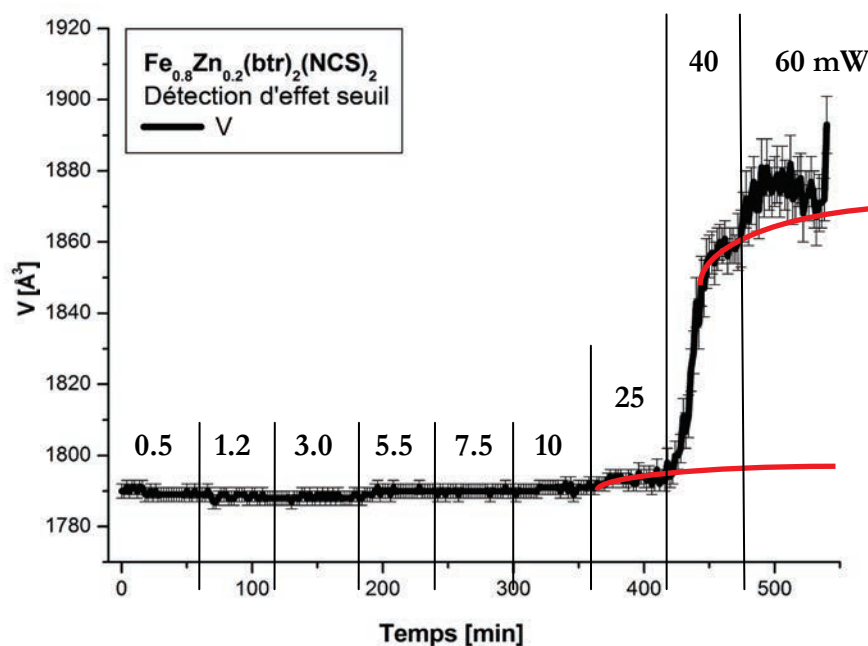


Figure III.44 Détection d'effet seuil dans le composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$.
Les courbes rouges servent à guider l'œil.

Pendant l'irradiation avec $P_{\text{LASER}} = 25 \text{ mW}$, le volume de maille change d'environ 5% pour atteindre $1794(3) \text{ \AA}^3$ à la fin de cette étape de l'expérience. Un dédoublement simple des pics est détecté sur les clichés de diffraction (figure III.46).

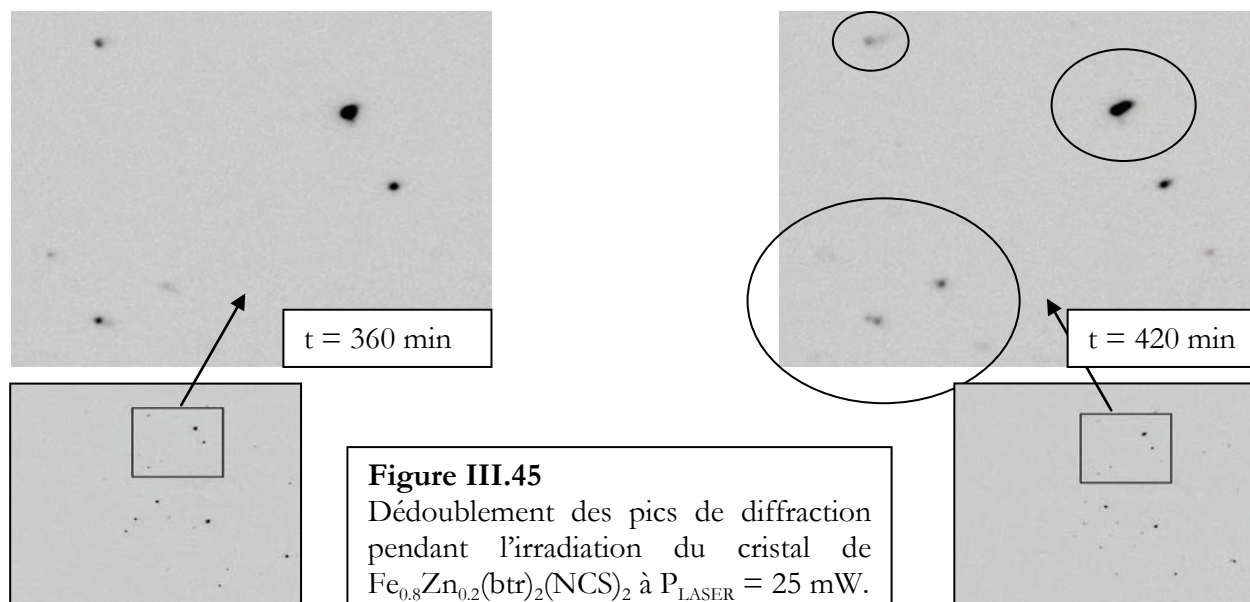


Figure III.45
Dédoublement des pics de diffraction pendant l'irradiation du cristal de $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ à $P_{\text{LASER}} = 25 \text{ mW}$.

À gauche : cliché de diffraction à $t = 360$ minutes (première mesure à $P_{\text{LASER}} = 25 \text{ mW}$).

À droite : cliché de diffraction à $t = 420$ minutes (dernière mesure à $P_{\text{LASER}} = 25 \text{ mW}$).

Ceci indique la présence d'une séparation de phase HS/BS sans multinucléation. Il est intéressant de rappeler que la relaxation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ dans ce même composé s'établit quant à elle sans séparation de phase (paragraphe III.6.2). Nous discuterons plus en détail l'évolution des clichés de diffraction et des profils des pics lors de l'analyse des résultats des cinétiques de photoexcitation à irradiation avec une puissance de lumière constante.

L'augmentation de la puissance de lumière à $P_{\text{LASER}} = 40 \text{ mW}$ convertit en 60 minutes l'échantillon à 90% vers l'état HS métastable ; la courbe de transition est de forme sigmoïdale, signature d'un processus fortement coopératif. La figure III.47 montre un ajustement de cette étape de mesure par le modèle d'Avrami. Le temps caractéristique de transformation obtenu est de 439 minutes. L'exposant d'Avrami de $n = 2.6$ caractérise le caractère abrupt de la photoconversion à cette puissance du LASER.

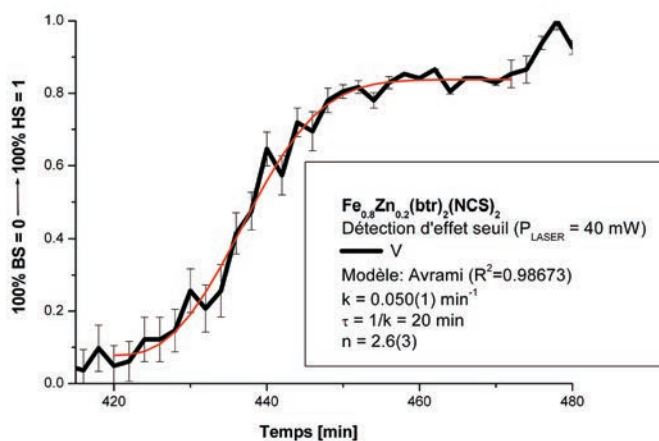


Figure III.46 Photoconversion de $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ à $P_{\text{LASER}} = 40\text{mW}$ au cours de l'expérience de détection d'effet seuil.

Les figures III.48,49 montrent le même cliché de diffraction. La figure III. 48 correspond à la première mesure à 40 mW ($t = 422 \text{ min}$), la figure III.49 ($t = 480 \text{ min}$) à la dernière mesure à cette puissance de la lumière LASER. La séparation des phases est nette : à 422 minutes de photoexcitation (figure III. 48), plusieurs pics sont dédoublés. À 480 minutes (figure III. 49), on observe un phénomène de nucléation multiple.

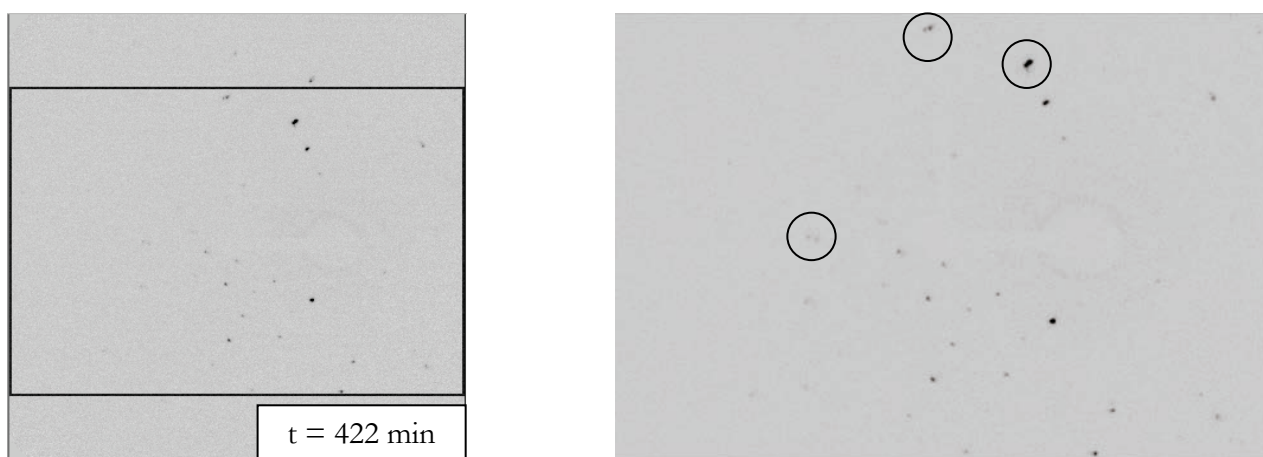


Figure III.47 Cliché de diffraction à 422 minutes de photoexcitation de $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ (premier enregistrement de l'irradiation à $P_{\text{LASER}} = 40\text{mW}$).

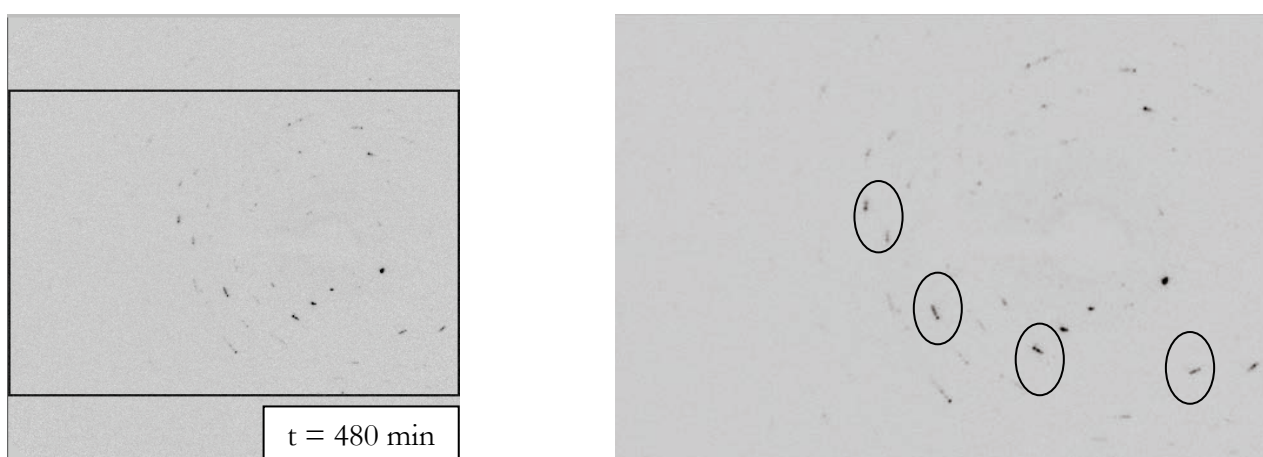


Figure III.48 Cliché de diffraction à 480 minutes de photoexcitation de $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ (dernier enregistrement de l'irradiation à $P_{\text{LASER}} = 40\text{mW}$).

La photoconversion de l'échantillon est complétée à une puissance de lumière de $P_{\text{LASER}} = 60 \text{ mW}$. L'unification des domaines et la reconstruction du réseau cristallin en fin de photoexcitation ($t = 540 \text{ min}$) ne sont pas observées.

$\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$

Pour la mesure du composé $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$, 45 jeux de données ont été enregistrés pendant 90 minutes pour chaque puissance de la lumière laser choisie. Les paramètres de maille normalisés sont tracés dans la figure III.50.

L'erreur associée aux paramètres de maille est globalement plus importante quand les ions de fer occupent la configuration BS, c'est-à-dire en début d'expérience de photoexcitation. Les différents rayons ioniques de $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ et de Zn^{II} introduisent des contraintes microstructurales qui mènent à une large distribution des paramètres de maille.

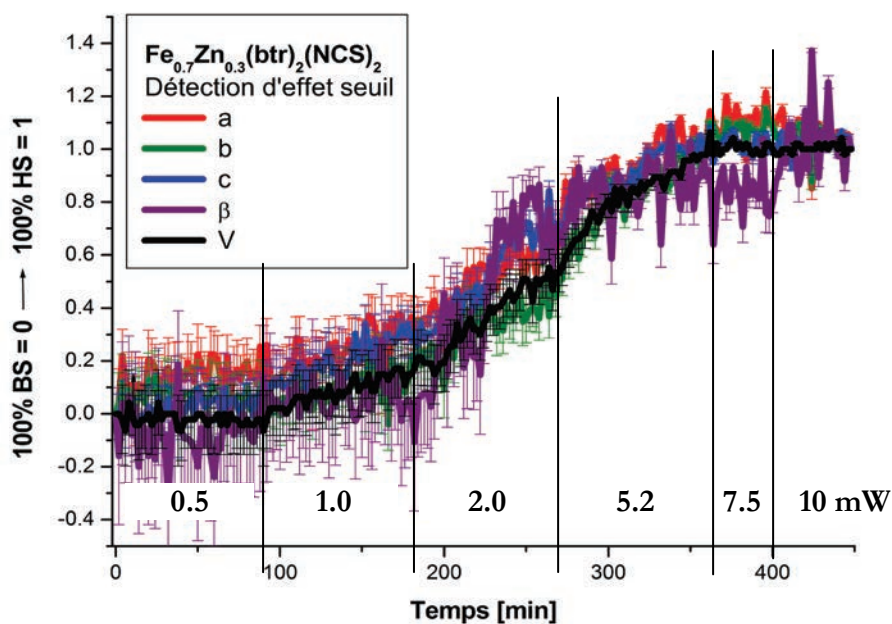


Figure III.49 Détection d'effet seuil dans le composé $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$: Évolution des paramètres de maille.

La figure III.51 montre un cliché de diffraction de la première mesure à 5.0 mW. On observe que la transition a lieu sans qu'une séparation de phases ne soit détectée sur les clichés de diffraction, mais que les pics à grand angle de diffraction sont allongés. La photoexcitation est donc accompagnée d'une distribution large des paramètres de maille et une forte distorsion du réseau cristallin.

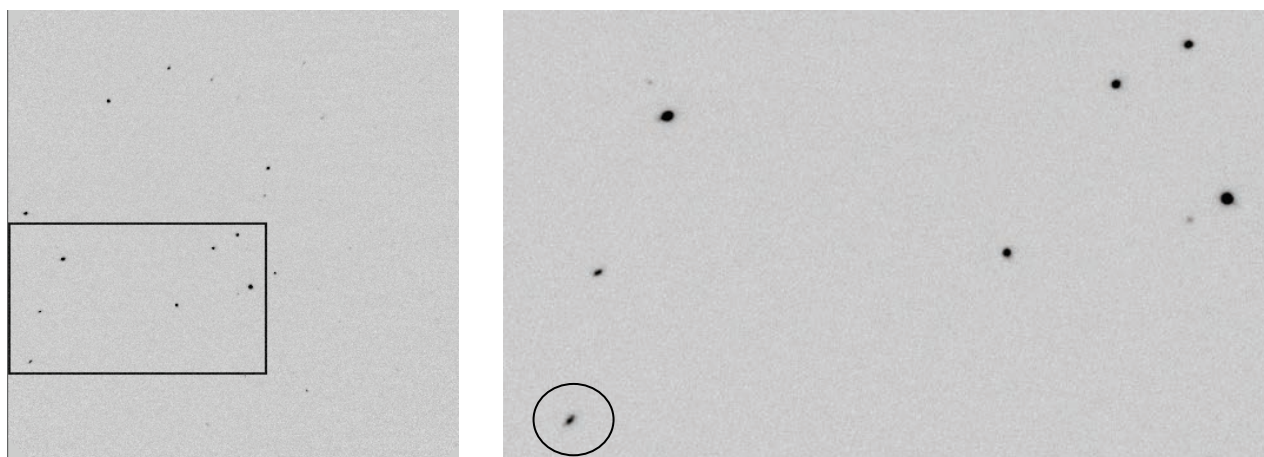


Figure III.50 Cliché de diffraction à 270 minutes de photoexcitation (premier enregistrement de l'irradiation à $P_{\text{LASER}} = 5.2\text{mW}$). Le cercle montre un pic allongé reflétant la large distribution des paramètres de maille.

L'évolution de l'échantillon monocristallin pendant l'irradiation à puissance du laser croissante est analysée à l'aide du volume de la maille élémentaire (figure III.52) qui est de $1815(3) \text{ \AA}^3$ en début de mesure.

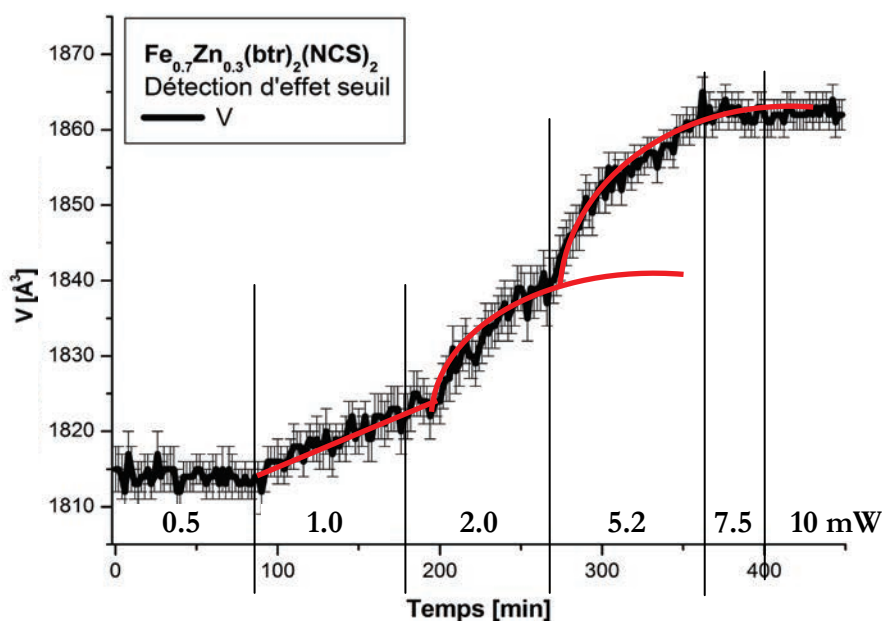


Figure III.51 Détection d'effet seuil dans le composé $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$.
Les courbes rouges servent à guider l'œil.

Aucun changement du volume de la maille n'est détecté après 90 minutes d'irradiation à $P_{\text{LASER}} = 0.5\text{mW}$. Pour une puissance de lumière laser de 1.0 mW, une évolution linéaire caractérise la période de nucléation. Après 180 minutes d'irradiation cumulée, le volume de maille s'élève à $1822(3)\text{Å}^3$ ce qui correspond à environ 15% de photoconversion.

La transition vers l'état HS est accélérée en montrant un comportement sigmoïdal pour des puissances de 2.0 et 5.2 mW. À la fin de l'irradiation à $P_{\text{LASER}} = 2.0\text{mW}$, le volume de maille a augmenté à $1840(3)\text{Å}^3$. On peut donc estimer que la moitié des sites de transition du cristal occupent l'état HS métastable. Après 6 heures de mesure sous lumière laser de puissance augmentant, la photoconversion est complétée ; une augmentation ultérieure de puissance ne change pas le volume de maille de $1862(2)\text{Å}^3$.

La photoconversion $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ s'installe donc successivement. Le temps de mesure de 90 minutes est trop court pour conclure sur une possible obtention d'un état photostationnaire. On remarque néanmoins que la pente de la courbe de l'évolution du volume de la maille diminue légèrement à la fin de chaque étape d'irradiation (cf. courbes rouges dans la figure III.52).

Comparaison

Dans la figure III.53, le volume atteint à la fin de chaque étape de mesure est tracé en fonction de la puissance du laser. Un effet seuil est détectable pour les composés $\text{Fe}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ et $\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ à des puissances $P_{\text{LASER}} = 10 \text{ mW}$ et $P_{\text{LASER}} = 0.5 \text{ mW}$ respectivement.

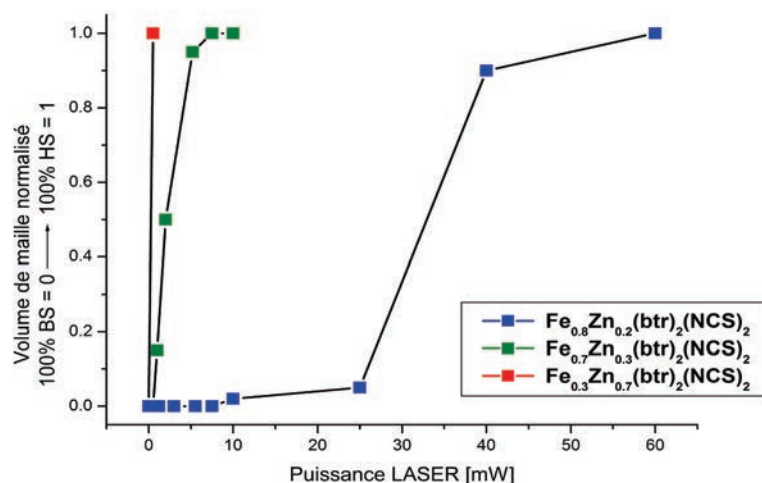


Figure III.52 Volume de l'état pseudo-stationnaire à la fin de chaque étape d'irradiation.

Le tableau III.33 résume les différentes étapes de mesure et le comportement de photoconversion observé. Comme pour la relaxation à basse température, l'étape de nucléation-fluctuation est soumise à un régime linéaire, alors que la phase de transition montre un comportement sigmoïdal.

$\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$		$\text{Fe}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$	
90 minutes à 0.5 mW	4 % de changement, linéaire Fluctuation/nucléation	60 minutes à 0.5 mW	0 % de changement
90 minutes à 1 mW	Conversion de 4 % à 20 %, linéaire	60 minutes à 1.2 mW	0% de changement
90 minutes à 2 mW	Conversion de 20 % à 60 % sigmoïdal	60 minutes à 3 mW	0% de changement
90 minutes à 5.2 mW	Conversion de 60 % à 100 % sigmoïdal	60 minutes à 5.5 mW	0% de changement
40 minutes à 7.5 mW	Pas de changement	60 minutes à 7.5 mW	0% de changement
40 minutes à 10 mW	Pas de changement	60 minutes à 10 mW	0% de changement
		60 minutes à 25 mW	5% de changement, linéaire Fluctuation/nucléation
		60 minutes à 40 mW	Conversion rapide et complète, sigmoïdale
		60 minutes à 60 mW	Pas de changement

Tableau III.33 Photoconversion par effet LIEST à différentes puissances du laser à 10 K dans les composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ ($x = 0.7, 0.8$).

III.8.2 Cinétiques de photoexcitation à puissance constante

Étant donné les photoconversions réalisées lors de la détection de l'effet seuil, des cinétiques complètes ont été réalisées, à puissance constante cette fois-ci, en choisissant des puissances appropriées du laser pour chaque taux de dopage. Le tableau III.34 indique les puissances de lumière laser utilisées pour la photoconversion à puissance constante.

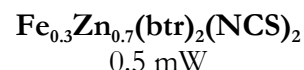
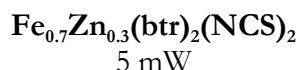
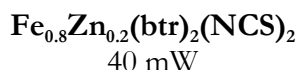
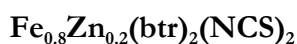


Tableau III.34 Puissances de lumière laser utilisées pour la photoconversion par effet LIESST des composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ ($x = 0.8, 0.7, 0.3$).



La figure III.54 montre l'évolution des paramètres de maille du composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ sous l'effet d'irradiation avec une puissance du laser de 40mW. Dans la partie droite de la même figure III.54, l'évolution du volume de maille est affinée par le modèle d'Avrami.

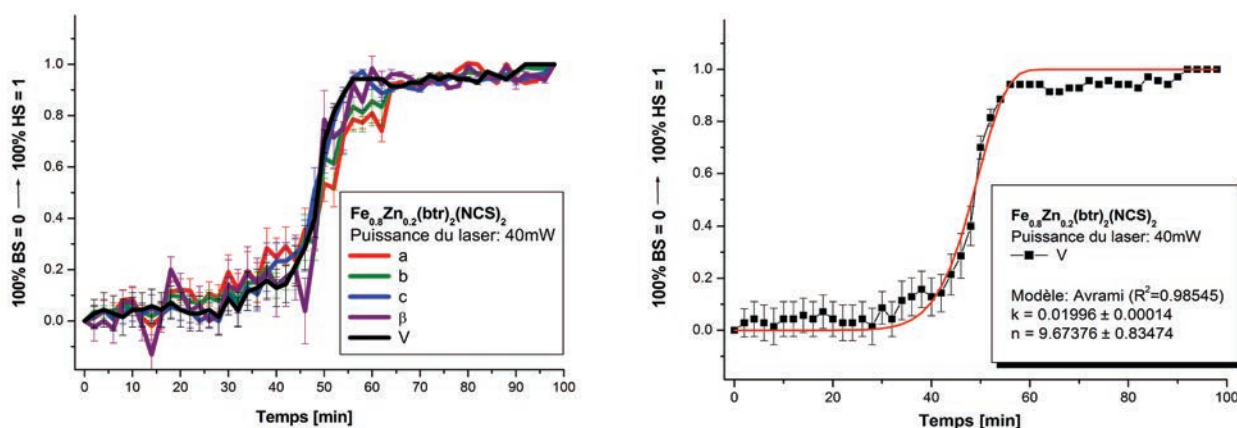


Figure III.53

Cinétique de photoconversion à $P_{\text{LASER}} = 40 \text{ mW}$ dans le composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$.

La transition complète de l'échantillon monocristallin vers l'état HS par effet LIESST a lieu en deux heures. Sa courbe de transition suit un comportement sigmoïdal avec une nette période attribuée au régime de nucléation pour $0 < t < 40$ minutes, suivie d'une période de croissance proprement dite des domaines HS entre $t = 40$ minutes et $t = 55$ minutes de la photoconversion, ainsi qu'une période de conversion finale pour $55 < t < 90$ minutes pour la photoconversion des dernières 10% d'espèces restants en état BS. L'exposant d'Avrami de $n = 9.7(8)$ indique un processus hautement coopératif. Le temps caractéristique de transformation est de $\tau_{\text{transf}} = 1/k = 50$ minutes.

L'erreur sur le volume de la maille est de 0.2% et reste constante pendant toute l'expérience : le volume de maille évolue de $V_{t=0} = 1790(3) \text{ \AA}^3$ vers $V_{\text{final}} = 1868(5) \text{ \AA}^3$. L'erreur associée au changement de volume de maille diminue progressivement au cours de la photoexcitation de 7% en début d'irradiation vers 0.5% vers la fin de la transition. Une légère tendance à la déviation dans l'évolution du paramètre de maille a par rapport aux autres grandeurs est observée. Même si ce

comportement se situe dans la gamme de l'erreur de mesure, il est en cohérence avec l'anisotropie révélée lors des mesures de relaxation HS \rightarrow BS à basse température.

La séparation de phases est nettement visible sur les clichés de diffraction. La figure III.55 montre le même cliché au début, au milieu et en fin d'expérience et l'ajustement du profil de la réflexion (1 -3 6) par une courbe gaussienne. Cette réflexion est choisie comme référence pour mettre en évidence et étudier le processus de séparation de phases.

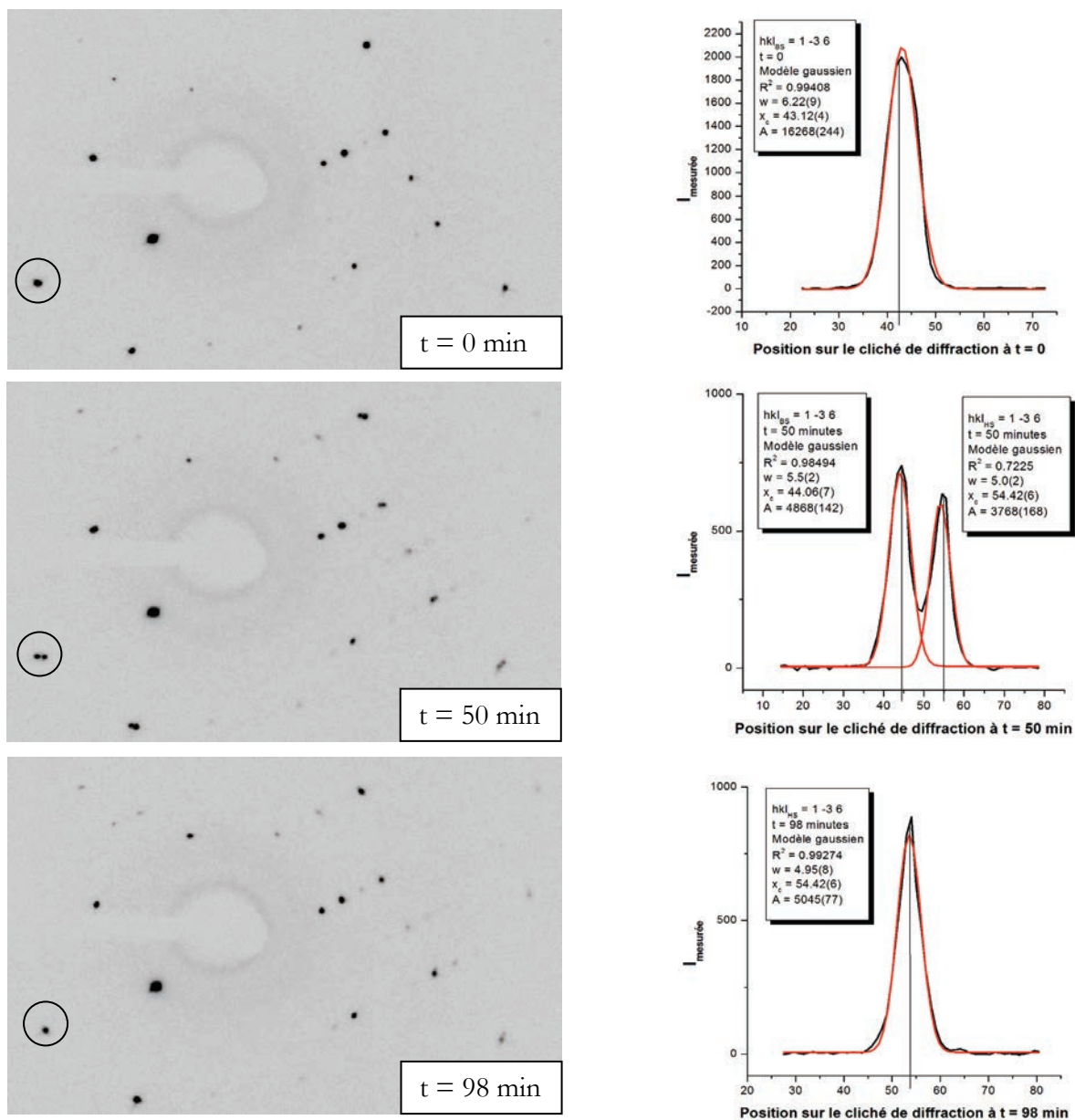


Figure III.54 Cliché de diffraction à $t = 0, 50$ et 98 minutes de la photoexcitation à $P_{\text{LASER}} = 40\text{mW}$ du composé $\text{Fe}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ et profil gaussien du pic encerclé (1 -3 6).

En début d'expérience, la réflexion (1 -3 6) présente un pic unique avec une largeur de $w_{t=0} = 6.22(9)$. À $t = 50$ minutes, cette réflexion est divisée en deux pics, ce qui est la signature de la séparation de phases HS/BS. À $t = 50$ minutes, les positions des pics (1 -3 6)_{HS,BS} sur le détecteur CCD sont globalement préservées sur les positions associées aux phases pures HS et BS. La largeur

du pic associé à la phase BS est diminuée à $w_{t=50,BS} = 5.5(2)$ alors que le pic HS présente une largeur plus faible ($w_{t=98} = 4.95(8)$). Cette comparaison met en évidence les distorsions locales à l'état de départ BS causées par les différents rayons ioniques de $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ et Zn^{II} . Au fur et à mesure que les sites BS sont convertis vers l'état HS, ces distorsions disparaissent. Ceci explique la diminution de la largeur du profil du pic $(1-3\text{6})_{\text{BS}}$ à l'état HS photoinduit.

Les contraintes structurales dans les domaines $(\text{Fe}_{\text{HS}}, \text{Zn})$ en formation se situent majoritairement au bord de paroi de domaine. Avec l'avancement de la photoconversion, la distribution des paramètres de maille devient moins large car de plus en plus de sites Fe^{II} sont occupés par des ions $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ dont le rayon ionique est proche celui du zinc : les domaines HS contenant donc des ions de rayon ionique similaire diminuent ainsi les contraintes structurales. Il est intéressant de noter que la séparation de phases a été également observée lors de l'étude de l'effet seuil avec une puissance de 25 mW et seulement 5% de changement de volume de maille, correspondant à une photoexcitation assez modeste.

$\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$

La cinétique de la photoconversion complète du composé $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ a été suivie pendant environ trois heures à une puissance de la lumière de $P_{\text{LASER}} = 5 \text{ mW}$. L'évolution des paramètres de maille lors du passage vers l'état HS ainsi qu'un affinement du volume de maille par le modèle d'Avrami sont montrés dans la figure III.56. Elle présente un comportement bien distinct du composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ analysé précédemment

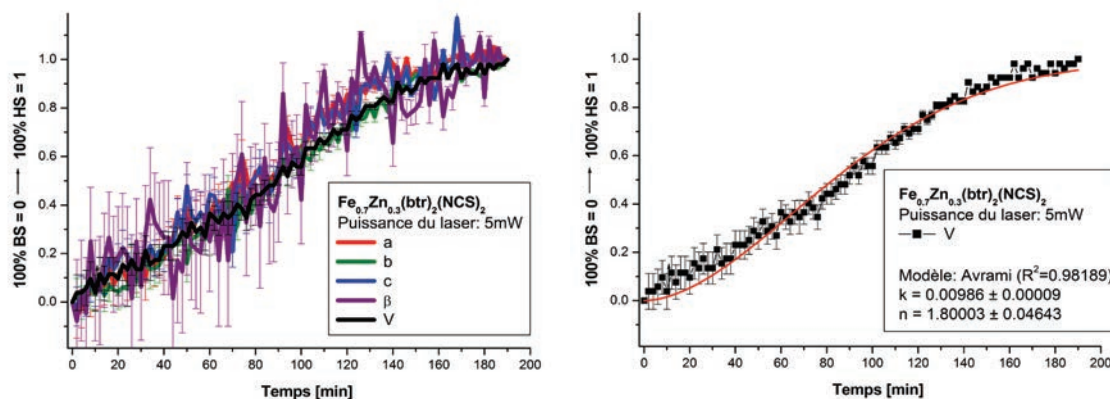


Figure III.55

Cinétique de photoconversion à $P_{\text{LASER}} = 5 \text{ mW}$ dans le composé $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$.

L'erreur expérimentale sur le volume de la maille évolue de 0.2% en début d'expérience ($V_{t=0} = 1815(3) \text{ \AA}^3$) vers 0.1% à la fin de la photoconversion ($V = 1863(2) \text{ \AA}^3$) et ainsi proche des valeurs retenues pour le composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$. L'erreur sur les paramètres de maille plus importante à l'état BS témoigne de l'impact de la dilution au zinc avec les rayons ioniques différents de $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ et de Zn^{II} ; pendant le passage vers l'état HS, l'erreur diminue car les contraintes microstructurales sont progressivement abaissées, comme le rayon ionique du zinc correspond

grossièrement au rayon de l'ion de $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$. Comme pour l'échantillon précédent, la photoconversion semble, dans la gamme de l'erreur expérimentale, isotrope au sein de la structure cristalline. Une cinétique presque linéaire est observée. L'affinement de la courbe du volume de la maille élémentaire par le modèle d'Avrami indique un exposant de $n = 1.80(5)$ et un temps caractéristique de transformation de $\tau_{\text{transf}} = 1/k = 101$ minutes, mais il ne reproduit pas correctement la courbe expérimentale aux temps courts (voire figure III.56 entre $t = 0$ et $t = 60$ minutes). Pour cela, deux régimes sont distingués et affinés séparément (Figure III.57).

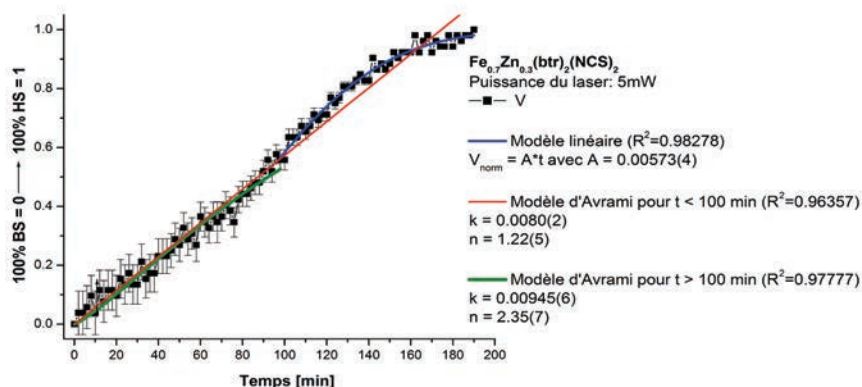


Figure III.56 Affinement séparé de l'évolution du volume de la maille élémentaire pendant la photoconversion du composé $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ à $P_{\text{LASER}} = 5 \text{ mW}$.

Le début de la photoconversion montre une évolution presque linéaire. L'affinement de la courbe complète avec un polynôme d'ordre 1 reproduit bien cette première étape avec une pente de $A = 0.00573(4) \text{ min}^{-1}$. L'ajustement de la courbe par le modèle d'Avrami pour $0 < t < 100$ minutes indique l'exposant à $n = 1.22$ et le temps caractéristique de transformation à $\tau_{\text{transf}} = 1/k = 125$ minutes. Une courbe sigmoïdale pour $t > 100$ minutes prend très bien en compte les données expérimentales de la deuxième moitié de la mesure. L'exposant d'Avrami de $n = 2.35$ indique un comportement coopératif, le temps caractéristique de transformation a légèrement diminué à $\tau_{\text{transf}} = 1/k = 106$ minutes. La transformation des derniers sites demeurant en état BS est donc ralentie. Il n'est pas sensé de comparer ces temps entre les composés de $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ avec des taux de dilution différentes, car leurs valeurs dépendent fortement de la puissance choisie pour l'irradiation de l'échantillon. Le caractère singulier de chaque monocristal joue également un rôle non négligeable.

Aucune séparation de phases n'est détectable sur les clichés de diffraction. Ce changement du mode de photoconversion peut provenir de la faible différence du taux de dilution dans les deux composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ ($x = 0.8, 0.7$), mais devrait surtout être associé par la puissance de lumière laser différente utilisée pour les deux expériences de photoexcitation.

Toutefois, les réflexions à grand angle qui se situent loin centre du détecteur CCD sont allongées. La figure III.58 montre le même cliché au début, au milieu et en fin d'expérience et le profil du pic $(-2 \ 8 \ -2)$. Ce profil ajusté par une courbe gaussienne diminue au cours de l'expérience : en début de mesure, la réseau cristallin subit des distorsions ($w_{t=0} = 4.0(2)$) à cause des contraintes

locales qui proviennent des différents rayons ioniques de $\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}$ et de Zn. Au cours de la photoconversion vers l'état HS, le pic s'affine ($w_{t=100\text{min}} = 3.8(2)$) pour atteindre $w_{t=195\text{min}} = 3.3(2)$ en fin d'expérience.

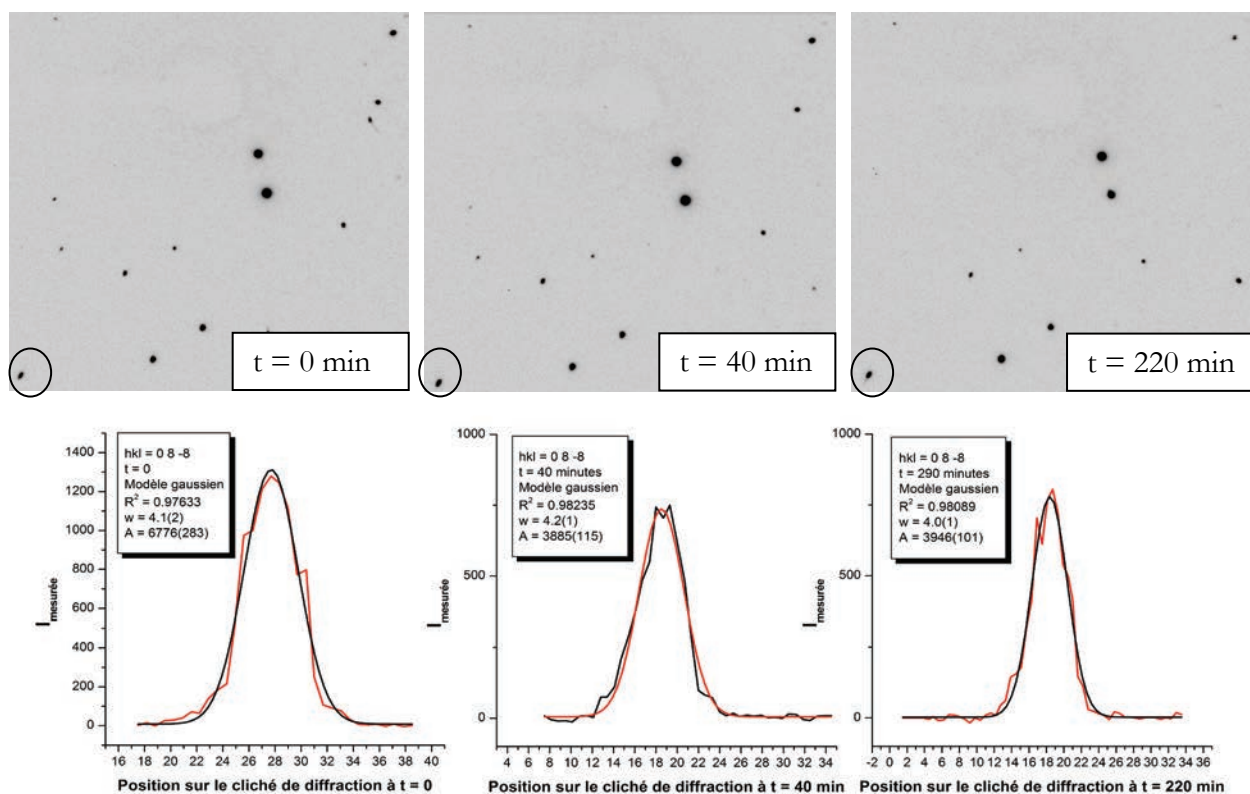


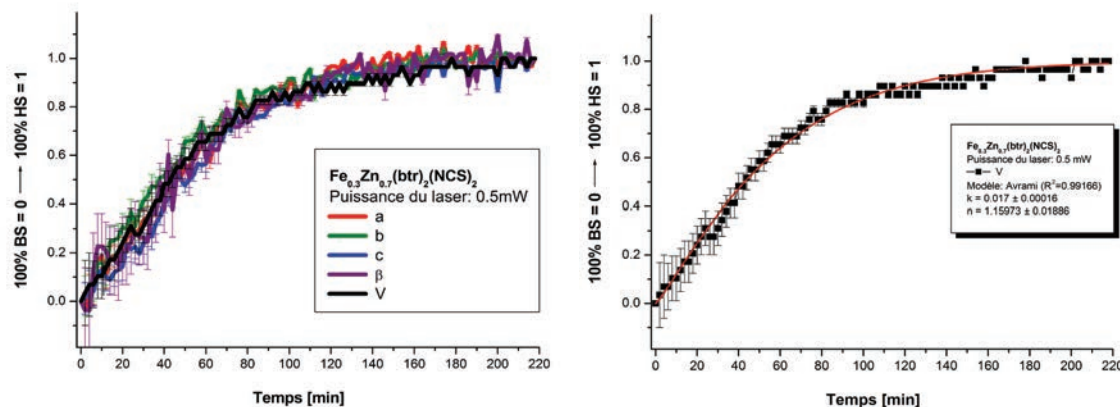
Figure III.57 Cliché de diffraction à $t = 0, 40$ et 220 minutes de la photoexcitation à $P_{\text{LASER}} = 0.5\text{mW}$ du composé $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ et profil gaussien du pic encerclé (0 8 -8).

$\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$

La figure III.59 montre l'évolution des paramètres de maille pendant la photoconversion à puissance de la lumière $P_{\text{LASER}} = 0.5\text{mW}$ du composé $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$. Dans la partie droite de la même figure, l'évolution du volume de maille est affinée par le modèle d'Avrami.

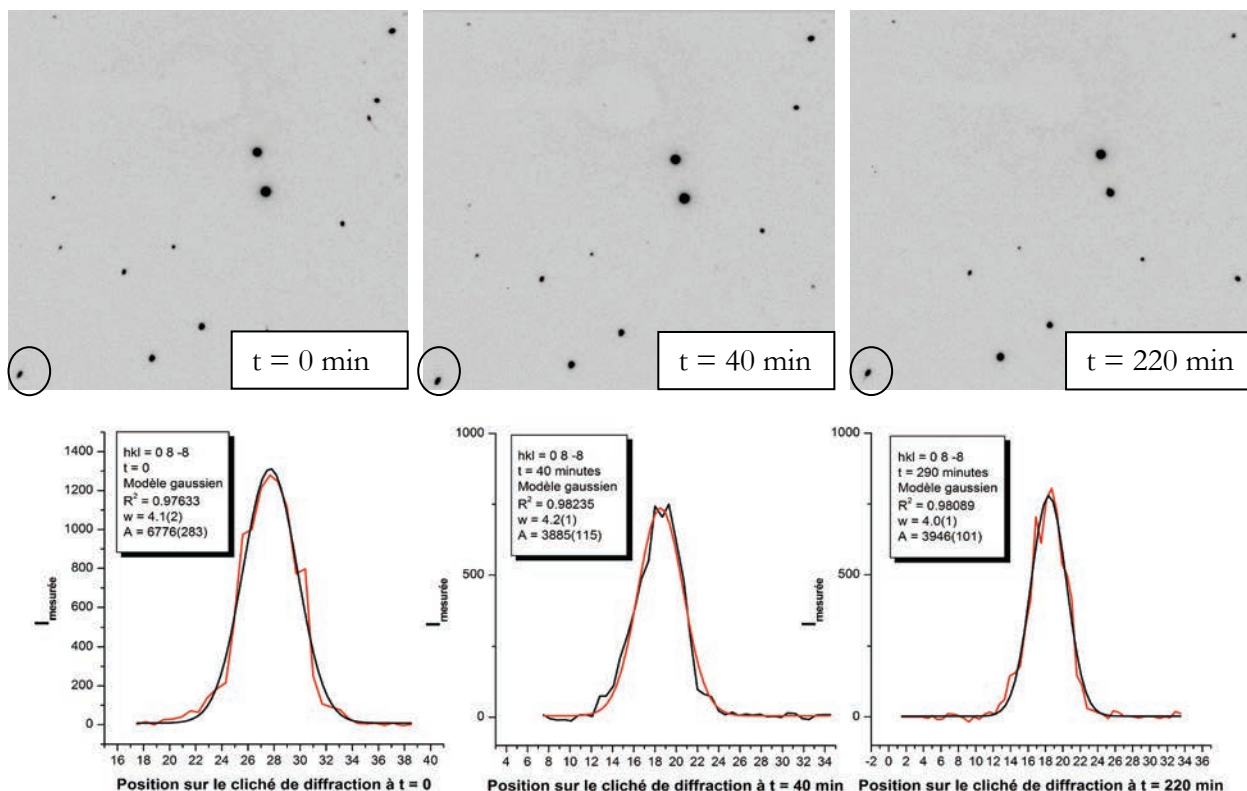
Le composé $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ est entièrement photoconverti en 220 minutes à une puissance de $P_{\text{LASER}} = 0.5\text{mW}$.

Une cinétique proche d'une monoexponentielle ($n \approx 1.2$) est observée et le temps caractéristique de transformation est obtenu à $\tau_{\text{transf}} = 1/k = 58$ minutes. L'écart sur les paramètres de maille est plus important à l'état BS témoignant de la dilution au zinc ; pendant le passage vers l'état HS, l'écart diminue car le réseau est harmonisé (le rayon ionique du zinc correspond grossièrement au rayon de l'ion de $\text{Fe}_{\text{HS}}^{\text{II}}$). En termes d'exemple, l'erreur expérimentale associée au volume de la maille est de 0.1% à $t = 0$ et elle diminue progressivement à 0.05% quand le composé est totalement converti en état HS. Également, l'erreur sur le changement du volume de la maille est d'environ 10% en début d'expérience contre moins d'un pourcent à la fin de la photoconversion.


Figure III.58

 Cinétique de photoconversion à $P_{\text{LASER}} = 0.5 \text{ mW}$ dans le composé $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$.

Aucune anisotropie de l'évolution des paramètres de maille n'est observable. Au début de la photoexcitation, une légère avance du paramètre b et un retard du paramètre c sont visibles. Leur différence se situe cependant dans la gamme d'erreur et, en conséquence, il n'est pas possible de la relier à l'évolution de la structure. On observe sur les clichés de diffraction (figure III.60) un allongement des pics qui se trouvent aux bords du détecteur CCD.


Figure III.59 Cliché de diffraction à $t = 0, 40$ et 220 minutes de la photoexcitation à $P_{\text{LASER}} = 0.5 \text{ mW}$ du composé $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ et profil gaussien du pic encerclé (0 8 -8).

La figure III.60 montre le même cliché au début, au milieu et en fin d'expérience et le profil du pic (0 8 -8) affiné par une courbe gaussienne. Ce pic est légèrement élargi de $w_{t=0} = 4.1(2)$ en début d'expérience vers $w_{t=40\text{min}} = 4.2(1)$ quand environ 50% des sites de transition sont convertis

vers l'état HS. Le profil le plus fin doit être observé en fin d'expérience, comme les rayons ioniques de $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ et Zn sont très proches. L'ajustement du profil du pic (0 8 -8) confirme cela et indique une largeur de la courbe gaussienne de $w_{t=220\text{min}} = 4.0(1)$.

Comparaison

L'expérience de détection de l'effet seuil a nécessité de choisir pour chaque composé (chaque taux de dopage) la puissance laser la plus adaptée pour la photoconversion. Il n'est donc pas possible d'établir de comparaison en utilisant l'échelle de temps absolue. Pour cette raison, nous rapportons sur la figure III.61 une superposition de l'évolution du volume de la maille élémentaire en fonction de l'échelle de temps réduite $t/t_{1/2}$. Il est important de rappeler ici que l'irradiation n'est pas forcément parfaitement homogène dans tout l'échantillon dû à l'absorption de la lumière par le monocristal.

La courbe d'évolution du volume de maille, représentative de la cinétique d'avancement de la photoconversion du point de vue du réseau cristallin, est fortement dépendante du taux de dilution. La transition devient globalement de plus en plus graduelle pour un taux de dilution au zinc augmentant. Pour $x = 0.8$ et $x = 0.7$, la photoconversion présente un caractère sigmoïdal indiquant une forte coopérativité du processus, alors que pour $x = 0.3$, cette coopérativité est perdue, la courbe de transition correspondante prenant un caractère monoexponentiel (cinétique du premier ordre).

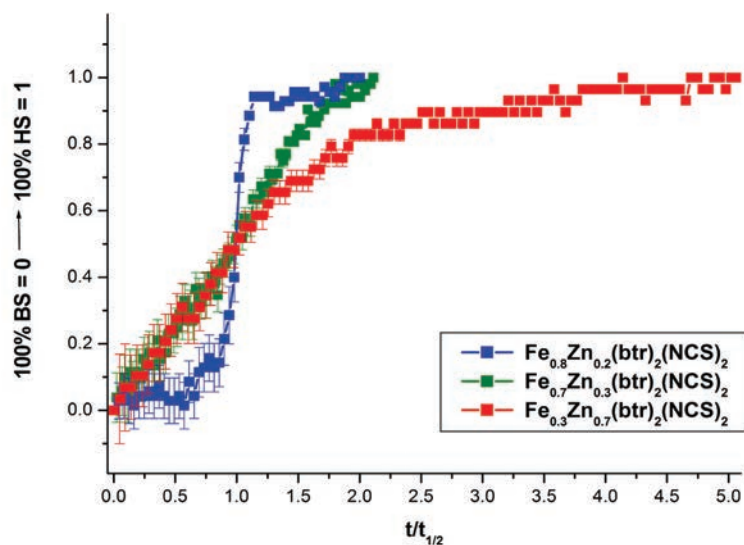


Figure III.60 Cinétiques de photconversion à différentes P_{LASER} dans les composés dilués $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ à échelle de temps réduit.

La première étape de la transition, entre $t/t_{1/2} = 0$ et $t/t_{1/2} \sim 0.75$ correspond à la période de fluctuation-nucléation durant laquelle l'excitation lumineuse induit aléatoirement la photoconversion $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ de certaines espèces $\text{Fe}^{\text{II}} \text{BS}$. Cette période de fluctuation-nucléation est évidente dans le cas $x = 0.8$ et s'atténue très rapidement avec la dilution. On peut donc en conclure que l'inclusion d'ions Zn^{II} dans le réseau cristallin favorise la nucléation en jouant le rôle d'impuretés abaissant localement l'énergie d'activation à la nucléation. L'étape de nucléation pour les taux de dopage $x =$

0.7 et $x = 0.3$ est très similaire, les courbes de conversion correspondantes sont pratiquement superposables sur la figure III.61.

A partir de $t/t_{1/2} \sim 0.75$ s'établit l'étape de croissance de domaines proprement dite. Le composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ présente une expansion très rapide et abrupt du volume de maille associée à la croissance des domaines HS à partir de $t/t_{1/2} \sim 0.75$, qui est terminée vers $t/t_{1/2} \sim 1.25$. Les domaines HS contiennent en moyenne environ 20% d'espèces Zn^{II} . Pour l'échantillon $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ au taux de dopage légèrement supérieur, une croissance de domaines HS a également lieu, mais de manière beaucoup plus atténuée, et se prolonge jusqu'à $t/t_{1/2} \sim 2.0$. Dans ce cas, les espèces Zn^{II} un peu plus nombreuses que pour $x = 0.8$ bloquent, et corrélativement ralentissent, très certainement la propagation des parois de domaine. Pour $x = 0.3$, la croissance de domaine n'a pratiquement pas lieu étant donné la très forte dilution des espèces Fe^{II} dans la matrice Zn^{II} : il n'y a pratiquement pas de comportement coopératif. La photoconversion s'établit dans ce cas uniquement par nucléation, par le renversement aléatoire d'espèces $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ sous l'effet de l'irradiation lumineuse.

III.9 Conclusion sur les mécanismes de transition

Comme il l'a été dit auparavant, il est délicat de comparer les cinétiques de transition correspondant aux processus de photoexcitation et de relaxation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$, étant donné que les mesures ont été réalisées sur des monocristaux individuels et que des puissances LASER différentes ont été employées. Les temps caractéristiques obtenus lors des affinements par des lois de type Avrami ne sont pas comparables. L'exposant d'Avrami n est quant à lui une grandeur indépendante du temps de transition qui caractérise l'allure de la courbe de transition. Le tableau III.35 compare les exposants obtenus lors de la relaxation (III.5,6), et lors de la photoexcitation à puissance LASER constante (III.8.2), et indique les observations faites concernant la séparation de phase. La figure III.62 indique les exposants retenus lors de différentes mesures de relaxation et de photoexcitation.

	n_V (III.5,6)	n_V (III.8.2)
$\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	48.6(9.6) Sép. de phase	-- Sép. de phase multiple
$\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	7.4(8)	9.7(8) Sép. de phase
$\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	4.8(2)	1.22(5) (période de nucléation, courbe sigmoïdale) 2.35(7) (période de transition, courbe linéaire)
$\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	3.6(1)	1.16(2)

Tableau III.35

Exposants d'Avrami obtenus par affinement de l'évolution du volume de la maille élémentaire pendant les processus de relaxation et photoexcitation dans les composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 0.8, 0.7, 0.3$).

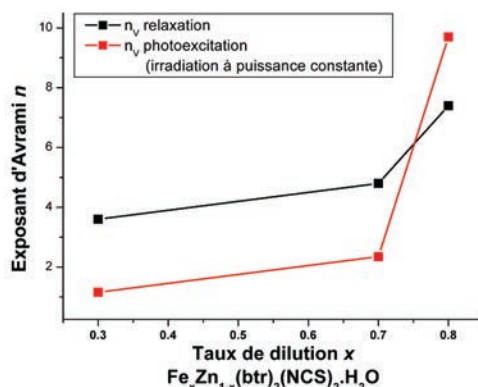


Figure III.61 Exposants d'Avrami décrivant les processus de conversion dans les composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.8, 0.7, 0.3$)

Le composé pur $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ présente une séparation de phase dans les deux régimes (photoinduit et relaxation) caractérisée de plus par une multinucléation dans le cas de la photoexcitation. La photoexcitation induit la formation de plusieurs nucléi stables. Leur légère désorientation relative est maintenue lors des étapes de croissance des domaines HS. Contrairement aux résultats rapportés par Pillet et al. [III.2], nous n'observons pas ici de reconstruction du réseau cristallin en fin de photoexcitation; l'origine de ce processus n'est donc pas éclaircie. Une forte anisotropie de la transition a été mise en évidence par l'étude de l'évolution des paramètres de maille et des intensités diffractées suivant les différentes directions principales (h00), (0k0) et (00l). Une propagation plus graduelle et plus précoce de la transition a été caractérisée suivant la direction cristallographique a , correspondant à la direction inter-feuillet de la structure cristalline. Nous avons également conclu que la phase cristalline HS est plus flexible (du point de vue élastique) que la phase cristalline BS, les relaxations structurales et l'accommodation des contraintes élastiques liées à la formation de parois de domaine se produisent majoritairement dans la phase HS. Nous avons en effet montré que celle-ci présente des perturbations de la structure plus importantes lors de la transition que la phase BS. On peut en effet suspecter que les contraintes élastiques et les distorsions structurales au voisinage proche d'une paroi de domaine ne sont pas symétriquement réparties de chaque côté de la paroi, mais majoritairement présente du côté de la phase HS. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par une étude en microscopie à force atomique (AFM) menée en fonction de la température au voisinage d'une paroi de domaine. Le tableau III.36 compare les paramètres d'Avrami pour les processus de photoconversion du composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ Photoexcitation à 40 mW	k_v	τ_v	n_v	
III.8.1	$0.00228(3) \text{ min}^{-1}$	439 min	61(5)	Sép. de phase multiple
III.8.2	$0.0200(1) \text{ min}^{-1}$	50 min	9.7(8)	Sép. de phase simple

Tableau III.36 Paramètres du modèle d'Avrami obtenus par affinement de l'évolution du volume de la maille élémentaire pendant les processus de photoexcitation dans le composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

III. Dynamique de photo-commutation et de relaxation dans les systèmes $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Le dopage isostructural avec des ions Zn^{II} modifie fortement le mécanisme de transition, comme le montrent les courbes de transitions correspondantes et les exposants d'Avrami obtenus. En effet, les courbes de transition deviennent plus graduelles pour les composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.8, 0.7, 0.3$) par rapport au composé pur $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. L'exposant d'Avrami devient de plus en plus faible à mesure que la dilution augmente (x diminue). D'une manière générale, on peut en conclure que la dilution empêche à la fois la formation de domaine de spin et bloque leur croissance et bloquant la propagation des parois de domaine. Au fur et à mesure que le caractère coopératif de la transition diminue, l'anisotropie révélée pour le composé Fe pur s'atténue.

Le phénomène de séparation de phase disparaît progressivement avec l'incorporation d'ions Zn^{II} dans le réseau cristallin. En effet, aucune séparation de phase n'apparaît pour les systèmes dilués lors du processus de relaxation; la séparation de phase est préservée dans la photoexcitation pour $x = 0.8$ seulement. La différence entre les paramètres de maille de la phase HS et de la phase BS diminue fortement avec l'augmentation de la concentration en espèces Zn^{II} . La différence de volume de maille est de l'ordre de 4.8% pour le composé Fe pur et diminue à seulement 1.4% pour le composé $\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

La grande différence de paramètres de maille contrôle d'une certaine manière la distorsion structurale induite par la transition de spin et semble être une condition nécessaire à un phénomène de séparation de phase cristallographique.

Par ailleurs, la séparation de phase ne paraît pas être complètement intrinsèque à l'échantillon car le composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ présente une séparation de phase lors de la photoexcitation seulement. De plus, lors de l'expérience de détection de l'effet seuil, la puissance du LASER est augmentée pas à pas, et une multinucléation a été caractérisée, c'est-à-dire une séparation de phase avec formation de plusieurs domaines HS légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. On peut ici supposer que l'augmentation progressive de la puissance du LASER a induit cette multinucléation qui n'a pas été observée lors de l'étude cinétique de photoexcitation à puissance constante $P_{\text{LASER}} = 40 \text{ mW}$.

La comparaison des courbes de transition à $P_{\text{LASER}} = 40 \text{ mW}$ lors de l'expérience de détection de l'effet seuil et lors de l'expérience de cinétique de photocommutation pour ce composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ est intéressante. Pour l'expérience de détection de l'effet seuil, lorsque la puissance du LASER est ajustée à 40 mW, aucun régime de fluctuation-nucléation n'est constaté (voir figure III.45), alors qu'un tel régime est clairement mis en évidence sur la figure III.54.

On peut donc en conclure que la photoexcitation du cristal à puissance réduite dans l'expérience de détection de l'effet seuil a généré la formation de nucléi stables, sans permettre réellement leur croissance. Ceci peut expliquer la différence de comportement entre ces deux expériences, nucléation simple avec séparation de phase dans un cas et multinucléation dans l'autre cas.

Les processus de photocommutation et de relaxation ne suivent pas exactement les mêmes mécanismes. Dans certains cas (pour $x = 0.8$ par exemple), un phénomène de séparation de phase apparaît lors de la photoexcitation, alors que la relaxation s'établit sans séparation de phase. Cette différence peut provenir tout d'abord de l'inhomogénéité d'excitation qui favorise la séparation de phase comme discuté précédemment. D'autre part, la relaxation s'établit par des fluctuations thermiques qui induisent aléatoirement la conversion d'espèces $\text{Fe}^{\text{II}} \text{HS}$ en $\text{Fe}^{\text{II}} \text{BS}$. Si ces espèces sont proches d'une paroi de domaine, elles deviennent stables et participent à la propagation de la paroi de domaine et donc à la croissance du domaine considéré. Le phénomène de photoexcitation s'opère quant à lui par des fluctuations optiques, l'irradiation induit la commutation aléatoire d'espèces $\text{Fe}^{\text{II}} \text{BS}$ en $\text{Fe}^{\text{II}} \text{HS}$ qui participent de la même manière à la propagation des parois de domaines HS en formation.

III.10 Bibliographie

- [III.1] Pillet, S., Hubsch, J., & Lecomte, C. (2004). Single crystal diffraction analysis of the thermal spin conversion in $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2](\text{H}_2\text{O})$: Evidence for spin-like domain formation. *European Physical Journal B*, 38(4), 541-552.
- [III.2] Pillet, S., Legrand, V., Souhassou, M., & Lecomte, C. (2006). Kinetics of light-induced first-order phase transformation in molecular solids: $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 74(14), 140101
- [III.3] Morscheidt, W., Jeftić, J., Codjovi, E., Linares, J., Bousseksou, A., Constant-Machado, H., Varret, F. (1998). Optical detection of the spin transition by reflectivity: Application to $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Measurement Science and Technology*, 9(8), 1311-1315.
- [III.4] Rotaru, A., Dîrtu, M. M., Enachescu, C., Tanasa, R., Linares, J., Stancu, A., Garcia, Y. (2009). Calorimetric measurements of diluted spin crossover complexes $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ with $\text{M} = \text{Zn}$ and Ni . *Polyhedron*, 28(13), 2531-2536.
- [III.5] Constant-Machado, H., Linares, J., Varret, F., Haasnoot, J. G., Martin, J. P., Zarembowitch, J., Dworkin, A., Bousseksou, A. (1996). Dilution effects in a spin crossover system, modelled in terms of direct and indirect intermolecular interactions. *Journal De Physique I*, 6(9), 1203-1216.
- [III.6] Tanasa, R., Enachescu, C., Stancu, A., Linares, J., Codjovi, E., Varret, F., Haasnot, J. (2005). First-order reversal curve analysis of spin-transition thermal hysteresis in terms of physical-parameter distributions and their correlations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 71(1), 014431-1-014431-9.
- [III.7] ry, P., & Reedijk, J. (1987). A copper(II) dope as a detector for the high-spin \leftrightarrow low-spin transition in the two-dimensional compound $[\text{trans-bis}(\text{thiocyanato})\text{bis}(4,4'\text{-bi-1,2,4-triazole})\text{iron}]$ hydrate. *Journal of the American Chemical Society*, 109(17), 5272-5273.
- [III.8] Legrand, V., Pillet, S., Carbonera, C., Souhassou, M., Létard, J. -, Guionneau, P., Lecomte, C. (2007). Optical, magnetic and structural properties of the spin-crossover complex $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ in the light-induced and thermally quenched metastable states. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (36), 5693-5706.

- [III.9] Vreugdenhil, W., Van Diemen, J. H., De Graaff, R. A. G., Haasnoot, J. G., Reedijk, J., Van Der Kraan, A. M., Kahn, O., Zarembowitch, J. (1990). High-spin α low-spin transition in $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4,4'\text{-bis-1,2,4-triazole})_2](\text{H}_2\text{O})$. X-ray crystal structure and magnetic, Mössbauer and EPR properties. *Polyhedron*, 9(24), 2971-2979.
- [III.10] Guionneau, P., Brigouleix, C., Barrans, Y., Goeta, A. E., Létard, J. - F., Howard, J. A. K., Gaultier, J., Chasseau, D. (2001). High pressure and very low temperature effects on the crystal structures of some iron(II) complexes. *Comptes Rendus De l'Academie Des Sciences - Series IIC: Chemistry*, 4(2), 161-171.
- [III.11] Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Létard J.-F., Chasseau D., (2004) Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}_n(\text{NCS})_2]$ Complexes. In: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, Top. Curr. Chem., vol. 234, Springer-Verlag
- [III.12] Vreugdenhil, W., Gorter, S., Haasnoot, J. G., & Reedijk, J. (1985). Spectroscopic and magnetic properties of a new class of two-dimensional bitriazole compounds: The X-ray structure of poly-bis(thiocyanato-N)-bis- μ -(4,4'-bis-1,2,4-triazole-N1,N1')-cobalt(II) monohydrate. *Polyhedron*, 4(10), 1769-1775.
- [III.13] Martin, J. -, Zarembowitch, J., Bousseksou, A., Dworkin, A., Haasnoot, J. G., & Varret, F. (1994). Solid state effects on spin transitions: Magnetic, calorimetric, and Mössbauer - effect properties of $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(4,4'\text{-bis-1,2,4-triazole})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mixed-crystal compounds. *Inorganic Chemistry*, 33(26), 6325-6333.
- [III.14] Martin, J. – M., Zarembowitch, J., Dworkin, A., Haasnoot, J. G., & Codjovi, E. (1994). Solid-state effects in spin transitions: Role of iron(II) dilution in the magnetic and calorimetric properties of the series $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(4,4'\text{-bis(1,2,4-triazole)})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry*, 33(12), 2617-2623.
- [III.15] Enachescu, C., Tanasa, R., Stancu, A., Codjovi, E., Linares, J., & Varret, F. (2004). FORC method applied to the thermal hysteresis of spin transition solids: First approach of static and kinetic properties. *Physica B: Condensed Matter*, 343(1-4), 15-19.
- [III.16] Tanasa, R., Enachescu, C., Stancu, A., Varret, F., Linares, J., & Codjovi, E. (2007). Study of impurities effect in spin crossover compounds using first order reversal curves (FORC) method. *Polyhedron*, 26(9-11), 1820-1824.
- [III.17] Nicolazzi, W., Pillet, S., & Lecomte, C. (2009). Photoinduced phase separation in spin-crossover materials: Numerical simulation of a dynamic photocrystallographic experiment. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80, 132102
- [III.18] Baldé, C. (2008). Étude des propriétés optiques, magnétiques et photoinduites dans les matériaux à transition de spin : effets de la dilution de l'ion métallique. Thèse Université Bordeaux I
- [III.19] Kahn, O. (1993) *Molecular Magnetism*, VCH, New York
- [III.20] Clark, R. C., Reid, J. S. (1995). The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals. *Acta Crystallographia*, A51, 887-897
- [III.21] Sheldrick. G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographia*, A64, 112-122
- [III.22] Hauser, A., Gütllich, P., & Spiering, H. (1986). High-spin \rightarrow low-spin relaxation kinetics and cooperative effects in the $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ and $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltetrazole) spin-crossover systems. *Inorganic Chemistry*, 25(23), 4245-4248.
- [III.23] Legrand, V. (2005). Cristallographie et photocristallographie haute résolution de composés moléculaires à transition de spin : propriétés structurales, électroniques et mécanismes de conversion. Thèse Université Henri Poincaré, Nancy I.

IV. Élaboration contrainte de nanoparticules dans des milieux inverses à base de tensioactif 3

IV.1. Introduction sur les systèmes inverses à base de tensioactif.....	3
IV.1.1. Les systèmes moléculaires organisés (SMO)	4
IV.1.2. Phase micellaire inverse	4
IV.1.3. Structures de type cristal liquide.....	6
IV.1.3.1. Phase lamellaire	7
IV.1.3.2. Phase hexagonale.....	7
IV.1.3.3. Phase cubique	8
IV.1.4. Synthèse de nanoparticules en environnement confiné.....	9
IV.1.4.1. Principe de synthèse contrainte en milieu micellaire inverse	9
IV.1.4.2. Principe de synthèse contrainte en milieu cristal liquide	10
IV.1.4.3. Paramètres clés influençant la taille des nanoparticules	11
IV.1.5. Définition des conditions de synthèse et objectifs	12
IV.1.5.1. Choix du système inverse à base de tensioactif.....	12
IV.1.5.2. Méthodes de caractérisation	13
IV.2. Polymères de coordination de la famille $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_{2 \cdot x}(\text{solv})$	14
IV.2.1. Propriétés structurales	14
IV.2.1.1. Structure de la chaîne polymérique	14
IV.2.1.2. Influence du groupement fonctionnel R et du contre-ion A	16
IV.2.1.3. Influence des molécules de solvant.....	16
IV.2.2. Propriétés de thermochromisme.....	17
IV.3. Synthèse et propriétés physico-chimiques des composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous forme microcristalline.....	18
IV.3.1. Synthèse : influence du solvant	18
IV.3.2. Propriétés morphologiques des matériaux massifs	19
IV.3.3. Propriétés physico-chimiques et propriétés de transition	20
IV.3.3.1. Analyse élémentaire	20
IV.3.3.2. Propriétés magnétiques	20
IV.3.3.3. Mesures calorimétriques.....	21
IV.3.3.4. Diffraction des rayons X sur poudre	23
IV.4. Croissance confinée en milieu micellaire inverse	35
IV.4.1. Synthèse	35
IV.4.1.1. Détermination des diagrammes de phase.....	35

IV.4.1.2.	Protocole général de synthèse et d'extraction des particules.....	37
IV.4.1.3.	Étude systématique de cristallisation en milieu micellaire inverse	40
IV.4.2.	Propriétés morphologiques et physico-chimiques.....	43
IV.4.2.1.	Caractérisation du milieu micellaire.....	45
IV.4.2.2.	Propriétés morphologiques des particules extraites.....	50
IV.4.2.3.	Propriétés physico-chimiques des particules	56
IV.4.3.	Propriétés de transition de spin des particules.....	71
IV.4.3.1.	Propriétés magnétiques	71
IV.4.3.2.	Spectroscopie Raman en fonction de la température.....	72
IV.4.3.3.	Analyse des propriétés calorimétriques (DSC).....	76
IV.4.4.	Vieillessement et dégradation du matériau	77
IV.4.4.1.	Vieillessement du produit	77
IV.4.4.2.	Dégradation du produit.....	78
IV.4.5.	Proposition d'un modèle de croissance confinée	81
IV.5.	Synthèse de nanocristaux en milieu cristal liquide : aspects mécanistiques et cinétiques de la cristallisation	83
IV.5.1.	Caractérisation des phases cristal liquide et des nanoparticules	83
IV.5.2.	Protocole de synthèse et d'extraction des particules	84
IV.5.3.	Caractérisation structurale des phases cristal liquide.....	86
IV.5.3.1.	Calcul des paramètres structuraux d'une phase cristal liquide	87
IV.5.3.2.	Analyses par SAXS des phases cristal liquide.....	89
IV.5.4.	Caractérisation de l'avancement de la cristallisation et de la croissance.....	95
IV.5.4.1.	Spectroscopie UV-visible.....	95
IV.5.4.2.	Évolution de la morphologie des particules au cours de la réaction.....	98
IV.5.4.3.	Avancement de la cristallisation caractérisé par DRX	101
IV.5.4.4.	Proposition de modèle de croissance dans les cristaux liquides	109
IV.5.5.	Caractérisation de la transition dans les particules extraites.....	110
IV.5.5.1.	Mesures magnétiques et spectroscopie Raman	110
IV.5.5.2.	Mesures calorimétriques (DSC)	110
IV.5.6.	Conclusion.....	112
IV.5.6.1.	Influence du template.....	112
IV.5.6.2.	Propriétés des nanohybrides cristaux liquides - nanoparticule	113
IV.6.	Bibliographie	114

IV. Élaboration contrainte de nanoparticules dans des milieux inverses à base de tensioactif

Ce chapitre est dédié à la synthèse de nanoparticules du composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en utilisant des phases micellaires inverses et des phases cristal liquide inverses comme environnement confinant la croissance cristalline. Dans la première partie (IV.1) de ce chapitre, les milieux inverses à base de tensioactif ainsi que les principes de croissance cristalline confinée dans ces environnements sont exposés afin de définir une stratégie de synthèse appropriée et de présenter les objectifs de notre travail dans cette direction. Les propriétés des polymères de coordination de la famille $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_{2-x}(\text{solv})$ sont résumées dans le paragraphe IV.2. Nous présentons par la suite (IV.3) les synthèses et caractérisations de différents matériaux obtenus sous forme "massif" et relatifs au composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Les parties IV.4 à IV.5 correspondent à l'élaboration et à la caractérisation proprement dites de nanoparticules du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en phases micellaires et cristal liquide inverses.

IV.1. Introduction sur les systèmes inverses à base de tensioactif

Une molécule de tensioactif est composée de deux parties qui lui confèrent un caractère amphiphile : une partie hydrophile, aussi appelée « tête », et une « queue » hydrophobe. La propriété fondamentale des tensioactifs consiste à s'adsorber aux interfaces et ainsi à réduire la tension de surface. Différentes classes de tensioactifs peuvent être rencontrées selon l'éventuelle présence d'une charge dans leur partie hydrophile (tensioactifs anioniques, cationiques et zwitterioniques). Les tensioactifs non-ioniques utilisés dans ce travail ne comportent quant à eux pas de charge. Le caractère amphiphile des molécules de tensioactif hydrogéné non-ionique est le résultat de la présence simultanée d'un segment alkyle hydrophobe ($\text{R}_m = \text{C}_m\text{H}_{m+1}$) et d'une chaîne hydrophile qui est souvent constituée de motifs oxyéthyléniques hydrophiles $(\text{OC}_2\text{H}_4)_n$ nommés $(\text{EO})_n$. Cette dualité de la molécule permet la solubilisation simultanée d'eau et d'huile. Comme nous le verrons par la suite, notre choix de tensioactif s'est porté sur cette famille de tensioactifs non-ioniques R_mEO_n dans laquelle une grande variété de tensioactifs est disponible en fonction de m et n . La longueur (m) de la chaîne hydrophobe de la molécule et le nombre (n) de motifs oxyéthyléniques constituant la partie hydrophile varient. Cette flexibilité devrait permettre de trouver un environnement adapté à la synthèse des nanoparticules. La figure IV.1 montre une molécule de tensioactif polyoxyéthylénique.

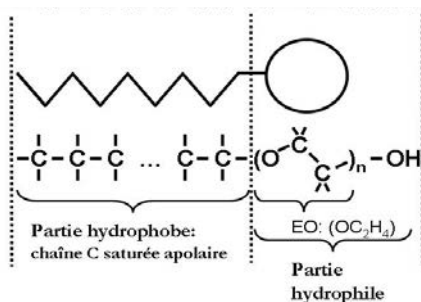


Figure IV.1 Structure moléculaire d'un tensioactif polyoxyéthylénique R_mEO_n .

IV.1.1. Les systèmes moléculaires organisés (SMO)

Gouverné par le principe de la minimisation d'énergie, et en fonction des propriétés du actif et des paramètres physico-chimiques comme la composition, la température ou la pression, ces molécules s'auto-organisent selon différentes géométries en symbiose avec une phase polaire (par ex. eau) et une phase apolaire (par ex. alcane). Parmi ces arrangements, on trouve entre autres des micelles ou des structures de type cristal liquide, regroupés sous le terme « Systèmes Moléculaires Organisés » (SMO). L'organisation s'y établit, en fonction de la nature du tensioactif, par des liaisons de type Van der Waals, hydrogène ou électrostatiques. L'environnement micellaire se caractérise par une organisation à courte distance, tandis qu'une structure cristal liquide présente une organisation à grande distance, comparable à un cristal, tout en gardant certaines propriétés d'un liquide. Pour cette raison, une phase cristal liquide est aussi appelée « mésophase ».

IV.1.2. Phase micellaire inverse

Le milieu est appelé « inverse » si la phase dispersée possède un caractère polaire et la phase continue un caractère apolaire. Les micelles inverses sont appelées « w/o » (« water-in-oil »), et sont constituées de globules de tensioactif éventuellement remplis d'eau et qui baignent dans un milieu huileux (Figure IV.2). Inversement, la terminologie « o/w » (« oil-in-water ») désigne un système micellaire « direct ».

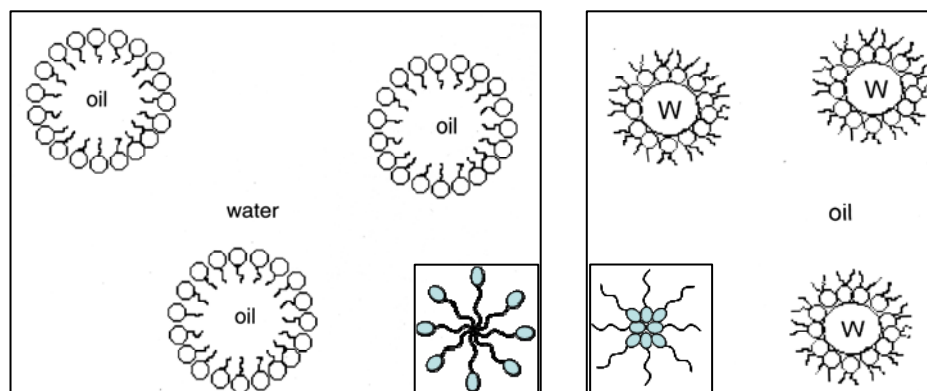


Figure IV.2

À gauche : Milieu micellaire direct. La phase continue polaire entoure les micelles directes. Les têtes hydrophiles des molécules de tensioactif sont orientées vers la phase continue, les queues lipophiles vers l'intérieur.

À droite : Milieu micellaire inverse. La phase polaire constitue l'intérieur des gouttelettes de tensioactif qui sont solubilisées dans la phase huileuse. Les têtes hydrophiles des molécules de tensioactif sont orientées vers l'intérieur de la micelle, les queues lipophiles pointent vers la phase continue. (Images : [IV.1])

Encarts : Micelles directes (gauche) et inverses (droite) dans un système tensioactif – phase continue. [IV.2]

Une phase micellaire est isotrope et thermodynamiquement stable. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons exclusivement aux systèmes w/o. Une micelle inverse désigne une gouttelette nanométrique, formée par des molécules de tensioactif, dans laquelle quelques

pourcents d'eau peuvent être solubilisés. Les têtes hydrophiles de la molécule de tensioactif sont orientées vers l'intérieur de la micelle, alors que les queues hydrophobes pointent vers le milieu apolaire. A température constante et pour un rapport huile/tensioactif donné, la taille de la micelle dépend principalement de la quantité d'eau incorporée. Ceci signifie que le nombre de molécules de tensioactif par micelle (nombre d'agrégation) doit augmenter en fonction de la quantité d'eau solubilisée ; ce nombre peut varier de quelques dizaines à quelques centaines de molécules. Notons qu'un milieu micellaire peut aussi être obtenu à partir d'un système à deux constituants : des micelles « vides » peuvent se former en absence d'eau (Figure IV.2, encarts), comme il existe des tensioactifs qui jouent simultanément le rôle de tensioactif et de phase apolaire continue en absence d'huile.

Une phase micellaire inverse peut solubiliser différentes substances, comme par exemple des réactifs, dont la localisation dépend de leur nature hydrophile, hydrophobe ou amphiphile. Une substance soluble dans l'eau ou hydrophile se solubilisera à l'intérieur de la micelle, ou sera éventuellement en contact avec les têtes hydrophiles des molécules de tensioactif. Par contre, une particule amphiphile s'enchevêtra dans la palissade de molécules de tensioactif, alors qu'une substance hydrophobe demeurera dans le milieu continu huileux sans perturber l'agrégat micellaire. La figure IV.3 illustre ces différentes possibilités. Ces distinctions sont particulièrement importantes pour comprendre le mécanisme de croissance in-situ comme nous le verrons par la suite.

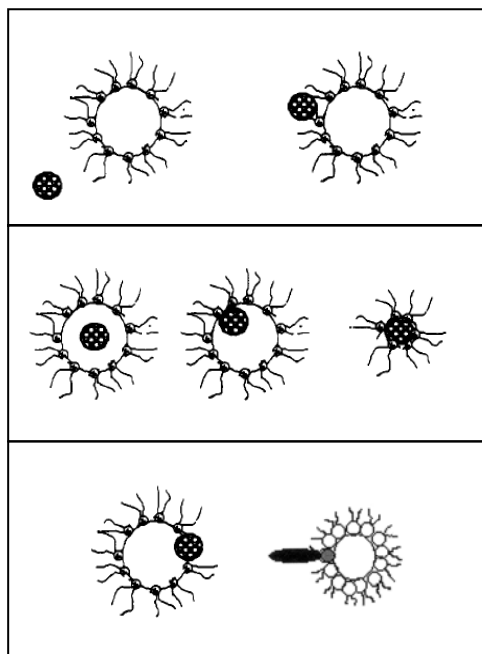


Figure IV.3 Sites de localisation/solubilisation d'une substance selon sa nature dans un SMO. [IV.1,5]
 En haut : Substance hydrophobe/lipophile
 Au milieu : Substance hydrophile/polaire
 En bas : Substance amphiphile : La molécule introduite s'oriente de la même façon que les molécules de tensioactif.

Due à leur faible viscosité, un comportement dynamique des systèmes micellaires, conduisant à un échange du contenu des micelles, a été mis en évidence. Il est estimé que l'échange de matière entre les micelles s'effectue à l'échelle de la micro- à la milliseconde [IV.3,4]. Sachant que 0.1% à 1% des collisions entre deux micelles parviennent à la coalescence des gouttelettes ceci mène à une diffusion de matière de l'ordre de $10^6 - 10^9 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ [IV.5]. Toutefois, La vitesse de diffusion dépend de la quantité d'eau dans la composition et de la concentration et la lipophobicit  des réactants.

Il est possible de déterminer la taille des micelles par des expériences de diffusion dynamique de la lumière (DLS, chapitre VI, Annexe 1); cependant, cette technique ne permet pas d'accéder aux paramètres structuraux des agrégats micellaires (agrégation de plusieurs micelles). Cette technique suppose que les particules sont sphériques et le résultat n'est valide qu'à condition de s'affranchir des interactions entre particules, supposant par conséquent des mesures en milieu dilué.

IV.1.3. Structures de type cristal liquide

Le terme cristal liquide ou m esophas e désigne une phase qui possède à la fois un ordre structural comme un cristal et la viscosité d'un liquide. Des structures de type cristal liquide peuvent apparaître à partir d'une phase micellaire inverse par augmentation de la concentration en tensioactif. Leur formation est guidée par le principe de minimisation d'énergie. Les systèmes à base de tensioactifs forment des cristaux liquides appel es lyotropes.

En comparaison avec les systèmes micellaires, la viscosité élevée des cristaux liquides restreint leur nature dynamique, car l'échange de matière procède uniquement à l'échelle locale. Des processus de réorganisation moléculaire se jouent à l'échelle de la microseconde, alors que des processus d'agrégation ou de réorganisation des structures amphiphiles peuvent prendre jusqu'à plusieurs semaines ou mois [IV.7].

Différentes structures de type cristal liquide peuvent être obtenues en fonction de la température et de la concentration des différents constituants, solvant polaire, huile et tensioactif. On distingue ainsi trois grands types d'arrangements structuraux : des cristaux liquides à structure lamellaire, hexagonale et cubique. La nature générale anisotrope des cristaux liquides lyotropes traduit la dépendance des propriétés physiques vis à vis de l'orientation dans l'espace. Les propriétés de biréfringence permettent de distinguer aisément les phases lamellaires, isotropes et hexagonales par microscopie sous lumière polarisée dû à leur texture particulière ; leur structure peut être déterminée plus précisément par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, chapitre VI, Annexe 1). Les pics de diffusion dans le diagramme correspondant témoignent de l'organisation à longue distance. Leur indexation permet d'identifier sans ambigüité la nature des phases.

Chacune de ces structures possède des propriétés spécifiques suite à leur organisation structurale particulière, celles-ci sont détaillées ci-dessous.

IV.1.3.1. Phase lamellaire

La phase lamellaire est constituée de bicouches de molécules de tensioactif arrangées parallèlement (figure IV.4 à gauche). Ce type de cristal liquide peut solubiliser de l'eau entre les têtes polaires et de faibles quantités d'huile entre les plans apolaires des couches de tensioactif. Cette phase se caractérise par une viscosité élevée et par son anisotropie optique ; sa texture au microscope optique polarisant présente souvent des trèfles et/ou des stries huileuses (figure IV.4 à droite). Les bicouches de tensioactif donnent lieu à un empilement périodique régulier, caractérisé en diffusion des rayons X aux petits angles par l'apparition des pics avec un espacement constant de la famille d_{n0} ($n = 1, 2, 3, \dots$).

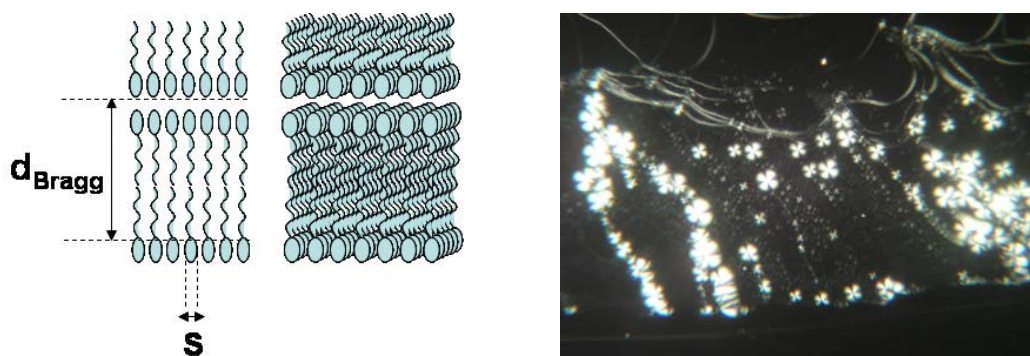


Figure IV.4 Phase lamellaire.
 À droite : Empilement de bicouches de tensioactif [IV.2]
 À gauche : Texture d'une phase cristal liquide lamellaire sous microscope optique à lumière polarisée.

IV.1.3.2. Phase hexagonale

Des cylindres, formés de molécules de tensioactif, infinis et parallèles forment l'unité de base d'une phase cristal liquide hexagonale. Ils s'empilent dans un réseau bidimensionnel hexagonal, ce réseau étant perpendiculaire au plan de leur section. Dans une phase directe H_1 , l'intérieur de ces cylindres contient la phase huileuse et les têtes polaires sont orientées vers l'extérieur. Si les parties polaires pointent vers l'intérieur, il s'agit d'une phase hexagonale inverse H_2 (figure IV.5). L'indice 1 se réfère pour chacune des phases aux structures directes huile-dans-eau et l'indice 2 aux structures inverses eau-dans-huile.

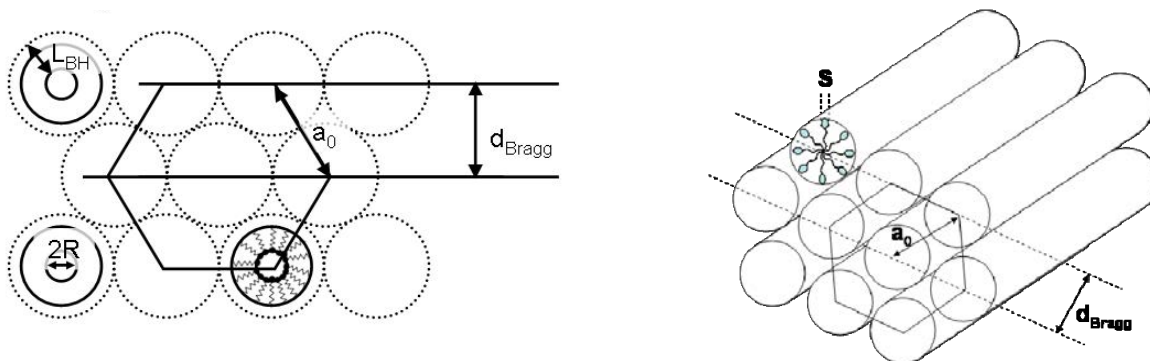


Figure IV.5 Représentations d'une phase cristal liquide avec ses paramètres structuraux.
 À gauche : phase inverse
 À droite ([IV.2]) : phase directe (cf. orientation des molécules de tensioactif).

L'empilement régulier des tubes est mis en évidence par diffusion des rayons X aux petits angles, les premières raies caractéristiques portent les indices d_{10} , d_{11} , d_{20} et d_{21} . La distance de Bragg associée au premier pic $d_{10} = d_{\text{Bragg}}$ du spectre SAXS correspond à la distance entre deux couches de cylindres (Figure IV.5). Le pic d_{11} indique la séparation cylindre – cylindre et correspond géométriquement au paramètre de maille $a_0 = 2d_{10} / \sqrt{3}$.

Les phases hexagonales présentent une anisotropie optique et se détectent au microscope optique polarisant par leur texture spécifique : des formes géométrique ou des zones de stries d'orientation variée constituant une image assimilable à des glaciers ou au « tigre » de Franz Marc (figure IV.6).

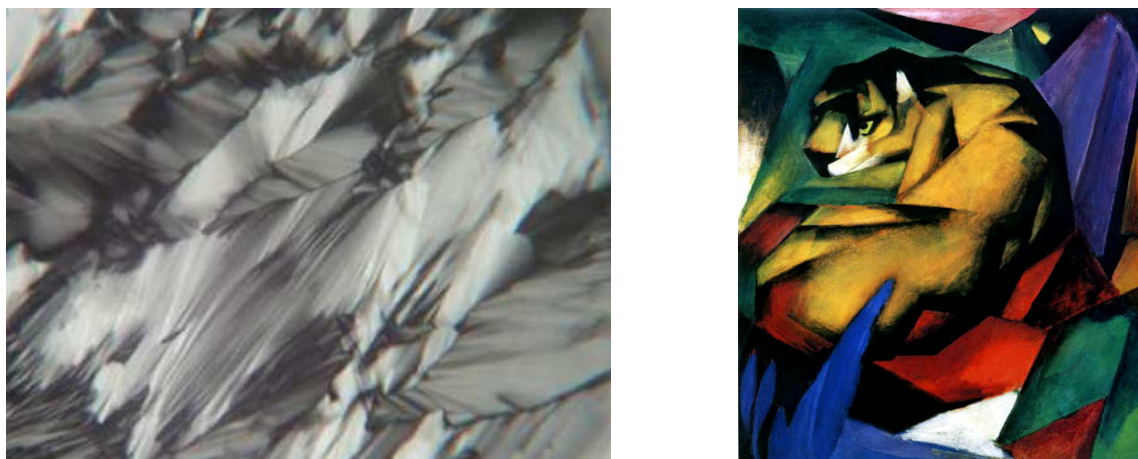


Figure IV.6 Phase hexagonale

À gauche : Texture d'une phase cristal liquide hexagonale sous microscope optique à lumière polarisée. [IV.8]
 À droite : Franz Marc, « Le tigre » (Städtische Galerie im Lenbachhaus, Munich)

Les parties polaires et apolaires de la phase cristal liquide hexagonale peuvent être caractérisées par un paramètre qui leur est associé. Le rayon hydrophile R comprend le rayon du cœur aqueux et la taille des têtes hydrophiles des molécules de tensioactif. La longueur des queues hydrophobes et l'épaisseur de la couche d'huile constituent l'épaisseur hydrophobe. Cette grandeur n'étant pas constante, la valeur minimale est considérée qui se déduit de $a_0 = 2R + 2L_{BH} = d_{11}$. La position angulaire relative des pics de diffusion dans le spectre par rapport au premier pic d_{10} est de d_{10} (1), d_{11} ($\sqrt{3}$), d_{20} ($\sqrt{4}$), d_{21} ($\sqrt{7}$). La relation entre les distances interréticulaires dans un réseau hexagonal est donnée par l'équation IV.1:

$$d_{hk} = \frac{d_{10}}{\sqrt{h^2 + k^2 + hk}} \quad \text{Équation IV.1}$$

IV.1.3.3. Phase cubique

Les phases cristal liquide cubiques se caractérisent souvent par une très forte viscosité et par une isotropie optique. Elles existent en adoptant des symétries différentes; une expérience SAXS est nécessaire pour déterminer l'organisation exacte à l'aide des raies caractéristiques du

groupe d'espace. Deux types de phases cubiques se différencient à travers leur structure de base : micellaires I_1 et I_2 ou bicontinues V_1 et V_2 . Dans une phase cubique micellaire, des agrégats micellaires s'agencent dans une maille cubique (Figure IV.7 à gauche). Une phase bicontinue est quant à elle composée de canaux comme dans le cas d'une phase hexagonale. L'interconnexion de ces canaux donne lieu à la formation de deux réseaux enchevêtrés mais indépendants (Figure IV.7 à droite).

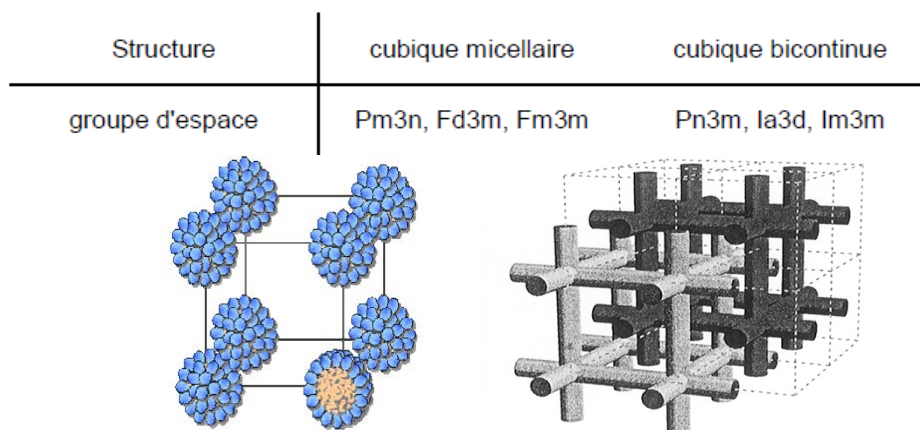


Figure IV.7 Phases cubiques

En haut : Groupes d'espace communément rencontrés dans le cas des phases cubiques micellaires et bicontinues.

En bas : Représentations schématiques d'une phase cubique micellaire directe de groupe d'espace $Pm3n$ (à gauche) et d'une phase cubique bicontinue directe de groupe d'espace $Im3m$ (à droite). [IV.8,9]

IV.1.4. Synthèse de nanoparticules en environnement confiné

De part leur structure très particulière et ajustable, et notamment la taille et la forme des réservoirs aqueux (sphère pour les micelles inverses, canaux pour les cristaux liquides hexagonaux inverses par ex.), les milieux inverses à base de tensioactif présentés ci-dessus peuvent être utilisés comme matrice hôte pour induire une croissance cristalline contrainte ou confinée.

IV.1.4.1. Principe de synthèse contrainte en milieu micellaire inverse

La structure (géométrie, taille) spécifique des phases micellaires inverses peut conceptuellement être mise à profit pour servir de milieux de cristallisation (sorte de nanoréacteur) contraignant la croissance cristalline dans les trois dimensions et ainsi façonner d'une manière rationnelle des nanocristaux.

La croissance dans de tels milieux confinés est par ailleurs limitée par la disponibilité des réactifs ; le caractère dynamique des SMO permet un échange de réactifs entre les nanoréacteurs. A faible concentration en réactifs, on suppose que la structure du milieu micellaire n'est pas perturbée par la présence de ces réactifs en solution. Nous discutons ci-dessous du principe de synthèse en milieu micellaire inverse, des arguments similaires peuvent être adaptés pour les synthèses en milieu cristal liquide.

Le principe de synthèse général consiste à préparer séparément deux microémulsions contenant respectivement les réactifs A et B, puis à les mélanger sous agitation pour favoriser les échanges de matière et initier la réaction proprement dite par la formation d'un complexe AB (Figure IV.8).

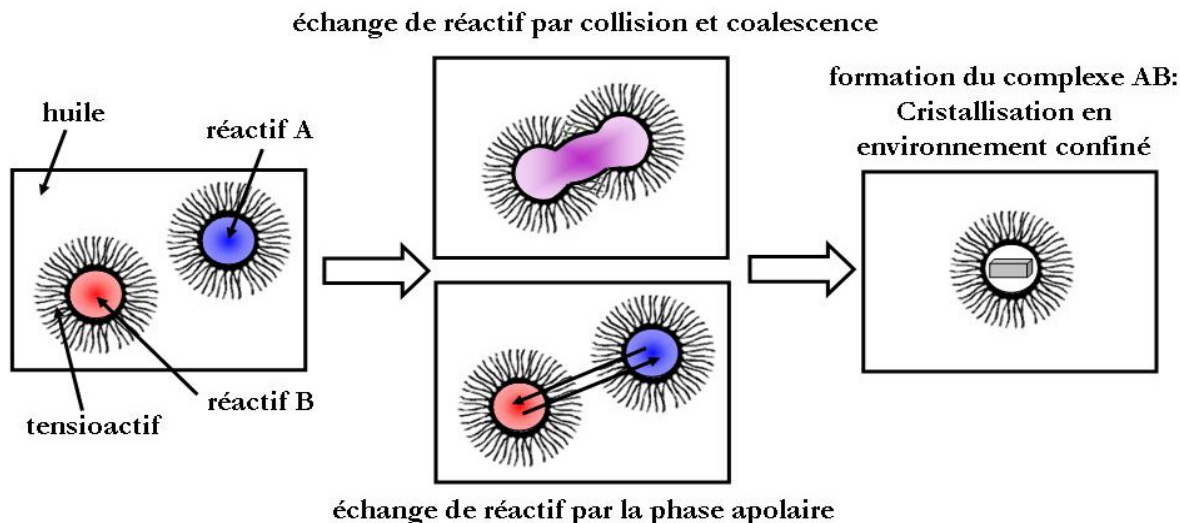


Figure IV.8 Proposition de mécanisme de la nanocristallisation de complexe AB dans un milieu micellaire inverse.

Deux situations peuvent être produites : (1) La concentration du produit final est inférieure à la constante de solubilité, si bien que la cristallisation n'a dans un premier temps pas lieu. On peut dans ce cas évaporer sous vide le solvant de la phase polaire pour initier la cristallisation. (2) La concentration du produit final est supérieure à la constante de solubilité, dans ce cas le composé cristallise très rapidement (ou précipite) après mélange des microémulsions. On parle dans ce cas de précipitation arrêtée. Le mécanisme de croissance proposé dans la figure IV.8 est largement répandu dans la littérature. Les gouttelettes collisionnent, coalescent avec une faible probabilité et se séparent de nouveau. La demi-vie de la réaction d'échange en cas de coalescence des gouttelettes se trouve à l'échelle de la microseconde [IV.3]. Toutefois, la diffusion du contenu des micelles inverses peut être aussi réalisée à travers la phase continue apolaire sans véritable coalescence des agrégats micellaires, mais dû à une certaine solubilité, même faible, des réactifs dans le milieu continu.

IV.1.4.2. Principe de synthèse contrainte en milieu cristal liquide

Les contraintes imposées sur le processus de cristallisation sont augmentées dans un nanoréacteur semi-rigide tel qu'il est procuré dans un environnement cristal liquide. En contrôlant la taille et la forme des domaines aqueux, il est en théorie possible d'influencer la taille, forme, connectivité et dimensionnalité des nanoréacteurs et ainsi potentiellement les propriétés morphologiques des particules synthétisées [IV.10]. Une phase cristal liquide lamellaire confine ainsi l'environnement de réaction suivant seulement une dimension, alors qu'une phase hexagonale inverse le restreint dans deux dimensions, donnant lieu à des réacteurs en forme de

canaux. Néanmoins, l'idée de l'encapsulation absolue des particules dans les domaines aqueux d'un milieu à base de tensioactif est une image trop simplifiée, comme nous le verrons par la suite.

IV.1.4.3. Paramètres clés influençant la taille des nanoparticules

A partir de l'étude bibliographique menée dans le chapitre II sur les synthèses de nanoparticules à transition de spin réalisées en milieu micellaire inverse, on peut tenter de tirer quelques conclusions plus spécifiques à cette classe de matériaux sur les paramètres pertinents pour réduire la taille des particules. Le tableau IV.1 résume quelques observations.

Il est à noter que la taille des particules obtenues et la taille des nanoréacteurs ne peuvent pas montrer de corrélation, si les particules synthétisées dépassent une taille de quelques dizaines de nanomètres.

Référence	Composé, SMO	Taille des particules	Facteur influençant la taille
[IV.12,13]	[Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄) Système ternaire: AOT (TA anionique), eau/éthanol, octane	11 ± 5 nm, 6 ± 3 nm, 35 ± 6 nm et > 1000 nm	Diminution de la taille des particules en diminuant le rapport solvant polaire / tensioactif. Il existe un rapport limite en dessous duquel la monodispersité et la cristallinité sont perdues.
[IV.14,15]	[Fe(NH ₂ trz) ₃]Br ₂ .xH ₂ O.y(TA) Système binaire : Lauropal (TA non-ionique), eau TA = tensioactif	217 ± 41 nm jusqu'à 30 ± 10 nm	Diminution de la taille des particules en diminuant le rapport solvant polaire / tensioactif. La pollution de la surface des particules par des molécules de tensioactif est constatée.
[IV.16]	Fe(pyrazine){Pt(CN) ₄ } Système ternaire : eau, AOT (TA anionique), heptane	7.7 ± 1.2 nm 14.7 ± 2.3 nm	Diminution de la taille des particules en augmentant la concentration des précurseurs.
[IV.17]	Fe(NH ₂ trz) ₃ (tosylate) ₂ Système binaire : eau, méthanol, tensioactifs à base d'oxyde d'éthylène (TA non-ionique)	Particules de 3-4nm obtenues par évaporation lente du solvant sous vide à température ambiante. Particules de 100–200 nm obtenues par extraction avec de l'éther diéthylique.	

Tableau IV.1 Synthèses de nanoparticules à transition de spin en milieu micellaire inverse. (AOT = sodium dioctylsulfosuccinate, Lauropal = TA à base de polyoxydes d'éthylène).

La croissance confinée en milieu micellaire inverse peut alors être influencée et donc potentiellement ajustée de différentes manières, en modifiant soit les propriétés physiques du

milieu confinant, soit la composition du milieu de cristallisation. Les deux critères suivant désignent les paramètres clés pour la croissance contrainte [IV.1,11] :

1. Des simulations indiquent que la taille des particules et leur polydispersité augmentent avec la taille du cœur aqueux [IV.4]. Dans ce cas, une faible proportion d'eau au sein des micelles peut réduire l'espace confiné disponible pour les particules en formation.
2. Le taux de nucléation peut être modifié en faisant varier la concentration des réactifs dans le cœur aqueux jouant ainsi sur la vitesse à laquelle les réactifs sont consommés. En augmentant les concentrations des réactifs, le nombre de précurseurs par micelle augmente et les nucléi peuvent se former plus rapidement.
3. Le rapport de concentration huile-tensioactif (noté R) influence la concentration en agrégats micellaires. Plus précisément, la distance entre les micelles dans la phase continue apolaire est augmentée si la concentration de tensioactif diminue. De plus, la barrière de tensioactif régissant la coalescence des gouttelettes est renforcée si le rapport huile-tensioactif est abaissé. A partir de simulations [IV.4], il a été montré que le nombre de particules synthétisées est corrélé à la concentration de tensioactif dans la solution micellaire.
4. La nature du tensioactif joue également un rôle. L'utilisation d'un tensioactif ionique peut parfois modifier le produit synthétisé, le tensioactif remplaçant des molécules de contre-ion dans le composé cristallisé. L'utilisation d'un tensioactif non-ionique supprime cette éventualité.

IV.1.5. Définition des conditions de synthèse et objectifs

A partir de cette analyse, nous pouvons définir quelques éléments de stratégie de synthèse que nous avons adoptés dans ce travail, et anticiper les problèmes rencontrés.

IV.1.5.1. Choix du système inverse à base de tensioactif

Nous nous appuyerons sur la méthode de cristallisation en milieu inverse à base de tensioactif pour élaborer des nanoparticules à transition de spin monodisperses de taille réduite. Notre choix de tensioactif s'est porté sur la famille des R_mEO_n pour laquelle une grande variété de tensioactifs est disponible. Pour les synthèses en milieu micellaire, le tensioactif $R_{12}EO_4$ a été choisi dû à l'existence d'une vaste zone de micelles inverses en présence de décane et d'eau. Le tensioactif $R_{12}EO_3$, de structure moléculaire très similaire à $R_{12}EO_4$, forme quant à lui en présence d'eau et de décane des cristaux liquides de différentes structures (hexagonale et lamellaire); il a donc été utilisé pour la synthèse des nanoparticules en phase cristal liquide. La dimensionnalité différente de ces milieux nous procure des environnements confinés différents afin de contraindre la croissance des nanoparticules et la vitesse de réaction. Concrètement, une micelle inverse confine l'environnement de réaction suivant les trois dimensions de l'espace, une phase hexagonale en délimite deux et une phase cristal liquide lamellaire ne contraint qu'une seule

direction du nanoréacteur. L'influence de cette dimensionnalité sur les nanoparticules élaborées pourra ainsi être explorée.

Contrairement aux synthèses effectuées dans le groupe de E. Coronado ([IV.12,13]), les deux tensioactifs que nous avons choisis ne portent pas d'ion dans leur composition (tensioactif non ionique); un possible échange du contre-ion pendant la synthèse est ainsi évité. En effet, l'utilisation du tensioactif ionique très usuel AOT par l'équipe de Coronado implique la présence de cations Na^+ dans le domaine aqueux; ceci ne sera pas le cas pour nos synthèses. Au-delà, les interactions électrostatiques au sein du domaine aqueux changent. Il est intéressant d'explorer l'influence d'un tel changement de classe et de caractère de tensioactif sur la synthèse des nanoparticules.

Dans le cas des synthèses en solution micellaire inverse, il s'agira de faire varier les concentrations en eau, huile et tensioactif pour réduire la taille des gouttelettes d'eau en se plaçant judicieusement sur le diagramme de phase ternaire. On recherche une zone idéale pour la synthèse des nanoparticules, qui se situera dans une région dans laquelle la solution micellaire est relativement stable. Par ailleurs, le pourcentage d'eau solubilisée dans les micelles doit être appréciable afin d'incorporer une quantité de réactifs élevée; le rapport huile/tensioactif doit quant à lui être favorable à l'échange intermicellaire.

Concernant les synthèses en milieu cristal liquide, nous explorerons pour la première fois la possibilité de synthèse d'un matériau à transition de spin dans un tel environnement. Un intérêt particulier sera porté à la dynamique de la réaction et à l'influence de la dimensionnalité du nanoréacteur.

IV.1.5.2. Méthodes de caractérisation

Afin de parvenir à une compréhension à la fois du mécanisme de croissance contrainte et des propriétés des nanoparticules élaborées, nous procéderons dans la suite de ce travail à une étude des propriétés physiques, notamment structurales, (1) des matrices hôtes, (2) des composites matrice/nanoparticule, ainsi que (3) des nanoparticules extraites. Les études des composites seront parfois menées en fonction du temps pour analyser plus spécifiquement les étapes de croissance in-situ.

IV.2. Polymères de coordination de la famille $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_{2 \cdot x}(\text{solv})$ Résumé des propriétés

Avant d'aborder nos propres synthèses sous forme microcristalline et nanoparticule de composés dérivés du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, nous résumons les propriétés générales des polymères de coordination de la famille $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_{2 \cdot x}(\text{solv})$.

IV.2.1. Propriétés structurales et leur influence sur les propriétés de la transition de spin

Un polymère désigne une molécule composée d'unités structurales identiques, répétées et liées entre elles à travers des liaisons covalentes. D'une manière très générale, on peut définir les polymères de coordination comme des structures hybrides organiques/inorganiques, formées par des cations métalliques liés entre eux par des ligands organiques pontants et coordinants, donnant lieu à des architectures uni-, bi- ou tridimensionnelles.

IV.2.1.1. Structure de la chaîne polymérique

Rappelons que dans le contexte des matériaux à TS, les polymères de coordination occupent une place extrêmement importante car leur nature polymérique permet d'exacerber les interactions entre centre métalliques et ainsi la coopérativité. Le ligand pontant joue dans ce cas le rôle de "transmetteur élastique". De part leur structure électronique générant un champ de ligand approprié pour induire une transition de spin, et leur grande variété de mode de coordination [IV.18], les ligands de la famille des 1,2,4-triazoles (Figure IV.9) sont particulièrement adaptés pour élaborer des polymères de coordination à propriétés de transition de spin. Dans sa forme protonée, le cycle 1,2,4-triazole peut lier deux cations métalliques (bidentate), en état déprotoné, il devient bi- ou tridentate. La figure IV.9 indique les modes de coordination possibles.

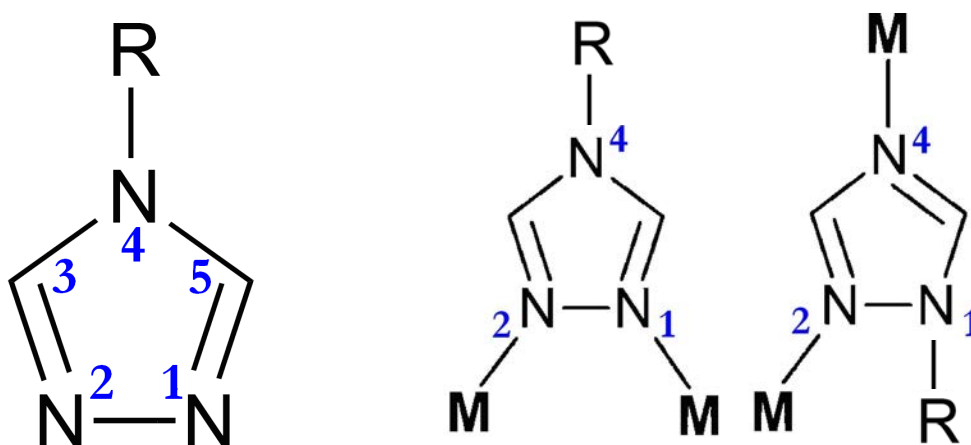


Figure IV.9

À gauche : Cycle triazole avec fonction chimique R en position 4.

À droite : Modes de coordination $\mu_{1,2}$ et $\mu_{2,4}$ pour 1,2,4-triazole [IV.18]

En fonctionnalisant le cycle triazole en position 4 avec une fonction chimique notée R, une grande variété de ligands Rtrz peut être obtenue (CH_3trz , NH_2trz , ...), conduisant ainsi à une large famille de polymères de coordination, comme en atteste la littérature sur le sujet.

Parmi ceux-ci, la famille plus spécifique des systèmes polymériques unidimensionnels à base de Fe^{II} a fait l'objet d'une attention toute particulière dans le domaine des transitions de spin. Ils conduisent à des matériaux notés d'une manière générique $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_{2 \cdot x}(\text{solv})$, où A est un contre-ion anionique compensateur de la charge formelle +2 du cation Fe^{II} et solv une molécule de solvant insérée dans le réseau cristallin.

Bien qu'aucune structure cristalline n'ait été rapportée dans la littérature, due à de grandes difficultés de croissance cristalline de ces matériaux, des informations structurales ont tout de même été apportées à l'aide des techniques EXAFS ("Extended X-ray Absorption Fine Structure") et WAXS ("Wide Angle X-ray Scattering") [IV.19-24] ainsi que par des simulations (modélisation moléculaire, p.ex. [IV.19]). La littérature à ce sujet indique l'augmentation des distances de liaison Fe – N de 0.18 Å et la distorsion de l'octaèdre FeN_6 lors du passage de l'état BS vers l'état HS. Cependant, le point clé consiste en la concordance des résultats expérimentaux avec un enchaînement linéaire des cations Fe^{II} en environnement octaédrique, la distance de répétition entre deux ions de fer est déterminée à 3.65 Å par EXAFS [IV.21] et 3.63 Å par WAXS [IV.19]. Dans cette architecture polymérique 1D (Figure IV.10), les 6 ligands Rtrz procèdent à une coordination de type $\mu_{1,2}$ (Figure IV.9).

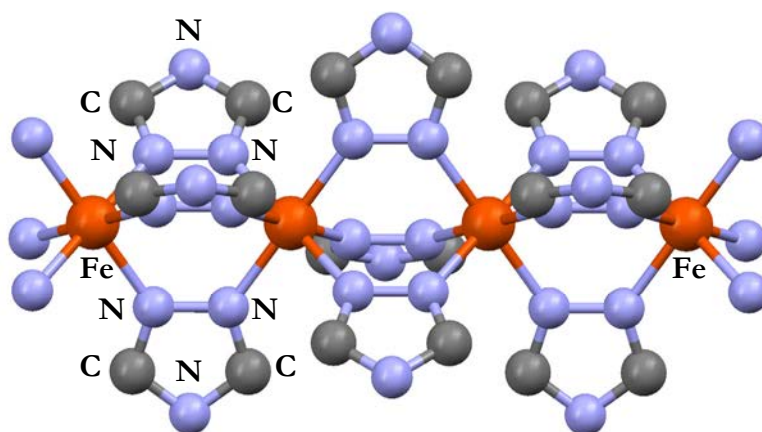


Figure IV.10 Structure polymérique d'une chaîne $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]_n^{2n+}$ linéaire. Les atomes de fer, azote et carbone sont respectivement colorés en orange, bleu et gris. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ainsi que le groupement R ne sont pas montrés.

Il en résulte des interactions intra-chaînes très fortes, responsables de la coopérativité élevée de cette famille de matériaux à transition de spin. Les couplages inter-chaînes résultent quant-à eux d'interactions faibles de type van der Waals et de liaisons hydrogène impliquant les ligands Rtrz, les molécules de contre-ion ainsi que les molécules de solvant piégées dans le réseau cristallin. Ces interactions sont responsables de l'empilement des chaînes unidimensionnelles dans le cristal.

Malgré l'absence de cristaux de taille et qualité adapté à des études de diffraction, la structure unidimensionnelle de ce type de polymère de coordination a été confirmée par des structures cristallines de différents analogues de cuivre [IV.25] tels que

$[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hyetrz = 4-(2-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole) [IV.26], ou $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{ZrF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [IV.27].

Récemment, une étude de diffraction des rayons X sur poudre (DRX) [IV.28] sur le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a donné une idée de l'empilement cristallin cohérent avec les résultats énoncés au-dessus.

IV.2.1.2. Influence du groupement fonctionnel R et du contre-ion A

L'influence de la nature chimique du groupement R et des contre-ions A sur les propriétés de transition de spin est largement discutée dans la littérature. Notamment Roubeau et al. [IV.29] ainsi que Dirtu et al. [IV.25] ont récemment réalisé une étude systématique de comparaison des propriétés thermodynamiques (ΔH et ΔS) et des propriétés de transition de spin sur une large famille de composés. Il apparaît ainsi que :

Les températures de transition thermique $T_{1/2}$ peuvent être influencées par la nature de l'anion A [IV.25,30]. L'exemple des polymères unidimensionnelles de la famille $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]A \cdot n\text{H}_2\text{O}$ montre que les températures critiques augmentent lorsque le rayon de l'anion diminue. Des études EXAFS montrent que cette observation s'accompagne d'un raccourcissement des distances de liaison fer – ligand ; l'effet stérique est ainsi répercuté sur les interactions électrostatiques entre les anions et la chaîne cationique.

IV.2.1.3. Influence des molécules de solvant

Les molécules de solvant exercent une influence toute particulière. L'état BS est souvent stabilisé par la présence de molécules d'eau non-coordonnées, et les températures de transition peuvent ainsi être affectées.

Les molécules de solvant peuvent renforcer les interactions inter-chaîne à travers les liaisons de type hydrogène qui connectent les chaînes polymériques entre elles. Des mesures thermogravimétriques ont démontré que dans la plupart des cas, ces molécules de solvant sont à même de s'échapper du réseau cristallin sur la gamme de température 300 – 400 K [IV.31], qui correspond bien souvent à la région de bistabilité ou tout du moins de transition thermique de ce type de matériau à transition de spin. Le processus de désolvatation à température élevée est à même de fortement perturber les propriétés et d'induire le vieillissement des matériaux, c'est-à-dire une évolution dans le temps au fur et à mesure que l'échantillon subit des cycles de montée-descente en température. La nature et la quantité de telles molécules de solvant emprisonnées dans le réseau cristallin dépendent essentiellement du mode de préparation des échantillons et peut donc varier d'une synthèse à l'autre, ce qui est responsable d'une relative non-reproductibilité des propriétés de transition de spin souvent observée pour ces matériaux. Par exemple, le composé à $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ qui fera l'objet de l'étude présentée dans ce chapitre (voir ci-dessous) présente des propriétés de transition de spin qui dépendent fortement du solvant utilisé lors de la synthèse (eau ou méthanol) alors que la composition élémentaire du produit final est sensiblement la même [IV.32]. On peut également avancer une modification de la cristallinité du

produit, cristallinité généralement assez faible pour ce type de matériau, en fonction du solvant utilisé lors de la synthèse et donc emprisonné dans le réseau cristallin. Dans certains cas, un échange de solvant peut également apparaître dans le solide si celui est mis en présence d'une vapeur d'un autre solvant [IV.31]. Par exemple, la déshydratation complète du composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophenylsulfonate})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ lors de la première montée en température abaisse la température de transition $T_{1/2}$ d'environ 260 K lors des cycles ultérieurs.

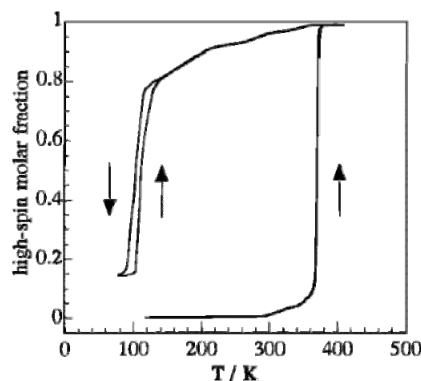


Figure IV.11 Influence de la déshydratation sur les températures de transition dans le composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophenylsulfonate})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [IV.33].

IV.2.2. Propriétés de thermochromisme

Les composés de la famille $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_{2,x}(\text{solv})$ présentent globalement le même spectre d'absorption UV-vis. En absence de bandes d'absorption métal – ligand (MLCT) dans le domaine du visible, la coloration du matériau est issue d'une transition d-d de la sphère de coordination $\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6$.

Les composés à l'état BS sont généralement colorés rose, dû à une large bande d'absorption caractéristique de la transition ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ observé autour de 530 nm (ou 18700 cm^{-1}). Dans l'état HS, les matériaux sont transparents et présentent une bande d'absorption dans le proche infrarouge, située entre 770-920 correspondant à la transition ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ [IV.34,35].

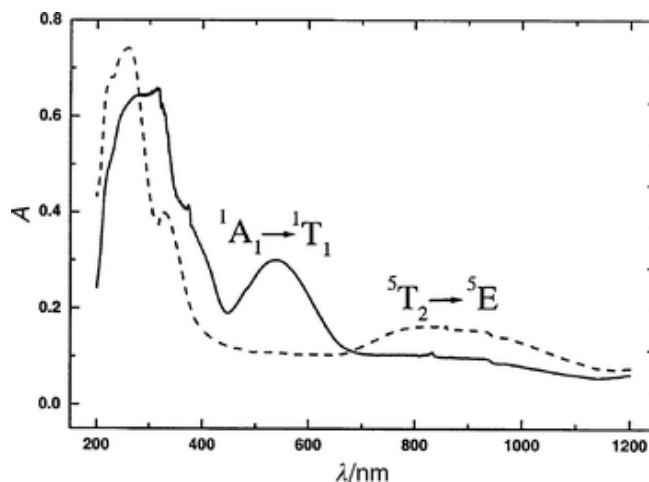


Figure IV.12 Spectres d'absorption de $[\text{Fe}(4\text{-octyl-trz})_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enregistrés à 90K (-) et à température ambiante (----). Les bandes à 530nm (BS) et 920nm (HS) représentatives de la famille $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3] \cdot \text{X}_2$ sont visualisés. [IV.35]

IV.3. Synthèse et propriétés physico-chimiques des composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous forme microcristalline

Parmi les différents composés de la famille $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_{2 \cdot x}(\text{solv})$ décrits ci-dessus, il en est un qui a attiré plus particulièrement notre attention. Il s'agit du système $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (figure II.28) dont E. Coronado a élaboré pour la première fois [IV.13] des nanoparticules par voie micellaire inverse avant le début du présent travail de thèse. Nous présentons ici les propriétés connues du système $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ plus spécifiquement sous forme de poudre microcristalline, et nous les mettons en relation avec nos propres résultats. Les propriétés du matériau à l'échelle microcristalline serviront de référence pour l'étude des produits nanocristallins obtenus dans des milieux à base de tensioactif, et présentés ultérieurement (chapitres IV.4 et IV.5).

IV.3.1. Synthèse : influence du solvant

D'une manière générale, les composés de la famille $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_{2 \cdot x}(\text{solv})$ sont très insolubles dans les solvants courants (eau, éthanol, méthanol, ...), ils ont tendance à précipiter lors de la synthèse, donnant lieu à des échantillons mal cristallisés, voir amorphes [IV.21,32,33,35].

Pour ce qui concerne le matériau $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et ses analogues, trois modes de synthèse par précipitation, menant à des propriétés physico-chimiques différentes, ont été présentés par Kröber en 1994 [IV.32]. La phase nommée Ia utilise comme solvant un mélange d'eau et d'éthanol, alors que la phase Ib est synthétisée dans du méthanol pur. Toutes deux présentent la formule chimique $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. La phase Ib peut être transformée en phase Ia par contact avec de l'eau. Le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nommé phase II, est également synthétisé par précipitation dans du méthanol pur, mais à faible concentration et température élevée par rapport aux phases Ia et Ib (cf. protocoles de synthèse). Nous avons élaboré des échantillons de ces trois formes cristallines suivant le protocole détaillé par Kröber [IV.32]

- Phase Ia** Une solution de 0.03mol (2.08g) de 1,2,4-1H-triazole dans 10mL d'éthanol est ajoutée à une solution de 0.01mol (3.374g) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 20mL d'eau. Le précipité formé est filtré.
- Phase Ib** Une solution de 0.03mol (2.08g) de 1,2,4-1H-triazole dans 10mL de méthanol est ajoutée à une solution de 0.01mol (3.374g) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 20mL de méthanol. Le précipité formé est filtré.
- Phase II** Une solution de 0.003mol (207mg) de 1,2,4-1H-triazole dans 100mL de méthanol est ajoutée à une solution de 0.001mol (337.5mg) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 60mL de méthanol. Le mélange est concentré à 70°C à l'aide d'un rotavapor, le précipité se dépose sur les parois.

Notons que la synthèse de la phase Ia a été réalisée deux fois dans des conditions identiques (noté dans la suite « échantillon précipitation » 1 et 2).

IV.3.2. Propriétés morphologiques des matériaux massifs

Les différents échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage (Figure IV.5). Les particules de l'échantillon « précipitation 1 » de la phase Ia prennent la forme de boules micrométriques qui sont elles-mêmes constituées d'un agglomérat de bâtonnets d'une longueur de quelques centaines de nanomètres de longueur, agencés parallèlement les uns aux autres. L'échantillon « précipitation 2 » de la même phase n'a pas été caractérisé par microscopie électronique.

Les échantillons des phases Ib et II ne montrent pas la même morphologie. Les particules de la phase Ib se présentent comme des petites particules agglomérées sans forme distincte. Les particules isolées les plus petites ont une taille de 30 à 35 nm. Le produit synthétisé selon le protocole de la phase II montre une hétérogénéité morphologique. La plupart des particules sont sphériques avec un diamètre d'environ 30nm, quelques bâtonnets d'une largeur de 30nm sont également détectés.

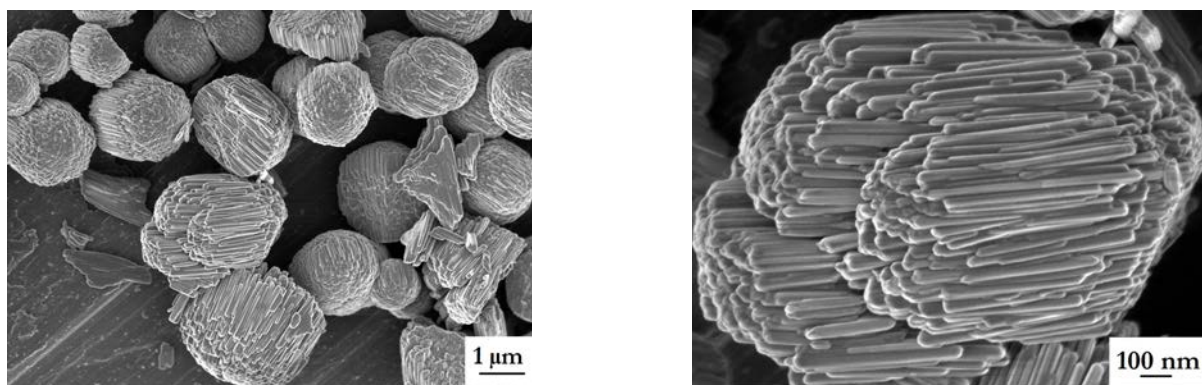
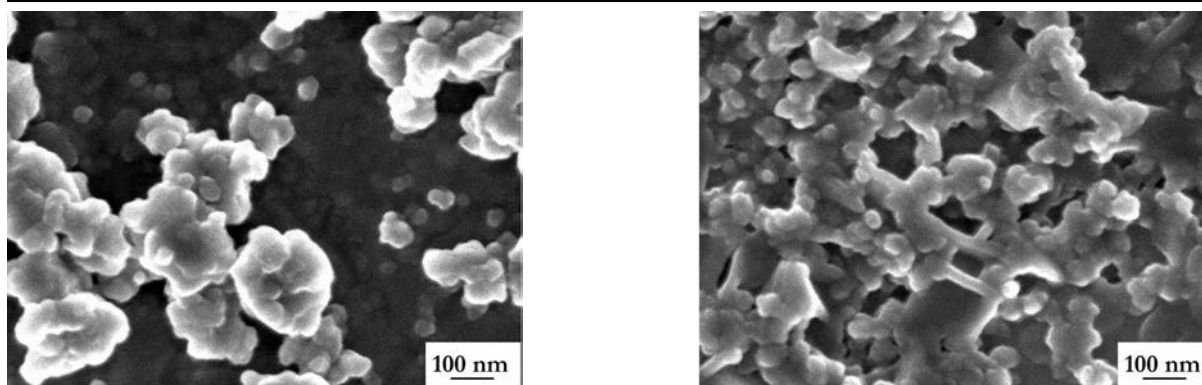


Figure IV.13 Clichés MEB des matériaux $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous forme microcristalline.

En haut : Phase Ia, échantillon « précipitation 1 ».
 En bas à gauche : Phase Ib.
 En bas à droite : Phase II.



IV.3.3. Propriétés physico-chimiques et propriétés de transition

IV.3.3.1. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires des phases Ia et Ib sont selon Kröber et al. [IV.32] identiques et indiquent la formule chimique $C_6H_8N_9BF_4Fe$. Il reste possible qu'un faible nombre de molécules d'eau soit présent dans la structure. La phase II se compose suivant $C_6H_{11}N_9OB_2F_8Fe$ [IV.32].

Comme nous le verrons par la suite, les propriétés de transition de spin des phases Ia, Ib et II évoluent avec le nombre de cycle parcourus par l'échantillon. Afin de relier ce phénomène à une possible désolvatation de l'échantillon, nous avons réalisé des analyses élémentaires des échantillons Ia et Ib directement issus de synthèse puis après leur avoir fait subir cinq cycles successifs de transition entre 25°C et 125°C (dénotés Ia* et Ib*). Les résultats des analyses élémentaires sont résumés dans le tableau IV.2.

	Ia,b calculé	Ia [IV.32]	Ia	Ia*	Ib [IV.32]	Ib	Ib*	II calculé	II [IV.32]
C	20.66	20.33	20.26	20.18	20.17	19.53	19.38	15.85	16.22
H	2.31	2.33	2.93	2.11	2.16	2.02	3.39	2.44	2.50
N	36.14	35.74	34.17	34.03	35.86	33.32	32.85	27.73	28.01
B	3.10	3.17	2.75	2.99	3.09	3.22	3.27	4.75	4.69
O	0	--	--	--	--	--	--	3.52	--
F	21.78	--	22.7	23.2	--	25.2	24.8	33.43	--
Fe	16.01	15.64	15.51	15.57	15.83	13.92	14.3	12.28	12.02

Tableau IV.2 Analyses élémentaires des matériaux $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot 2H_2O$ sous forme microcristalline. Les échantillons Ia* et Ib* ont subi cinq passages thermiques entre 25°C et 125°C.

On note que la composition chimique n'évolue que très peu, dans la gamme de l'erreur expérimentale, entre le premier cycle et après cinq cycles parcourus. Cette observation permet de conclure que le taux de molécules de solvant expulsées du réseau cristallin lors de la transition de spin au sein de l'échantillon doit être très faible.

IV.3.3.2. Propriétés magnétiques

Les propriétés de transition des trois phases ont été étudiées par Kröber par mesures magnétiques, les résultats sont donnés sur la figure IV.14 et résumés dans le tableau IV.4 associé.

La phase Ia montre une transition très abrupte avec une largeur d'hystérèse de l'ordre de 50 K. Par comparaison, la phase Ib présente des transitions beaucoup moins abruptes avec des températures de transition $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$ plus basses que pour la phase Ia. Par ailleurs, la transition à la montée en température est fortement abaissée lors du deuxième cycle de transition. La largeur d'hystérèse diminue ainsi fortement de 40 K à environ 20 K entre le premier et le deuxième cycle. La fraction résiduelle d'espèces HS à basse température est également légèrement augmentée.

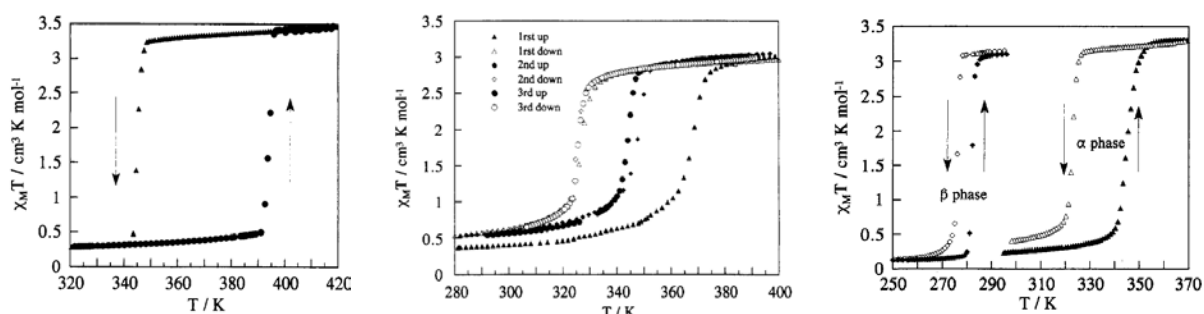


Figure IV.14 Mesures magnétiques des composés (I) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et (II) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à une vitesse de balayage de 0.5K/minute. [IV.32]
De gauche à droite : phase Ia, Ib ; phases II α et β . Le composé II subit une transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ à 440K réversible à temps moyen.

	Ia	II α	II β
$T_{1/2}\uparrow$	385 K	345 K	282 K
$T_{1/2}\downarrow$	345 K	323 K	276 K

Tableau IV.3 Températures de transition des matériaux microcristallins du composé (I), (II α , β). [IV.32]

La phase II présente une transition abrupte avec une largeur d'hystérèse de l'ordre de 22 K, les températures de transition sont $T_{1/2}\uparrow = 345$ K et $T_{1/2}\downarrow = 323$ K. Ce comportement est relatif à la forme hydratée $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, notée forme II α et ne semble pas évoluer significativement lors de mesures sur des cycles successifs si les mesures magnétiques sont réalisées dans une enceinte porte échantillon scellée. En revanche, si les mesures magnétiques sont réalisées dans une enceinte porte échantillon ouverte, et l'échantillon chauffé à 440 K, une déshydratation suivie d'une transition de phase II $\alpha \rightarrow$ II β a lieu ; le comportement de transition de spin s'en trouve énormément modifié. Les températures de transition sont fortement décalées vers les basses températures, conservant néanmoins un caractère abrupt avec une hystérèse très diminuée (6 K). A température ambiante, la phase II β est métastable et se retransforme spontanément en phase II α après quelques jours ou semaines [IV.32].

Ces propriétés de transition différentes entre les composés Ia,b et II α,β montrent l'importance de la présence de molécules d'eau dans le réseau cristallin du composé II α ainsi que l'influence de la déprotonation du ligand Htrz en anion trz^- qui intervient entre la phase II et les phases Ia et Ib.

IV.3.3.3. Mesures calorimétriques

Les propriétés thermodynamiques des phases Ia et Ib ont été étudiées par Kröber [IV.32] par mesures calorimétriques (DSC), mais uniquement lors du premier cycle de transition. Les variations d'enthalpie ont ainsi été estimées à environ 28 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la phase Ia et une valeur sensiblement plus faible de 22.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la phase Ib. Pour la phase Ia, des températures de transition de $T_{1/2}\uparrow = 379$ K et $T_{1/2}\downarrow = 342$ K et donc une largeur d'hystérèse de 37 K ont été déterminées. Ces valeurs sont différentes de celles déduites des mesures magnétiques, spécialement pour la valeur de $T_{1/2}\uparrow$.

Nous avons pour notre part réalisé des mesures DSC sur des échantillons de la phase Ia, (précipitation échantillon 2) et de la phase Ib sur cinq cycles successifs afin d'étudier le vieillissement des échantillons au fur et à mesure des cycles thermiques (cf. Mesures calorimétriques (DSC), chapitre VI, Annexe 1). La figure IV.15 montre les courbes obtenues ; le tableau IV.4 résume les températures auxquelles le flux de chaleur est maximal, ainsi que le changement d'enthalpie lors de la transition.

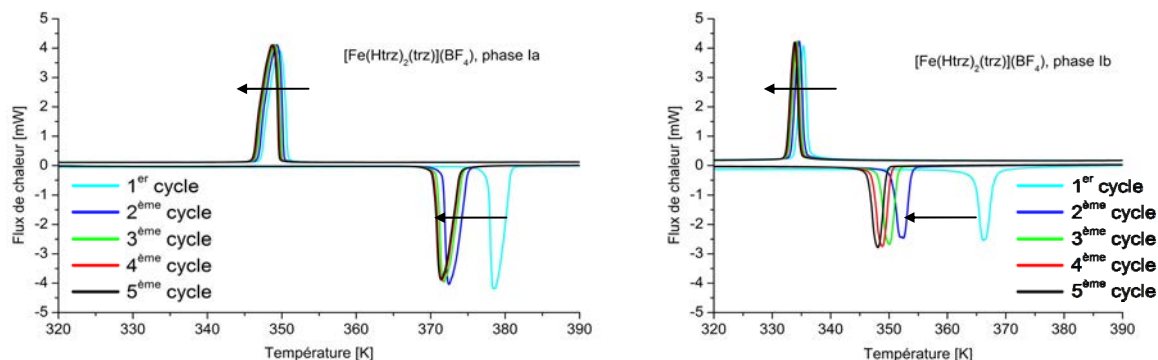


Figure IV.15 Courbes de transition du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sur 5 cycles successifs, obtenues par DSC à une vitesse de balayage de 2 K min^{-1} . Les flèches indiquent le décalage des températures de transition en fonction du nombre de cycles parcourus. À gauche : Phase Ia, précipitation échantillon 2. À droite : Phase Ib

PHASE Ia Nb. cycle	1	2	3	4	5
$T_{1/2}\uparrow$ [K]	380.8	375.0	374.3	374.1	374.0
$T_{1/2}\downarrow$ [K]	347.2	346.9	346.6	346.34	346.2
ΔT [K]	33.6	28.1	27.7	27.8	27.8
$dH\uparrow$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	24.60	25.17	25.28	25.28	25.30
$dH\downarrow$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	25.35	25.62	25.77	25.83	25.86

PHASE Ib Nb. cycle	1	2	3	4	5
$T_{1/2}\uparrow$ [K]	366.2	352.5	350.0	348.8	348.1
$T_{1/2}\downarrow$ [K]	335.3	334.6	334.2	334.0	333.8
ΔT [K]	30.9	17.9	15.8	14.8	14.3
$dH\uparrow$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	16.36	15.77	15.96	15.94	16.03
$dH\downarrow$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	15.95	16.16	16.25	16.32	16.35

Tableau IV.4 Mesures calorimétriques des phases Ia,b du matériau $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Nous constatons que la variation d'enthalpie lors du premier cycle est sensiblement plus faible que celle déterminée par Kröber [IV.32], de même que la largeur d'hystérèse liée à une valeur de $T_{1/2}\downarrow$ légèrement plus élevée. Au fur et à mesure que l'échantillon subit des cycles thermiques (entre 1 et 5), une tendance se dessine : la valeur de $T_{1/2}\uparrow$ diminue d'environ 7 K, ce qui atténue le phénomène d'hystérésis. Les valeurs de variation d'enthalpie ne semblent pas vraiment affectées, mis à part une très légère tendance à l'augmentation. Un comportement très similaire est observé pour la phase Ib. La température de transition $T_{1/2}\uparrow$ diminue fortement de

366.2 K à 348.1 K lors des 5 cycles thermiques, ce qui a pour effet de diviser la largeur d'hystérèse environ par deux (de 30.9 K à 14.3 K). Soulignons que les changements ont surtout lieu entre le premier et le deuxième cycle.

Notons que les températures critiques révélées par une mesure calorimétrique ne sont pas forcément identiques à celles obtenues par mesure magnétique. Ceci peut avoir quatre raisons : (1) Il est connu que la montée de la vitesse de balayage rétrécit la boucle d'hystérèse autour de sa température d'équilibre [IV.16]. (2) Les erreurs de mesure rencontrées lors de l'utilisation des techniques de calorimétrie sont différentes de celles des mesures magnétiques. (3) Les techniques calorimétriques ne sondent la transition de spin que de façon indirecte. Il n'est pas certain d'obtenir exactement les mêmes caractéristiques de la transition par différentes classes de techniques. Notamment, le maximum de flux de chaleur ne coïncide pas obligatoirement avec $\gamma_{HS} = 0.5$. (4) Les températures peuvent dépendre d'un échantillon à l'autre.

Les variations d'enthalpie qui accompagnent la transition de spin sont exceptionnellement larges. Michalowicz suggère que la modification de la sphère de coordination demande plus d'énergie dans un composé polymérique que dans un matériau purement moléculaire [IV.21].

IV.3.3.4. Diffraction des rayons X sur poudre

Des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées par Michalowicz et al. sur les phases Ia et Ib en fonction de la température [IV.21]. Ces mesures indiquent une relativement faible cristallinité des produits, si bien qu'aucune indexation du diagramme de diffraction n'a été possible sur ces données. L'augmentation de la température induit juste un déplacement des pics vers les bas angles de diffraction θ , attribué à une dilatation de la maille cristalline lors de la transition BS \rightarrow HS. Il a ainsi été suggéré que la transition a lieu sans transition de phase cristallographique.

Structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ proposée par Urakawa [IV.28]

Lors de la thèse, beaucoup de temps a été consacré à la résolution « ab initio » de cette structure, en utilisant des méthodes dans l'espace direct par exemple (logiciel FOX). Dû au faible nombre de pics de diffraction ainsi que leur qualité, nous n'avons pas réussi. En 2011, une structure cristalline du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a été publiée [IV.28]. La résolution de la structure a été effectuée par une combinaison de modélisation moléculaire, spectroscopie et affinement Rietveld contre des données de diffraction des rayons X enregistrées sur synchrotron. L'affinement utilise des fragments structuraux $\text{Fe}(\text{trz})_3$ et BF_4 issus de la modélisation moléculaire comme groupements rigides.

Le spectre, quoique mesuré sur une ligne synchrotron, est de qualité médiocre et les pics se chevauchent fortement. La figure IV.16 est tirée de la publication et montre la superposition des données brutes avec la structure cristalline élaborée.

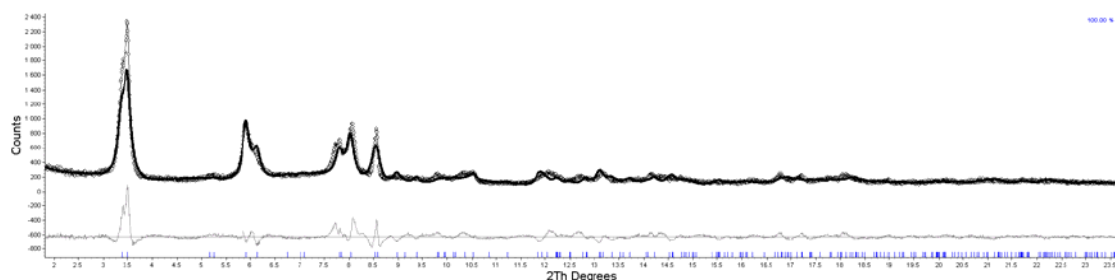


Figure IV.16 Spectre de diffraction des rayons X sur poudre du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ à l'état BS. Les cercles interconnectés représentent les intensités diffractées ($\lambda=0.50177 \text{ \AA}$), la ligne noire les intensités calculées. La différence entre les intensités mesurées et calculées est tracée en bas du diagramme. [IV.28]

Les paramètres de maille de la structure à l'état BS ont été déterminées dans le groupe d'espace Cmcm : $a = 9.367(4) \text{ \AA}$, $b = 17.050(7) \text{ \AA}$ et $c = 7.341(2) \text{ \AA}$. Les facteurs d'accord finaux sont indiqués à $R_{\text{wp}} = 15.3$ et $R = 11.4$. La figure IV.17 présente deux vues du modèle structural proposé par Urakawa [IV.28].

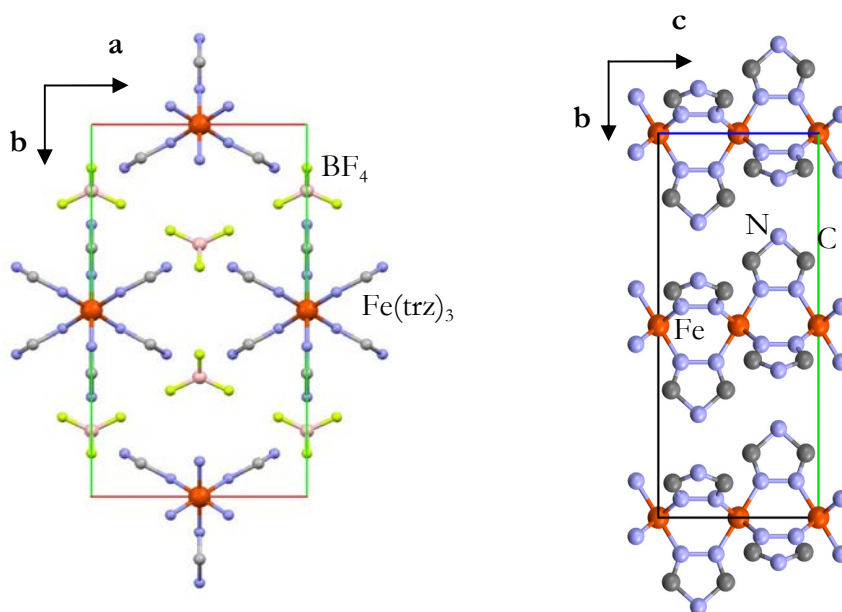


Figure IV.17 Structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ publiée par Urakawa [IV.28]

L'enchaînement correct des unités $\text{Fe}(\text{trz})_3$ est respecté par la symétrie de la structure. Le paramètre de maille c correspond au double de la distance de répétition $\text{Fe} - \text{Fe}$ le long de la chaîne cationique, qui est rapportée dans la littérature entre 3.63 \AA et 3.65 \AA [IV.19,21]. L'arrangement pseudo-hexagonal des groupements $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})$ et BF_4 est réaliste.

Indexation des spectres de diffraction des phases Ia, Ib et II α

Nous avons réalisé des mesures de diffraction sur les phases Ia (produits « précipitation échantillon » 1 et 2) et Ib sur une gamme en 2θ beaucoup plus étendue que celle réalisée par Michalowicz et al. [IV.21]. Nous avons également réalisé des mesures sur la phase II (cf. Diffraction des rayons X sur poudre, chapitre VI, Annexe 1).

Comparons tout d'abord les diagrammes de diffraction correspondant aux 2 préparations de la phase Ia (Figure IV.18). Ces diagrammes correspondent parfaitement à ceux rapportés par Michalowicz [IV.21]. Nous constatons cependant une grande différence de finesse des pics de diffraction, c'est-à-dire de largeur à mi-hauteur des pics. L'échantillon 1 présente en effet des pics mieux définis que ceux de l'échantillon 2. Il semblerait donc que la qualité cristalline, ou la taille de grains cristallins, ne soit pas parfaitement reproductible d'une synthèse à l'autre, ce qui peut expliquer une dépendance des propriétés de transition de spin d'un échantillon à l'autre, même si un protocole de synthèse parfaitement identique a été suivi.

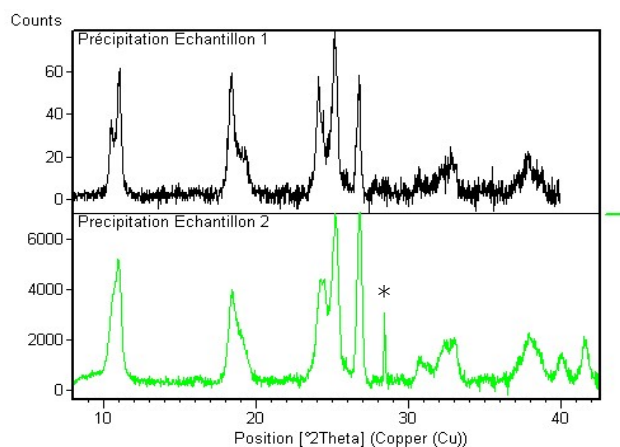


Figure IV.18 Spectres de diffraction des rayons X sur poudre du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans la phase Ia, « précipitation échantillon » 1 et 2. Le pic fin de diffraction à 28.5° est originaire du porte échantillon (Si). La position des raies et leur indexation est rapportée dans la figure IV.21.

Nous présentons sur la figure IV.19 une comparaison entre les diagrammes de diffraction des phases Ia, Ib et II à température ambiante pour des échantillons directement issus de la synthèse, c'est-à-dire avant de parcourir un premier cycle de transition thermique. En accord avec les conclusions formulées par Michalowicz [IV.21], nous constatons une forte ressemblance entre les diagrammes de la phase Ia et Ib. En effet les sept premiers pics de la phase Ia ($2\theta = 10.5^\circ$, 11.0° ; 18.3° , 19.1° ; 24.0° , 25.0° , 26.5°) correspondent aux 4 premiers pics de la phase Ib (10.8° ; 18.7° ; 24.8° , 26.7°). Michalowicz a avancé l'hypothèse [IV.21] que les deux réseaux cristallins sont très proches, la phase Ib ayant une symétrie plus élevée que la phase Ia.

Il est intéressant de constater que la phase II α présente un diagramme de diffraction également assez semblable à celui des phases Ia et Ib, avec néanmoins un déplacement des pics de diffraction vers les plus bas angles. La largeur à mi-hauteur des pics est également très

accentuée, ce qui correspond à une taille de grains cristallins beaucoup plus faible, probablement combiné à des effets de microstructure. On peut en conclure ici que les 3 phases cristallines doivent présenter des architectures structurales assez semblables, c'est-à-dire une charpente structurale formée de chaînes infinies connectées entre elles par des contacts au travers des molécules de contre-ions BF_4^- et éventuellement de solvant H_2O .

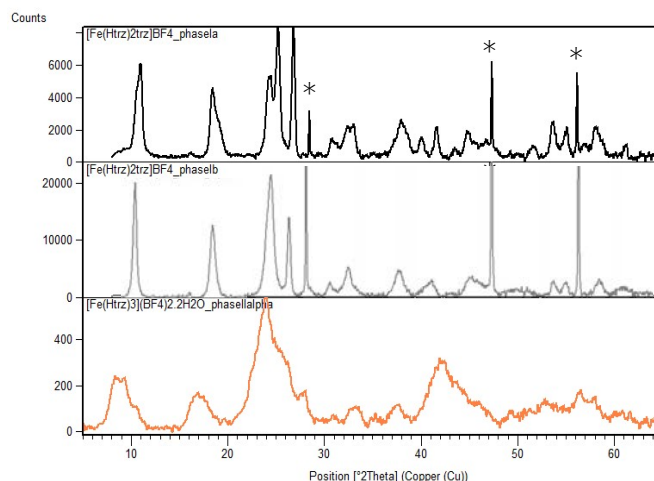


Figure IV.19 Spectres de diffraction des rayons X sur poudre des composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (phase Ia,b) et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{trz})](\text{BF}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ (phase II α). Les pics de diffraction signalés par une étoile proviennent du porte échantillon (Si). La position des raies et leur indexation est rapportée dans les figures IV.20 (phase II α), IV.21 (phase Ia) et IV.22 (phase Ib).

Nous avons affiné les paramètres de maille proposés par Urakawa [IV.28], conservant le groupe d'espace Cmcm , contre notre diffractogramme enregistré pour la forme Ia à température ambiante. Nous obtenons ainsi pour la phase Ia les paramètres affinés ($\chi^2 = 9 \cdot 10^{-5}$) :

$$\begin{aligned} a &= 9.17(1) \text{ \AA} \\ b &= 17.19(4) \text{ \AA} \\ c &= 7.34(1) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Suivant cette indexation, les sept premiers pics de diffraction forts correspondent aux indices de Miller hkl suivants :

$^{\circ}2\theta_{\text{Cu}}$	10.5	11.0	18.3	19.1	24.0	25.0	26.5
$\sin \theta/\lambda$	0.030	0.031	0.052	0.054	0.068	0.071	0.075
hkl	020	110	130	200	041/002	221	022/112

La position des pics sur une échelle $\sin \theta/\lambda$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) est également indiqué. Par la suite, nous nous référons toujours à la position angulaire $^{\circ}2\theta_{\text{Cu}}$.

Nous avons également essayé d'indexer le diffractogramme de la phase Ib en relaxant les paramètres de maille de la phase Ia. Soulignons que le paramètre de maille c devrait varier très peu entre la phase Ia et Ib, car il représente la double distance de répétition Fe – Fe le long de la chaîne, cette distance est relativement fixe. Il est aussi à noter que l'indice de Miller l n'intervient pas dans l'indexation des quatre premiers pics. Une solution satisfaisante est obtenue, sous condition de maintien du groupe d'espace Cmcm ($\chi^2 = 9 \cdot 10^{-6}$), avec les paramètres de maille

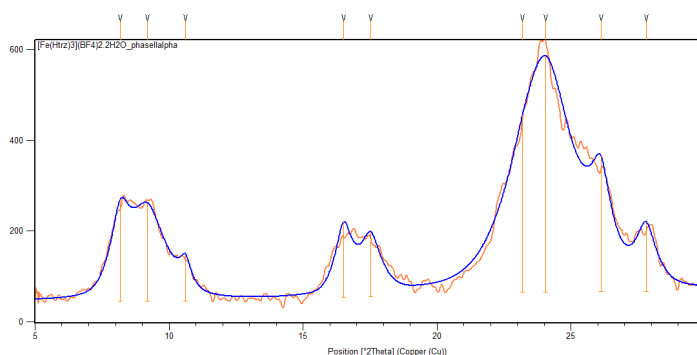
$$\begin{aligned} a &= 9.40(1) \text{ \AA} \\ b &= 16.68(4) \text{ \AA} \\ c &= 7.33(1) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Conséquemment, l'indexation des pics peut être transférée de la phase Ia vers la phase Ib. En ce qui concerne la structure cristalline, cette déformation de la maille élémentaire préserve la charpente structurale, notamment la structure 1D des chaînes cationiques $\text{Fe}(\text{trz})_3$, et l'arrangement pseudo-hexagonal des anions BF_4^- autour des chaînes cationiques, les distances interchaîne correspondant aux paramètres de maille a et b sont quant à elles modifiées.

Rappelons que la seule différence entre les synthèses des phases Ia et Ib consiste en un changement de solvant ; la phase Ib est synthétisée en absence d'eau dans du méthanol pur. Néanmoins, le sel de fer $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ contient six molécules d'eau par ion Fe^{II} . Vu l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce composé, il est sensé d'avancer l'hypothèse qu'un faible taux de molécules d'eau est présent dans la structure de la phase Ia. L'analyse élémentaire des phases Ia,b [IV.32] suggère une composition chimique identique ; toutefois, le taux d'oxygène, et donc la quantité d'eau, n'est pas mesuré.

Par conséquent, nous proposons que l'implication d'un nombre différent de molécules de solvant localisées autour de la chaîne $\text{Fe}(\text{trz})_3$ cause la déformation de la maille élémentaire dans la comparaison des phases Ia,b. La vraisemblance de cette hypothèse est affirmée par l'étude de l'évolution des diagrammes de diffraction en fonction du nombre de cycles de transition de spin parcourus qui sera présentée ci-dessous.

Il est difficile de conclure de façon satisfaisante sur une indexation de la phase $\text{II}\alpha$ car les pics de diffraction sont très mal définis et se chevauchent fortement. Le spectre de diffraction a dû être lissé pour devenir exploitable. Notons que les deux premiers massifs de pics de diffraction sont décalés vers des angles plus petits et se trouvent maintenant autour de $2\theta = 8.5^\circ$ et $2\theta = 17^\circ$. Dans la figure IV.20, nous montrons le meilleur ajustement du profil de diffraction obtenu et proposons une solution pour les paramètres de la maille élémentaire ($\chi^2 = 5.6 \cdot 10^{-7}$).



$$\begin{aligned} a &= 10.0(1) \text{ \AA} \\ b &= 21.4(2) \text{ \AA} \\ c &= 7.37(4) \text{ \AA} \\ (\chi^2 &= 5.6 \cdot 10^{-7}) : \end{aligned}$$

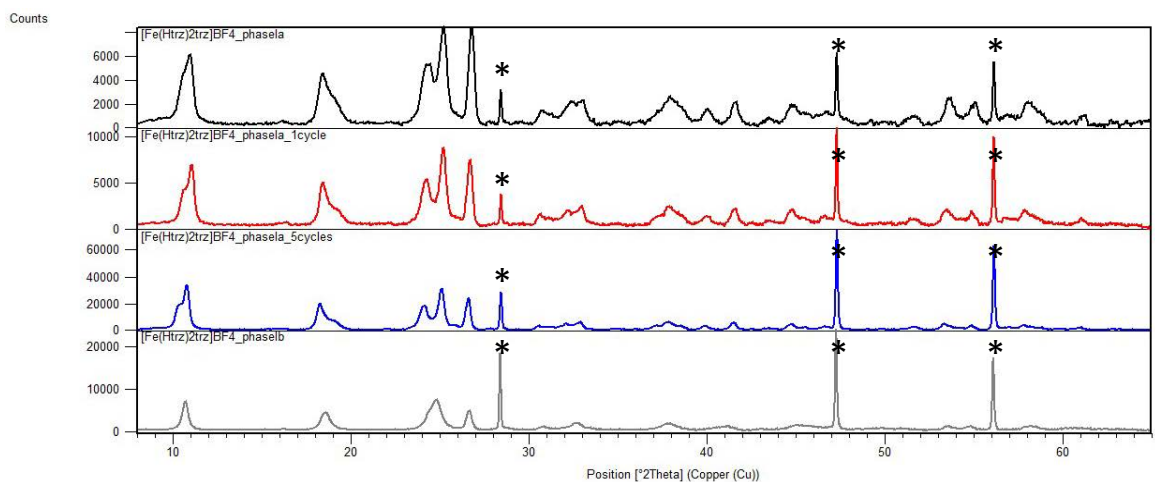
Figure IV.20 Ajustement des pics de diffraction de la phase $\text{II}\alpha$. Les paramètres de maille proposés ne prennent pas le troisième pic à $2\theta = 10.6^\circ$ en compte.

Cette solution supporte l'hypothèse que la structure en chaîne unidimensionnelle est maintenue, mais elle ne prédit pas le pic de diffraction observé à $2\theta = 10.6^\circ$. Nous suggérons que

l'apparition de ce pic est due à un abaissement de symétrie, qui n'a malheureusement pas pu être trouvé.

Évolution des spectres de diffraction en fonction du nombre de transitions subies

La figure IV.21 montre la superposition des spectres de diffraction de la phase Ia de l'échantillon « précipitation 2 » après avoir subi 0, 1 et 5 cycles thermiques entre 300 K et 400 K, ainsi que les valeurs de largeur à mi-hauteur pour les premiers pics de diffraction.



Pos. [°2Th.]	hkl	FWHM [°2Th.]		
		Ia 0 cycles	Ia 1 cycle	Ia 5 cycles
10.5	(020)	0.4509	0.3743	0.3839
10.7(Ib)		0.1633	0.2018	0.2277
11	(110)	0.3561	0.3199	0.2842
18.4	(130)	0.4364	0.3963	0.3605
18.9(Ib)		0.9647	0.5075	0.4112
19.3	(200)	0.3277	0.5797	0.5465
24.3	(041)/ (002]	0.6856	0.5381	0.499
24.9(Ib)		0.0578	0.2582	0.3046
25.2	(221)	0.48	0.3902	0.3621
25.9		0.094	0.2358	0.3405
26.8 (Ib)	(022)/ (112)	0.3302	0.3055	0.2935

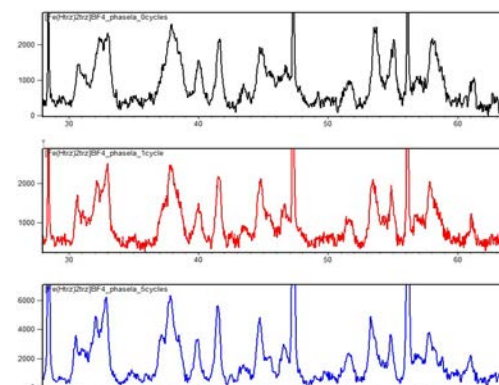


Figure IV.21 Spectres de diffraction des rayons X sur poudre de la phase Ia du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en fonction du nombre de cycles (0, 1, 5) de transition de spin parcourus. Le tableau montre les largeurs à mi-hauteurs obtenues par ajustement des pics de diffraction entre $10 < 2\theta < 28^\circ$. La pollution par la phase Ib doit être prise en compte pour un ajustement satisfaisant des profils des pics. Les pics signalés par une étoile proviennent du porte échantillon (Si). L'encart montre une remise à l'échelle des spectres entre $28^\circ < 2\theta < 64^\circ$.

Le spectre est d'abord ajusté par les positions des pics de diffraction prédites par les paramètres de la maille élémentaire de la phase Ia. Cependant, le résultat n'est satisfaisant que si les pics de diffraction de la phase Ib sont inclus, ce qui laisse conclure à une pollution par cette phase. La superposition confirme tout d'abord le maintien de la phase cristalline, l'évolution des

propriétés de transition de spin ne provient pas d'une éventuelle transition de phase cristallographique. On constate en parallèle un affinement des pics de diffraction au cours des cycles parcourus, correspondant à une diminution des largeurs à mi-hauteur. Un éventuel déplacement en 2θ des pics, possiblement lié à une évolution progressive des paramètres de maille n'est pas évaluable car l'épaisseur, et ainsi la position verticale de l'échantillon n'est pas parfaitement maîtrisée en géométrie réflexion. Un déplacement vertical de l'échantillon influence les positions des pics avec une dépendance en $\cos(\theta)$.

Contrairement à la phase Ia, la qualité cristalline de la phase Ib n'est pas affectée par le parcours des cycles thermiques. La figure IV.22 montre que les spectres de l'échantillon avant et après avoir subi 5 cycles thermiques entre 300 et 400 K sont parfaitement superposables, l'évolution importante des propriétés de transition révélée par les mesures magnétiques et DSC ne s'accompagne d'aucune modification sensible de la structure cristalline ou de la microstructure contrairement aux observations formulées pour la phase Ia.

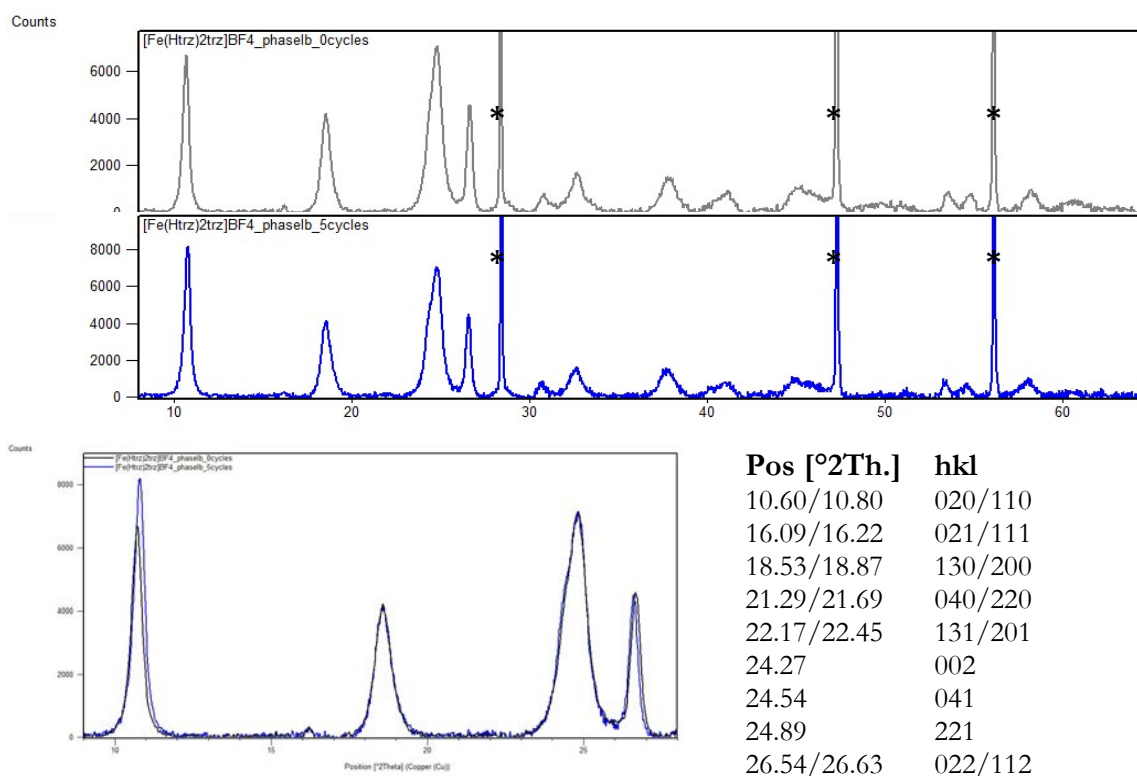


Figure IV.22 Spectres de diffraction de la phase Ib du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ avant et après avoir subi 5 cycles thermiques entre 300 K et 400K.

L'encart montre la superposition des spectres remis à l'échelle entre $8^\circ < 2\theta < 27.5^\circ$. Un léger décalage des intensités relatives est observé au niveau du pic de diffraction à 11° . L'indexation des premières raies se base sur la maille $a = 9.40(1) \text{ \AA}$, $b = 16.68(4) \text{ \AA}$, $c = 7.33(1) \text{ \AA}$ en groupe d'espace Cmcm .

Inconsistance de la structure cristalline proposée par Urakawa [IV.28]

Nous avons testé la structure cristalline récemment publiée [IV.28] sur le spectre de diffraction de l'échantillon 0R4W10, car celui-ci présente la meilleure qualité cristalline parmi tous les spectres que nous avons pu enregistrer.

Tout d'abord, examinons les caractéristiques de la structure BS publiée. La figure IV.23 détaille les distances de liaison fer – azote et les paramètres structuraux de l'anion BF_4^- . Une distance Fe – N de 1.83 Å à l'état BS telle que rapportée par Urakawa est hautement improbable car beaucoup trop courte [IV.36]. Par ailleurs, la déformation de l'anion BF_4^- semble également suspecte.

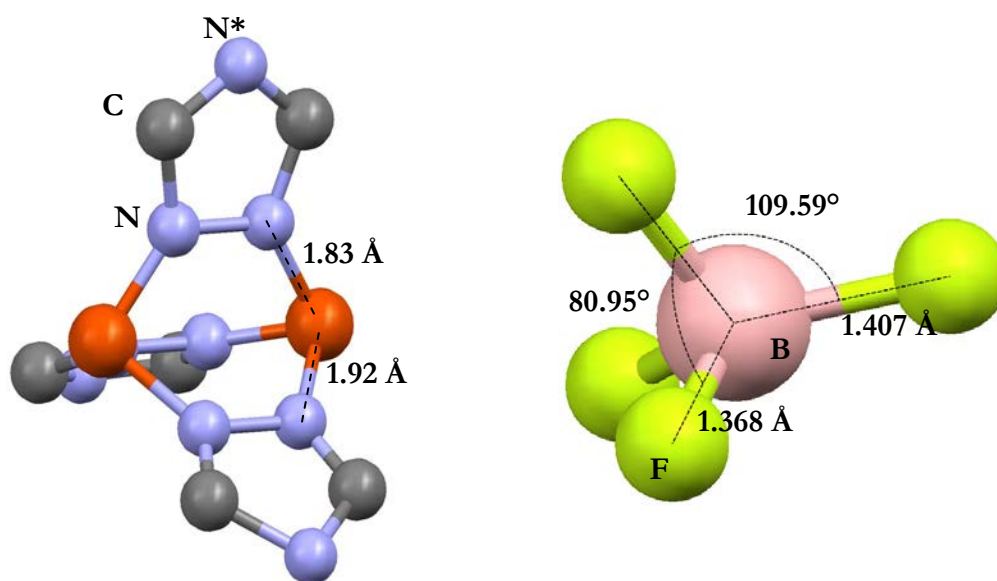


Figure IV.23 Unités structurales du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ [IV.28] indiquant certains paramètres structuraux.

Le tableau IV.5 compare les données structurales du groupement triazole de la structure cristalline publiée avec celles obtenues par une analyse de la base de données CSD (Cambridge Structural Database) en sélectionnant les molécules de triazole impliquées dans des architectures structurales similaires de type métal – triazole – métal. On constate de grandes divergences pour l'ensemble des distances de liaison et des angles.

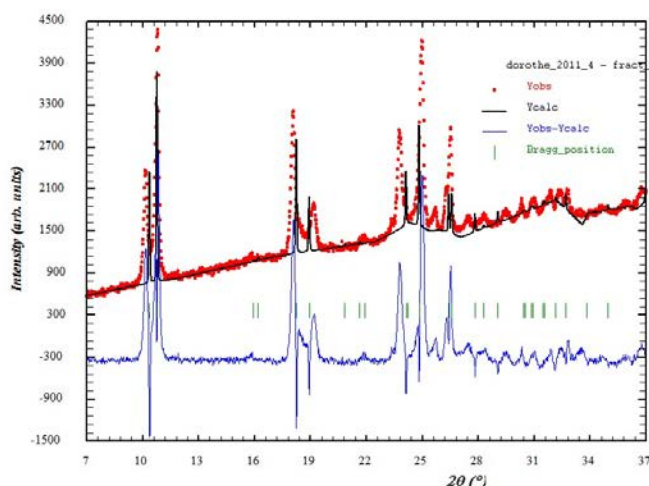
	N – N	N – C	N* – C	N – N – C	N – C – N*	C – N* – C
CSD	1.385 Å	1.306 Å	1.349 Å	107°	110°	105°
Urakawa [IV.28]	1.60 Å	1.52 Å	1.45 Å	104.5°	110.6°	109.6°

Tableau IV.5 Données structurales du cycle triazole.

De même, l'analyse de la CSD indique pour les ions BF_4^- des déviations très faibles par rapport à une géométrie tétraédrique parfaite ($\text{dB} - \text{F} \approx 1.35 \text{ \AA}$, angle $\text{F} - \text{B} - \text{F} \approx 109.5^\circ$), qui contraste avec les valeurs utilisées par Urakawa [IV.28].

Amélioration du modèle structural par affinement Rietveld

Étant donné les imperfections du modèle structural proposé par Urakawa [IV.28], nous avons amélioré cette structure par affinement de type Rietveld. Nous présentons ci-dessous les différentes étapes de l'affinement Rietveld (cf. chapitre VI, Annexe 7) en utilisant le spectre de diffraction du composé 0R4W10. La figure IV.24 compare le spectre mesuré de l'échantillon 0R4W10 et le spectre simulé à partir des données structurales de [IV.28] afin de montrer l'écart des deux spectres.



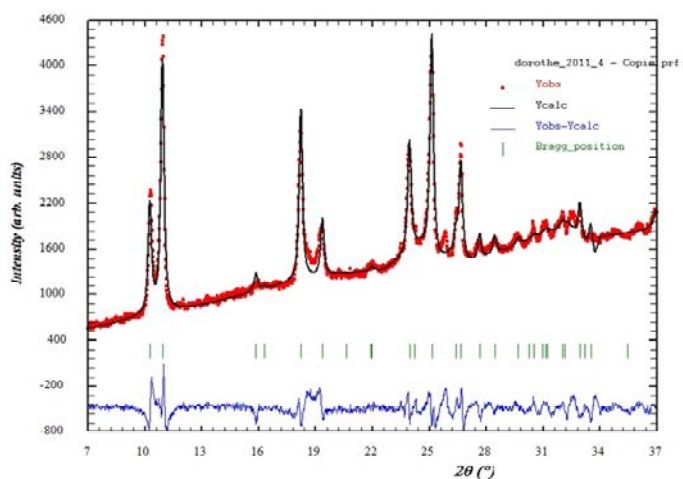
$$R_p = 97.9$$

$$R_{wp} = 89.6$$

$$\chi^2 = 31.6$$

Figure IV.24 Superposition du spectre mesuré de l'échantillon 0R4W10 (Y_{obs}) avec le spectre simulé à partir des données structurales de [IV.28] (Y_{calc}). La différence des deux spectres est tracée en bleu ($Y_{obs} - Y_{calc}$).

On note un décalage systématique des deux spectres. Nous avons donc dans un premier temps ajusté les paramètres de maille à l'aide d'un affinement de type "LeBail" ou « pattern-matching ». Cet affinement ne considère pas la structure cristalline en tant que telle (positions atomiques) et correspond uniquement à un ajustement des profils observés et des profils calculés. Les paramètres de l'affinement sont les paramètres de maille, le décalage de zéro, le bruit de fond, ainsi que les paramètres de profil des pics de diffraction (paramètres de mi-ampleur u , v et w , voir chap. VI, annexe 7). Le résultat de cette étape est résumé (Figure IV.25) :



$$\begin{aligned} \text{zéro} &= -0.0037(2) \\ a &= 9.162(1) \text{ \AA} \\ b &= 17.215(2) \text{ \AA} \\ c &= 7.3378(7) \text{ \AA} \\ u &= 0.1 \text{ (fixé)} \\ v &= -0.005 \text{ (fixé)} \\ w &= 0.0467(6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_p &= 31.5 \\ R_{wp} &= 24.7 \\ \chi^2 &= 2.52 \end{aligned}$$

Figure IV.25 Étape 1 : Pattern matching (Cmcm)

On observe que le groupe d'espace Cmc_m ne reproduit pas parfaitement le spectre mesuré, montrant des résidus à $2\theta = 19^\circ$ et un pic non prédit à $2\theta = 25.9^\circ$. Un abaissement de symétrie vers le groupe d'espace Pmc_m améliore l'affinement (Figure IV.26).

Les conditions d'extinction $b+k = 2n+1$ et $k = 2n+1$ (pour les réflexions $0k0$) disparaissent par cet abaissement de symétrie ce qui génère entre autres les réflexions (121) à $2\theta = 19^\circ$ ainsi que (050) et (141) à $2\theta = 25.9^\circ$

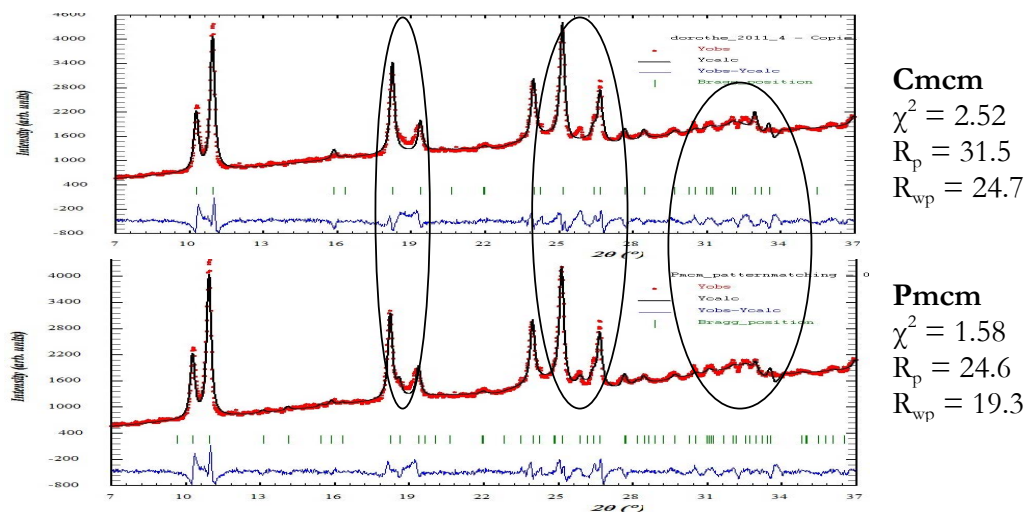


Figure IV.26 Comparaison de l'affinement LeBail pour les groupes d'espace Cmc_m et Pmc_m avec les mêmes paramètres de maille.

Cet abaissement de symétrie induit deux groupements Fe(trz)₃ indépendants dans l'unité asymétrique. Cependant, nous avons déjà mentionné une possible pollution de la phase Ia avec la phase Ib, ce qui est plus probable qu'une erreur de groupe d'espace. Nous conservons ainsi dans la suite le groupe d'espace Cmc_m. À partir de ce résultat, nous conservons les paramètres de maille et paramètres de profils résultats de l'affinement précédent, et nous adaptons la structure publiée pour conserver les distances et angles interatomiques du cycle triazole. Un affinement structural de type Rietveld est alors conduit pas à pas, le seul paramètre affiné dans un premier temps est le facteur d'échelle (Figure IV.27).

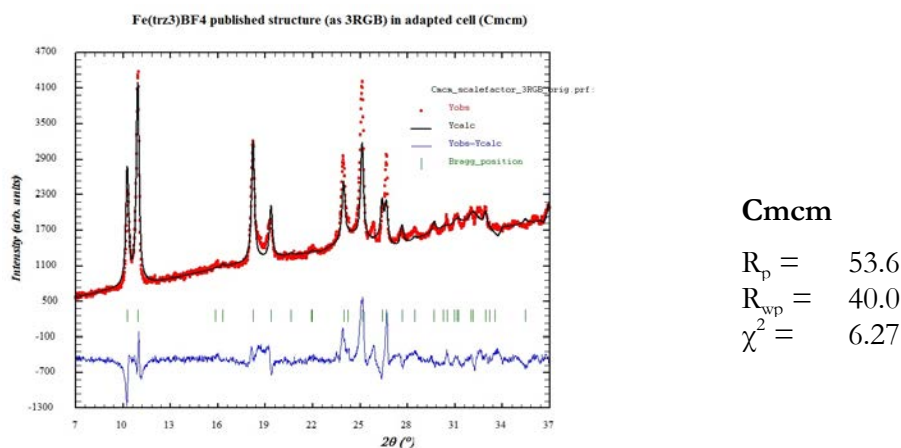


Figure IV.27 Étape 2 : Affinement du facteur d'échelle.

La qualité des données de diffraction ne permet pas d'affiner individuellement les positions atomiques sans contraintes. Les groupements rigides sont insérés dans la structure cristalline en respectant les contraintes de symétrie des différents sites et les critères suivants :

- Un environnement octaédrique hautement régulier autour de l'ion de fer (angles N – Fe – N = 90°)
- Des distances de liaison fer – azote de $d_{\text{Fe-N}} = 2.0 \text{ \AA}$
- Un arrangement spatial des cycles triazole avec 120° entre eux

Ainsi, nous définissons trois groupements rigides, un pour l'anion BF_4 et deux cycles triazole qui sont définis par les distances et angles interatomiques d'une structure « parfaite » telle que résultant de l'analyse de la CSD. La symétrie Cmcm génère le troisième cycle triazole.

- L'atome de fer ($x = 0, y = 0.5, z = 0$) est en position de Wyckoff $4b$ sur un site de symétrie $2/m$.
- Le premier cycle de triazole est construit à partir de son atome d'azote N_1^* (cf. fig. IV.23, $x = 0.35, y = 0.61, z = 0.25$) qui est localisé sur la position de Wyckoff $8g$ sur un miroir perpendiculaire à l'axe c . L'opération de symétrie $(x, y, -z+1/2)$ complète l'anneau à cinq membres avec un atome d'azote supplémentaire ($x = 0.16, y = 0.55, z = 0.16$) et un atome de carbone ($x = 0.27, y = 0.58, z = 0.10$). Un miroir perpendiculaire à l'axe a génère un deuxième cycle triazole par l'opération de symétrie $(-x, y, z)$.
- Le troisième cycle de triazole se trouve dans le plan des axes b et c . L'atome d'azote N_2^* ($x = 0, y = 0.28, z = 0.25$) est situé sur la position de Wyckoff $4c$ sur un site de symétrie $m2m$. Les atomes d'azote supplémentaire ($x = 0, y = 0.40, z = 0.16$) et de carbone ($x = 0, y = 0.33, z = 0.10$) sur des positions de Wyckoff $8f$ complètent le cycle de triazole par opération de symétrie sur le miroir perpendiculaire à l'axe c .
- L'atome de bore ($x = 0, y = 0.82, z = 0.25$) est fixé sur la position de Wyckoff $4c$ sur un site de symétrie $m2m$. Les deux atomes de fluor ($x = 0, y = 0.87, z = 0.40$; $x = 0.12, y = 0.78, z = 0.25$) sont sur des positions de Wyckoff $8f$ et $8g$ sur des miroirs perpendiculaires aux axes c et a respectivement.

La position de l'atome de bore de l'anion BF_4 conserve la position indiquée par Urakawa [IV.28]. Ces ajustements ne changent que très peu l'aspect global du spectre de diffraction. Le facteur d'accord R_p diminue légèrement sans toutefois améliorer nettement la qualité de l'affinement (Figure IV.28).

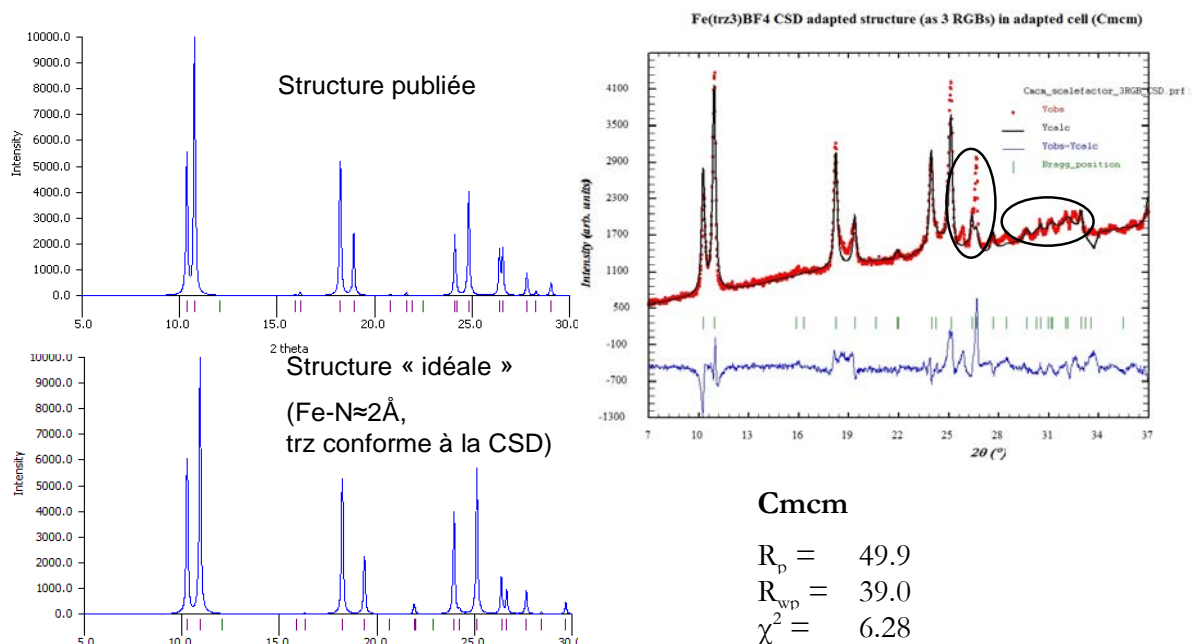


Figure IV.28 Étape 3: Adaptation de la structure cristalline. Évolution du spectre de diffraction entre la structure publiée et l'ajustement des positions atomiques envers une structure idéale.

Un affinement des groupes rigides à partir de ce modèle structural conduit à une amélioration des facteurs d'accord (R_p , R_{wp} , χ^2). Les paramètres structuraux qui en résultent montrent cependant des valeurs n'ayant pas de sens physique ou chimique, comme en atteste par exemple les distances Fe – N indiquées dans la figure de l'étape 4 (Figure IV.29). Les facteurs d'agitation ont été adoptés de [IV.28] et gardés constants pendant l'affinement. Leur ajustement rend l'affinement instable. On peut donc en conclure que la qualité des données de diffraction ne permet pas de conduire un affinement structural en tant que tel, mais permet seulement de confronter et ainsi de valider une hypothèse de modèle structural contre les données expérimentales. En résumé, le meilleur modèle auquel nous sommes parvenus considère des groupements rigides contraints.

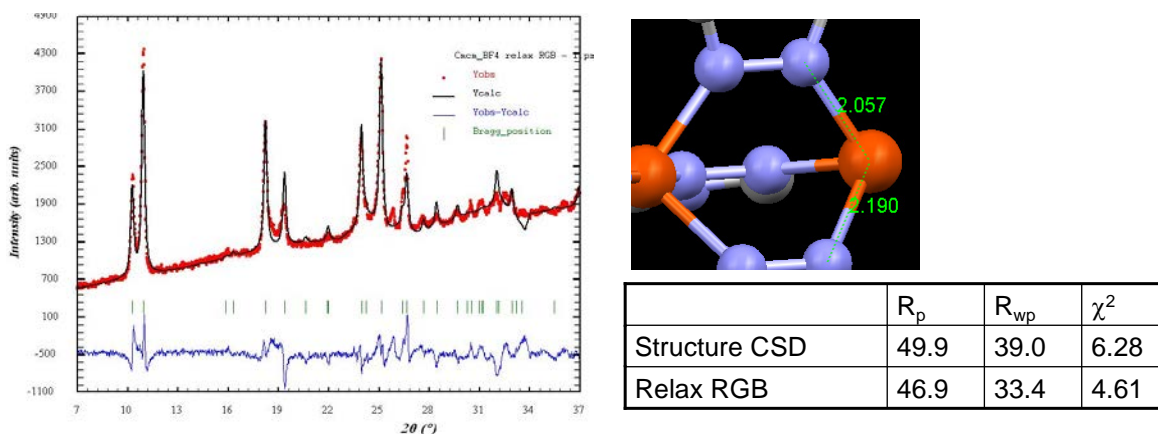


Figure IV.29 Étape 4 : Relaxation des contraintes sur les distances fer – azote.

IV.4. Croissance confinée en milieu micellaire inverse

Dans un premier temps, nous allons illustrer l'approche de cristallisation confinée en milieu micellaire inverse, afin de mettre en évidence les points cruciaux de la synthèse. Nous présenterons par la suite une étude systématique des propriétés des matériaux en fonction des paramètres pertinents de la synthèse comme par exemple la composition du milieu micellaire ou la concentration des réactifs.

IV.4.1. Synthèse

IV.4.1.1. Détermination des diagrammes de phase des systèmes eau (eau-éthanol)/décane/ $R_{12}EO_4$ et eau/décane/ $R_{12}EO_3$ et localisation des zones pertinentes pour la croissance contrainte

E. Coronado et al. ont réalisé les premières synthèses du matériau $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ sous forme de nanoparticules par voie micellaire inverse dans le système ternaire eau/AOT/octane [IV.13]. Cette approche a permis d'obtenir des particules de taille minimum de l'ordre de 6nm. Rappelons que notre objectif est ici d'étudier l'influence du milieu confinant sur les propriétés structurales et de transition de spin des objets nanométriques élaborés in-situ. Pour notre part, nous avons donc opté pour un système ternaire différent, dont le tensioactif serait non-ionique et présentant à la fois des régions cristal liquide et des régions micellaire inverse dans le diagramme de phase. Notre choix de tensioactif s'est porté sur la famille de tensioactifs R_mEO_n . Un travail préalable important consiste dans un premier temps à déterminer le diagramme de phase ternaire du système eau/huile/tensioactif retenu afin de délimiter les régions pertinentes, à savoir les régions de stabilité des systèmes de type micelle inverse, cristal liquide hexagonal inverse et cristal liquide lamellaire.

Pour la synthèse en milieu micellaire inverse, nous avons choisi le tensioactif $R_{12}EO_4$ qui présente un large domaine de micelles inverses dans lesquelles de l'eau peut être solubilisées. Deux diagrammes de phase partiels ont été établis. Pour un système triphasique eau/huile/tensioactif, un diagramme de phase ternaire décrit les différents domaines à une et plusieurs phases en fonction de la composition relative des ingrédients. Pour cela, des échantillons contenant des rapports différents de $R_{12}EO_4$ et décane ont été préparés séparément afin de couvrir toute la gamme des rapports huile – tensioactif. Les rapports explicites explorés pour la détermination des deux diagrammes sont résumés ci-dessous. Les flacons sont agités mécaniquement, fermés hermétiquement et placés dans un bain thermostaté pendant au moins trente minutes avant de les observer en microscopie optique sous lumière polarisée comme décrit au paragraphe IV.1.3. L'existence du milieu micellaire inverse est mise en évidence par sa transparence et son isotropie. Afin de déterminer exactement les limites de la région des micelles, la solution aqueuse (respectivement contenant 2/3 d'eau et 1/3 d'éthanol) a été ajoutée par fraction de 1% puis observé sous microscope. L'apparition d'une séparation de phases indique la limite de la zone de micelles pour chacun des échantillons. Le résultat est donné sur la figure IV.30 pour une phase polaire eau pure et une phase polaire constituée d'un mélange 2/3 d'eau et

1/3 d'éthanol. On observe une très large zone de stabilité micellaire inverse dans ce diagramme ternaire. L'existence du milieu micellaire inverse s'étend sur toute la gamme des concentrations huile – $R_{12}EO_4$, toutefois, la quantité d'eau solubilisée maximale varie avec ce rapport. Il est important de noter que l'ajout des réactifs lors de la synthèse confinée ultérieure et la réaction elle-même modifiera légèrement la zone déterminée. Un critère fiable pour la stabilité des micelles pendant la synthèse est leur homogénéité. Dès que de la précipitation est observée, le nanoréacteur n'est plus stable et le modèle de formation des nanoparticules à l'intérieur des gouttelettes n'est plus valide.

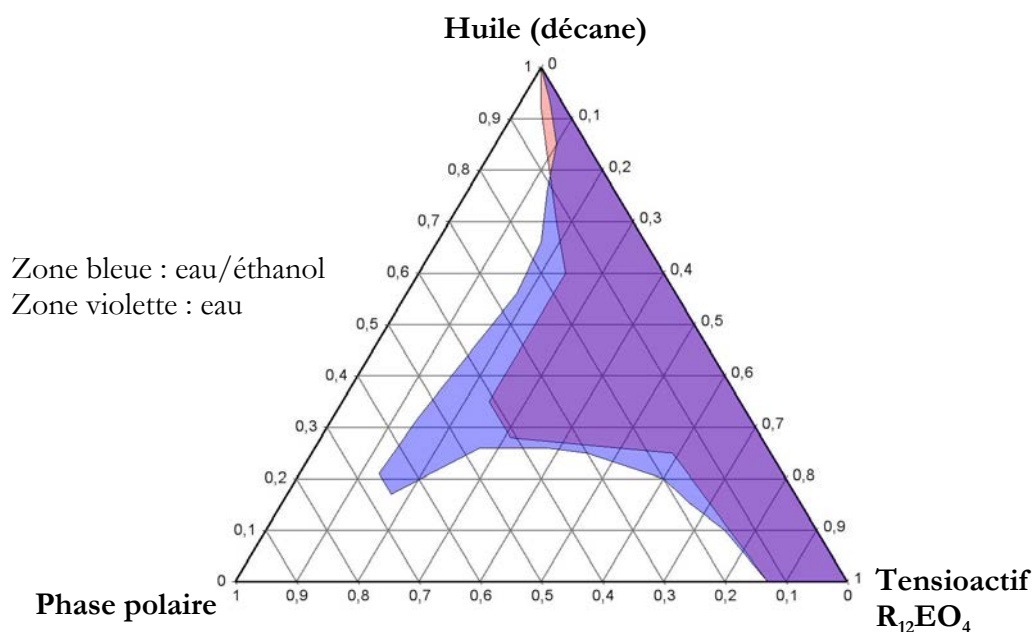


Figure IV.30 Diagramme des phases décrivant la zone du milieu micellaire inverse. La région violette décrit la région du milieu micellaire en utilisant uniquement de l'eau comme solvant ; dans la zone bleue, le solvant impliqué est un mélange de 2/3 d'eau et 1/3 d'éthanol.

Les rapports huile/tensioactif (noté R) utilisés pour l'élaboration des diagrammes de phases sont résumés dans le tableau IV.6. Pour une meilleure lisibilité, la concentration en tensioactif dans le système binaire huile/ $R_{12}EO_4$ (sans phase aqueuse) est aussi donnée. Cette concentration correspond à la légende de l'axe « tensioactif » à la droite du diagramme ternaire.

Concentration en tensioactif	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.4	0.5	0.55	0.6	0.7	0.8	0.9
R(Eau)	19	9		4		2.33	1.5	1		0.67	0.43		
R(2/3 d'eau, 1/3 d'éthanol)	19	9	5.67	4	3	2.33	1.5	1	0.82	0.67	0.43	0.25	0.11

Tableau IV.6

Rapports huile/tensioactif (R) utilisés pour l'élaboration des diagrammes de phases

De la même façon, les zones de stabilité des phases cristal liquide ont été repérées en utilisant le tensioactif $R_{12}EO_3$ à la place du tensioactif $R_{12}EO_4$. La caractérisation de la structure

des phases présentes est effectuée par microscopie optique sous lumière polarisée en identifiant les textures typiques correspondant à chaque structure (voir chapitre IV.1.3).

Les flacons contenant un mélange $R_{12}EO_3$ /eau sont préparés pour différents rapports R' (eau/ $R_{12}EO_3$) reportés dans le tableau IV.7. Pour une meilleure lisibilité, la concentration en eau du système binaire tensioactif/eau est également donnée. L'observation elle-même est effectuée avec un microscope thermostaté. On procède à l'ajout de décane par fraction d'environ 1%.

Concentration eau	0.6	0.55	0.5	0.45	0.4	0.35	0.3	0.25	0.2
R'	1.5	1.2	1	0.82	0.67	0.54	0.43	0.33	0.25

Tableau IV.7 Rapports eau/tensioactif (R') utilisés pour l'élaboration des diagrammes de phases

Pour des faibles concentrations en huile, voire en absence d'huile, une phase lamellaire est observée. À partir de 5 à 8% d'huile en fonction de R' , la phase lamellaire est transformée en phase hexagonale inverse.

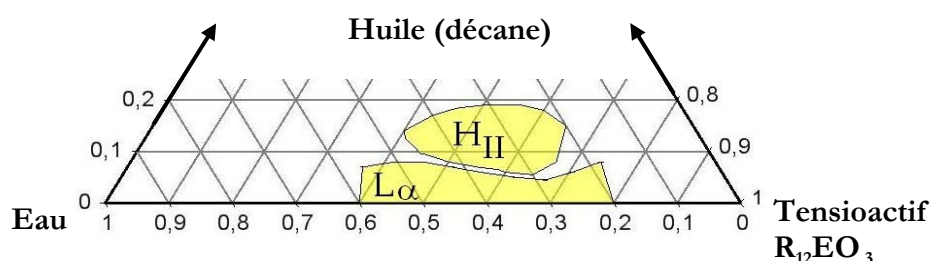


Figure IV.31 Diagramme des phases décrivant la zone phases cristal liquide lamellaire L_α et hexagonal inverse H_2 .

Les zones de stabilité des phases micelle inverse, cristal liquide hexagonal et cristal liquide lamellaire caractérisées à partir de ces diagrammes de phase permettent alors de définir les régions de travail pour les synthèses de nanoparticules en milieu confiné comme détaillé ci-dessous.

IV.4.1.2. Protocole général de synthèse et d'extraction des particules

Comme décrit précédemment (chapitre IV.3.1), le résultat de la synthèse de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ dépend fortement du protocole suivi, et notamment du solvant utilisé (eau ou mélange eau/éthanol) [IV.32]. La phase notée Ia, élaborée en utilisant un mélange eau/éthanol comme solvant, présente des propriétés de transition de spin intéressantes (large hystérèse, transitions très abruptes). Pour cette raison, nous avons décidé d'utiliser un mélange d'eau et d'éthanol (rapport massique $H_2O/EtOH = 2$) comme solvant pour la phase polaire des solutions micellaires inverses (w/o). Trois synthèses sont néanmoins effectuées en utilisant uniquement de l'eau afin de déterminer l'influence éventuelle du solvant polaire sur le résultat de synthèse.

La nomenclature utilisée tout au long de ce manuscrit pour identifier les synthèses (p. ex. synthèse 0R4W10) fait référence à la composition du système ternaire (eau-éthanol)/huile/tensioactif. Elle s'explique comme suit : le premier chiffre 0,1 ou 2 désigne la série de synthèse, R le rapport huile/tensioactif (p. ex. $R = 4$) et W (respectivement WE) le pourcentage massique en eau (respectivement en mélange eau – éthanol) (p. ex. $W = 10$). Cinq

synthèses ont été réalisées à composition égale en huile, tensioactif et solution aqueuse, mais à concentration en précurseur différente ce qui est finalement indiqué par le code terminal -Cx (p. ex. 1R9WE3-C1).

Le protocole de synthèse, extraction et purification des nanoparticules est décrit en détail pour le premier essai de synthèse que nous avons réalisé en milieu micellaire inverse 0R4W10. Pour cette synthèse, 80g de solution micellaire inverse (rapport huile/tensioactif $R = 4$, et 10% en masse d'eau) a été préparé en ajoutant 57.6g de décane et 8g d'eau à 14.4g de tensioactif $R_{12}EO_4$. Cette préparation a été séparée en deux parts égales (40g) dans deux flacons.

0.66g de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1.95 mmol) a été solubilisé dans le premier flacon, 0.42g de Htrz (1,2,4-1*H*-Triazole) (6.09 mmol) dans le deuxième sous agitation magnétique. Une pointe de spatule d'acide ascorbique (agent réducteur) a été ajoutée à la solution contenant le sel de fer afin de prévenir l'oxydation de Fe^{II} en Fe^{III} . La présence d'une solution micellaire inverse isotrope et homogène est surveillée pour chacune des phases maintenant dopées en réactifs.

Pour déclencher la réaction, les deux solutions micellaires ainsi dopées sont mélangées et placées sous agitation magnétique pendant 24h afin de faciliter l'échange micellaire et par conséquent la formation des particules. Dans cette première synthèse 0R4W10, la concentration des réactifs en solution aqueuse correspond ainsi en début de réaction à 0.24 mol/L de sel de fer et à 0.76 mol/L de triazole. La concentration globale des réactifs dans 80g de solution micellaire est de 0.08 mol/L.

Dans un premier temps, une coloration jaune est apparue, puis au bout de 3h30, la coloration devient rose-violacée. Après 24h, la coloration est devenue rose-violacée opaque (cf. image IV.32 à gauche), indiquant la formation probable de cristaux à transition de spin de formule attendue $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

On note que les réactifs (introduits sous forme de poudre solide) se solubilisent difficilement suivant ce protocole de synthèse; pour cette raison, les réactifs seront dans toutes les synthèses suivantes d'abord solubilisés séparément dans la quantité appropriée d'eau ou de mélange eau/éthanol auquel nous ajoutons le tensioactif puis l'huile en rapport R suivant la nomenclature, pour préparer les deux phases micellaires dopées. Ce changement de protocole de synthèse provoque la coloration immédiate de la solution micellaire dès le mélange des deux solutions dopées aux réactifs.

L'ajout d'une faible quantité d'éthanol à la solution micellaire détruit le SMO car le tensioactif est soluble dans l'éthanol à l'état de monomère. Ainsi, une séparation de phases est provoquée et les particules sont extraites après 24h de réaction. La phase huileuse incolore monte à la surface et est retirée à l'aide d'une pipette. Les particules demeurent en suspension dans la solution restante, montrant une tendance au crémage (Figure IV.32 au milieu) ou à la sédimentation. Aucune conséquence de ce comportement différent sur le résultat de la synthèse

n'a été observée par la suite. Le liquide coloré est centrifugé pendant 40 minutes à 12500 tours/min. Le mélange eau – éthanol – tensioactif est délicatement enlevé du tube de centrifugation, les particules déposées sur les bords du tube sont ensuite dispersées par ajout d'éthanol pur et passage dans un bain ultrason pour être soumises à une deuxième centrifugation aux mêmes conditions. Après avoir enlevé la phase liquide (Figure IV.32 à droite), le tube de centrifugation est finalement placé dans une étuve à 70°C.

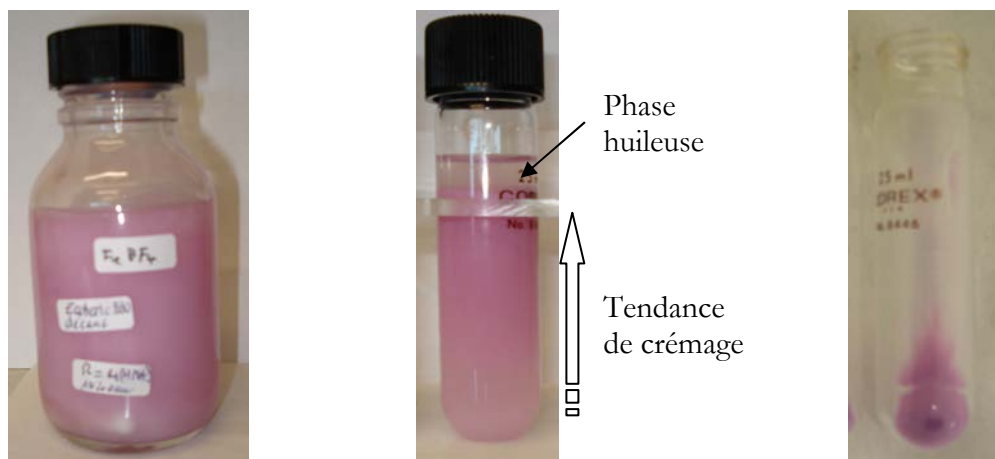


Figure IV.32

À gauche : Solution micellaire contenant les nanocristaux de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ après 24h de réaction (Échantillon 0R4W10)
 Au milieu : Déstabilisation du milieu micellaire par ajout d'éthanol. La phase huileuse se sépare et remonte à la surface.
 À droite : Après la centrifugation, la phase liquide peut être enlevé et la poudre séchée.

Les particules ainsi séchées sont montrées en figure IV.33 à gauche. Le cliché de microscopie électronique à balayage des objets ainsi élaborés est donné sur la figure IV.33 à droite. On constate la présence de particules fortement anisotropes (allongées) de dimensions approximatives $3\mu\text{m} \times 200\text{nm} \times 300\text{nm}$. Rappelons que la synthèse de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ par précipitation donne lieu à des fagots constitué d'une agglomération de bâtonnets (Figure IV.13) assez similaires à ceux que l'on met en évidence ici.

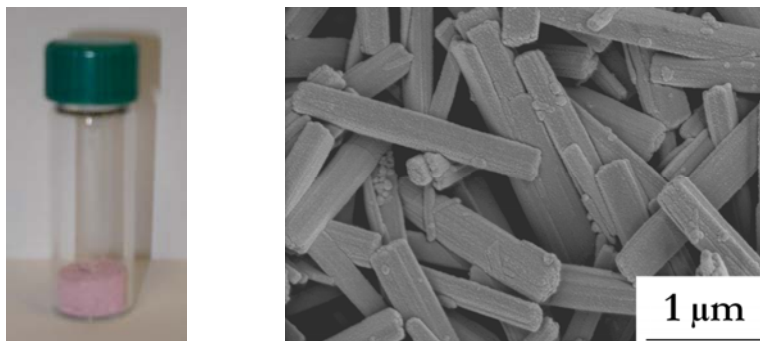


Figure IV.33

À gauche : Particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ séchées (Échantillon 0R4W10)
 À droite : Cliché MEB montrant des bâtonnets de dimensions approximatives de $3\mu\text{m} \times 200\text{nm} \times 300\text{nm}$

On peut donc en conclure que le premier effet de la croissance confinée en milieu micellaire inverse est de prévenir toute agglomération des bâtonnets.

IV.4.1.3. Étude systématique de cristallisation en milieu micellaire inverse

Au vue des résultats reportés dans la littérature sur l'élaboration de nanoparticules de composés à transition de spin, et des études préliminaires de cristallisation en milieu confiné de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ que nous avons réalisées et présentées aux paragraphes IV.1.4, IV.4.1.1 et IV.4.1.2, nous pouvons définir un certain nombre de paramètres de synthèse qui peuvent s'avérer important pour perturber, modifier ou optimiser le processus de cristallisation. Parmi ces paramètres, nous pouvons citer : le rapport huile/tensioactif R, le pourcentage de phase polaire W, la nature (eau ou eau/éthanol) de la phase polaire, la température ou la concentration des réactifs. Ce dernier paramètre joue un rôle assez particulier que nous devons détailler un peu plus. Gardons à l'esprit que l'objectif final est de parvenir à un contrôle de la taille et des propriétés des nanoparticules élaborées.

Comme déjà mentionné, on peut définir la concentration des réactifs par rapport soit à la quantité d'eau soit par rapport à la quantité totale eau+éthanol+huile+tensioactif. Cette distinction est importante. Si l'on considère que les réactifs ne sont solubles que dans la phase polaire aqueuse, seule la concentration par rapport à la quantité d'eau est pertinente. En revanche si les réactifs sont également partiellement solubles dans la phase huileuse, c'est la concentration par rapport à la quantité totale eau+éthanol+huile+tensioactif qui est pertinente.

Nous allons adopter ici une démarche de synthèse rationnelle et systématique pour étudier l'influence de ces différents paramètres sur les propriétés des nanoparticules, en distinguant ces deux définitions de la concentration des réactifs. Ceci nous amène à regrouper dans la suite l'ensemble des synthèses menées en deux séries (série 1 et série 2). Notons également qu'un lot différent du même tensioactif R_{12}EO_4 a été utilisé pour chacune des deux séries, ce qui peut parfois expliquer certaines disparités de comportement physico-chimiques parmi les résultats présentés dans la suite.

Étant donné le diagramme de phase du système ternaire eau/ R_{12}EO_4 /décane déterminé préalablement et présenté au paragraphe IV.4.1.1, nous pouvons délimiter la région adaptée à la croissance des nanoparticules en milieu confiné. Cette région implique un rapport huile-tensioactif (R) variant de 1 à 9 et des pourcentages d'eau ou d'eau/éthanol compris entre 1 et 10%. De façon générale, nous nous attendons à une augmentation de taille des nanoparticules avec la quantité d'eau car la taille de la micelle et ainsi du nanoréacteur constitué par le cœur aqueux en dépend [IV.12,13]. Les synthèses présentées dans la suite explorent toute cette région du diagramme de phase. Le paragraphe IV.4.1.3.4 résume les compositions chimiques des différentes synthèses qui y sont identifiées par le rapport R et la quantité de la phase aqueuse solubilisée W(E). Le tableau correspondant aux quantités massiques est donné en annexe.

Diagrammes ternaires des deux séries de synthèse

Dans les diagrammes ternaires, les compositions des solutions sont identifiées par le rapport R et la quantité de la phase aqueuse solubilisée W(E). On notera que les synthèses sont réalisées dans la région du diagramme correspondant à des quantités d'eau (ou de mélange eau/éthanol) très faibles et riche en huile, c'est-à-dire dans la région en haut à droite du diagramme de phase. La figure IV.34 montre les diagrammes ternaires pour les deux séries de synthèse.

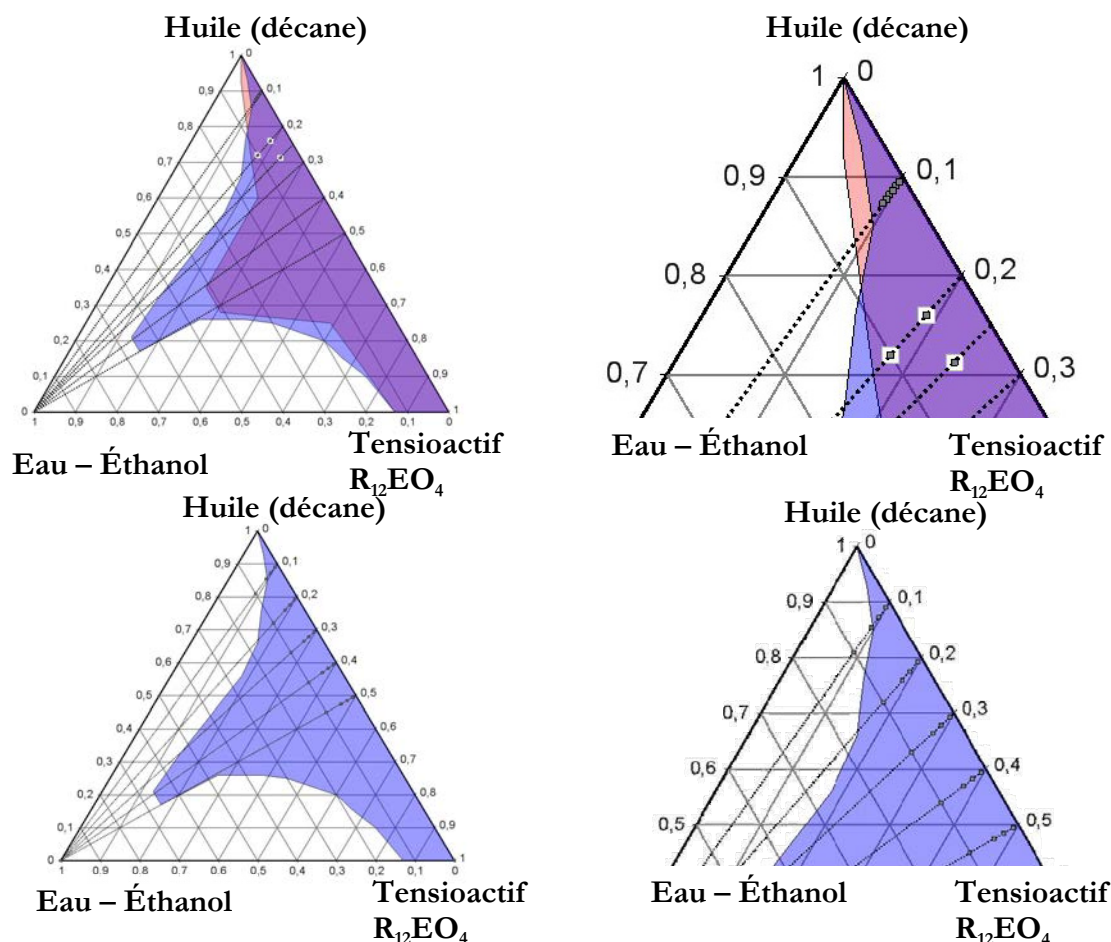


Figure IV.34 Diagrammes de phases avec conditions de synthèse en milieu micellaire pour les séries de synthèses 1 (en haut) et 2 (en bas). La zone des micelles contenant uniquement de l'eau est colorée en violet, la zone contenant le mélange eau – éthanol en bleu. Les droites représentent les différents rapports huile/tensioactif utilisés ($R = 1, 1.5, 2.33, 3, 4, 9$).

À gauche : Diagramme ternaire complet.
 À droite : Agrandissement de la zone dans laquelle sont effectuées les synthèses.
 Grands carrés blancs : Synthèses utilisant uniquement de l'eau comme solvant
 Petits carrés gris : Synthèses utilisant un mélange eau/éthanol

En haut de l'image, la série $1R \times W(E)y(-Cz)$ est représentée, en bas la série $2R \times WEy$. Dans les deux diagrammes, la zone des micelles contenant uniquement de l'eau est colorée en violet, la zone contenant le mélange eau – éthanol en bleu. Les synthèses utilisant uniquement de l'eau

comme solvant (0R4W10, 1R4W5 et 1R3W5) sont représentées par des grands carrés blancs, les synthèses utilisant un mélange eau/éthanol par des petits carrés gris. Nous avons également choisi une synthèse (2R10WE9) dont les conditions se trouvent en dehors de la zone de stabilité des solutions micellaires inverses afin d'évaluer l'impact de ce paramètre.

Première série des synthèses 1R_xW(E)_y(-C_z)

Une première série de synthèses a été effectuée afin de tester l'influence de différents paramètres. Le milieu aqueux est composé soit d'eau pure soit d'un mélange eau-éthanol afin d'étudier l'influence de ce paramètre car il a été démontré par Kröber et al. [IV.32] que la nature du solvant influence énormément la nature de la phase $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (cf. phases Ia et Ib discutées au paragraphe IV.3).

Seize synthèses sont effectuées afin d'explorer différentes conditions de synthèse en milieu micellaire stable. Le contenu en eau varie entre 0.5 et 10%, les rapports huile – tensioactif entre 9 et 2.33. Les premières six synthèses du tableau (1R4WE10 – 1R9WE3) conservent la concentration en réactifs dans la solution micellaire constante, c'est-à-dire que la concentration des réactifs dans la phase aqueuse varie. Les synthèses 1R9WE3, 1R9WE3-C1 à 1R9WE3-C5 changent uniquement la concentration en réactifs, afin d'explorer l'impact de ce paramètre. Les synthèses 1R9WE2.5 à 1R9WE0.5 sont effectuées à concentration constante des réactifs dans la solution aqueuse, en diminuant au maximum le contenu en eau. Pour des synthèses à très faible concentration en eau ou en réactifs (1R9WE3-C5, 1R9WE0,5) une forte diminution de la vitesse de réaction est notée, car la coloration de la solution micellaire n'apparaît que au bout de plusieurs heures. Toutes les synthèses se font sous agitation mécanique continue pendant 24 heures.

Deuxième série des synthèses 2R_xWE_y

Comme nous le verrons par la suite, nous avons localisé dans la première série la région du diagramme et la concentration en réactifs la plus adaptée pour obtenir des nanoparticules de taille très réduite. Parmi toutes les conditions explorées, la synthèse 1R9WE3 semble très prometteuse, entre autres car les particules obtenues sont très homogènes en taille et présentent des dimensions réduites. Pour cette raison, les conditions de cette synthèse sont choisies comme point de départ pour la deuxième série 2R_xWE_y.

Dans la deuxième série de synthèses en milieu micellaire, la concentration des réactifs dans la phase aqueuse est de 0,81 mol/L de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de 2.54 mol/L de 1,2,4-*H*-Triazole, ce qui sont les valeurs de la synthèse 1R9WE3. Cette concentration a été gardée constante par rapport à la quantité de solvant polaire (eau/éthanol) dans toute la deuxième série de synthèse. Vingt synthèses ont été effectuées, couvrant ainsi de façon systématique une gamme plus large de conditions. La quantité d'eau varie entre 1 et 10%, les rapports huile – tensioactif entre 9 et 1. Toutes les synthèses se font sous agitation mécanique continue pendant 24 heures. Les conditions de synthèse sont résumés sur la page IV.44, le tableau contenant les rapports massiques est quant à lui donné en annexe 8 (chapitre VI).

Résumé de conditions de synthèse

			R ₁₂ EO ₄	Décane	Eau (+EtOH)	Fe(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	Htrz	Concentration globale	Concentration en solution aqueuse
			[%]	[%]	[%]	[mmol]	[mmol]	[mol/L _{sol.mic.}]	[mol/L]
0R4W10	W=10%	R=4	18,00	72,00	10,00	1.96	6.08	0.08	1,00
1R4WE10	WE=10%	R=4	18,00	72,00	10,00	1.96	6.08	0.08	1,00
1R4W5	W=5%	R=4	19,00	76,00	5,00	1.96	6.08	0.08	2,01
1R4WE5	WE=5%	R=4	19,00	76,00	5,00	1.96	6.08	0.08	2,01
1R3W5	W=5%	R=3	23,75	71,25	5,00	1.96	6.08	0.08	2,01
1R3WE5	WE=5%	R=3	23,75	71,25	5,00	1.96	6.08	0.08	2,01
1R9WE3	WE=3%	R=9	9,70	87,30	3,00	1.96	6.08	0.08	3,35
1R9WE3-C1	WE=3%	R=9	9,70	87,30	3,00	1.63	5.07	0.06	2,79
1R9WE3-C2	WE=3%	R=9	9,70	87,30	3,00	1.3	4.05	0.05	2,23
1R9WE3-C3	WE=3%	R=9	9,70	87,30	3,00	0.98	3.04	0.04	1,67
1R9WE3-C4	WE=3%	R=9	9,70	87,30	3,00	0.65	2.03	0.03	1,12
1R9WE3-C5	WE=3%	R=9	9,70	87,30	3,00	0.33	1.01	0.01	0,56
1R9WE2,5	WE=2,5%	R=9	9,75	87,75	2,50	1.63	5.07	0.06	3,35
1R9WE2	WE=12%	R=9	9,80	88,20	2,00	1.3	4.05	0.05	3,35
1R9WE1,5	WE=1,5%	R=9	9,85	88,65	1,50	0.98	3.04	0.04	3,35
1R9WE1	WE=1%	R=9	9,90	89,10	1,00	0.65	2.03	0.03	3,35
1R9WE0,5	WE=0,5%	R=9	9,95	89,55	0,50	0.33	1.01	0.01	3,35
2R9WE10	WE=10%	R=9	9,00	81,00	10,00	6.51	20.31	0.26	3,35
2R4WE10	WE=10%	R=4	18,00	72,00	10,00	6.51	20.31	0.26	3,35
2R233WE10	WE=10%	R=2,33	27,00	63,00	10,00	6.51	20.31	0.27	3,35
2R15WE10	WE=10%	R=1,5	36,00	54,00	10,00	6.51	20.31	0.28	3,35
2R1WE10	WE=10%	R=1	45,00	45,00	10,00	6.51	20.31	0.28	3,35
2R9WE5	WE=5%	R=9	9,50	85,50	5,00	3.27	10.09	0.13	3,35
2R4WE5	WE=5%	R=4	19,00	76,00	5,00	3.27	10.09	0.13	3,35
2R233WE5	WE=5%	R=2,33	28,50	66,50	5,00	3.27	10.09	0.13	3,35
2R15WE5	WE=5%	R=1,5	38,00	57,00	5,00	3.27	10.09	0.14	3,35
2R1WE5	WE=5%	R=1	47,50	47,50	5,00	3.27	10.09	0.14	3,35
2R9WE3	WE=3%	R=9	9,70	87,30	3,00	1.96	6.08	0.08	3,35
2R4WE3	WE=3%	R=4	19,40	77,60	3,00	1.96	6.08	0.08	3,35
2R233WE3	WE=3%	R=2,33	29,10	67,90	3,00	1.96	6.08	0.08	3,35
2R15WE3	WE=3%	R=1,5	38,80	58,20	3,00	1.96	6.08	0.08	3,35
2R1WE3	WE=3%	R=1	48,50	48,50	3,00	1.96	6.08	0.08	3,35
2R9WE1	WE=1%	R=9	9,90	89,10	1,00	0.65	2.07	0.03	3,35
2R4WE1	WE=1%	R=4	19,80	79,20	1,00	0.65	2.07	0.03	3,35
2R233WE1	WE=1%	R=2,33	29,70	69,30	1,00	0.65	2.07	0.03	3,35
2R15WE1	WE=1%	R=1,5	39,60	59,40	1,00	0.65	2.07	0.03	3,35
2R1WE1	WE=1%	R=1	49,50	49,50	1,00	0.65	2.07	0.03	3,35

IV.4.2. Propriétés morphologiques et physico-chimiques des particules extraites et caractérisation du milieu micellaire

Ce chapitre a pour vocation de caractériser à la fois le comportement des phases micellaires inverses et les propriétés des nanoparticules après extraction, afin de tenter de proposer un modèle de croissance confinée. Pour cela, nous focalisons notre étude sur différents phénomènes ou propriétés (Tableau IV.8). Des techniques de caractérisations très diverses sont utilisées, certaines permettant d'étudier plusieurs aspects à la fois.

	MEB	DRX	A.E.	DSC	SQUID	Raman	UV-vis	ATG	DLS
Identification du composé		X	X			X	X		
Caractérisation phase micellaire							X		X
Propriétés de transition				X	X	X			
Taille et morphologie	X								
Vieillessement				X	X			X	
Décomposition		X						X	
Cinétique de croissance	X								

Tableau IV.8 Techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.

(A.E. = analyse élémentaire, SQUID = magnétisme, UV-vis = Spectroscopie UV-visible).

Nous nous intéressons dans un premier temps à la caractérisation de la phase micellaire. La technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS, chapitre VI, Annexe 1) permet de caractériser l'évolution de l'environnement au cours des différentes étapes de synthèse. Nous comparons aussi l'aspect optique des solutions micellaires en fonction de leur composition chimique et analysons leur stabilité au cours du temps.

Les propriétés morphologiques, c'est-à-dire la taille et la forme des objets qui seront déterminées par microscopie électronique à balayage. Nous évaluerons ici l'impact des différents paramètres de synthèse sur les dimensions des nanoparticules afin de déceler des tendances.

La nature du composé sera confirmée à l'aide de différentes techniques spectroscopiques, dont la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie Raman ou infrarouge. Quelques échantillons représentatifs seront caractérisés par ces méthodes. Ces analyses seront complétées par la diffraction des rayons X qui procurera des informations sur la microstructure des nanocristaux.

Les propriétés de transition de spin seront analysées sur quelques échantillons représentatifs à l'aide des techniques de spectroscopie Raman, de calorimétrie (DSC) et de thermomagnétisme (SQUID). Finalement, la thermogravimétrie en relation avec des analyses de diffraction des rayons X sur poudre, de thermomagnétisme, de calorimétrie et de spectroscopie infrarouge permet de caractériser le vieillissement en fonction des cycles à transition de spin parcourus ainsi que la dégradation des particules.

L'ensemble des analyses sera utilisé pour conclure sur un possible modèle de croissance confinée de nanoparticules en milieu micellaire.

IV.4.2.1. Caractérisation du milieu micellaire

Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS, chapitre VI, Annexe 1) a été utilisée afin d'obtenir des informations sur la taille des micelles. Nous avons utilisé cette approche pour analyser une éventuelle perturbation de la taille des micelles inverses induite par la formation des particules. La micelle est considérée sphérique, le diamètre obtenu après modélisation du signal décrivant le cœur aqueux avec son enveloppe de molécules de tensioactif. Pour obtenir des résultats valables, ces mesures doivent être de plus effectuées en milieu dilué, afin de s'affranchir des interactions intermicellaires. Pour cette raison, l'étude présentée par la suite n'est conduite que pour un rapport huile – tensioactif $R = 9$. Les mesures de DLS sont effectuées sur des micelles contenant uniquement de l'eau (« micelles non-dopées »), ainsi que sur des micelles dopées séparément avec les réactifs $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 1,2,4-*H*-Triazole, afin de suivre les changements lors de l'incorporation des précurseurs.

Propriétés des micelles non-dopées

Des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont été effectuées avec des solutions micellaires contenant différents pourcentages d'eau et un rapport $R = 9$. Toutes les solutions micellaires étudiées sont limpides et isotropes. Plusieurs mesures ont été effectuées pour chaque échantillon afin de vérifier la fiabilité et reproductibilité des résultats. L'ensemble des mesures est donné en annexe. Le tableau dans la figure IV.35 résume les données sur la taille moyenne et la dispersion en taille des micelles. Les diamètres indiqués réfèrent toujours au diamètre le plus petit détecté par la mesure. Pour des pourcentages d'eau compris entre 1 et 10%, les mesures de diffusion dynamique de la lumière montrent une distribution de micelles de taille homogène et de taille croissante entre 7 et 20 nm.

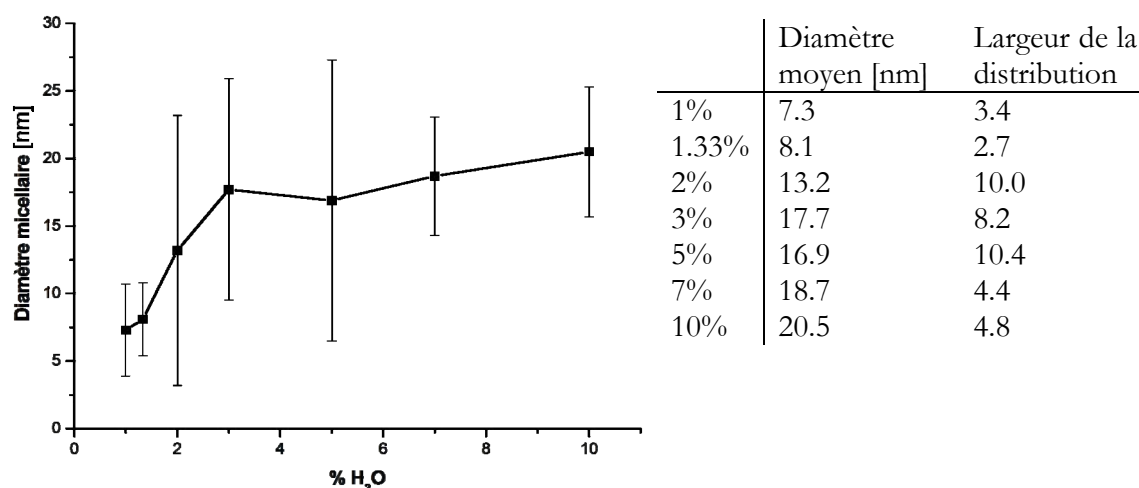


Figure IV.35 Diamètres des micelles à différentes concentrations d'eau, mesurés par DLS. Le tableau indique le diamètre moyen et la largeur de la distribution. L'ensemble des mesures DLS est donné en annexe 9 (chapitre VI).

À partir de 3% d'eau compris dans les gouttelettes, les mesures sont biaisées. A titre d'exemple, la figure IV.36 montre les mesures DLS superposées à 1% et 10% d'eau solubilisé. Pour 10% d'eau, on constate une double distribution centrée à 20nm et 450nm. Un diamètre mesuré supérieur à quelques dizaines de nanomètres ne peut pas correspondre à une micelle; il faut donc supposer dans ce cas des interactions intermicellaires qui perturbent la mesure DLS. La bonne reproductibilité de la mesure exclut la possibilité d'avoir mesuré des corps étrangers (p.ex. polluants dans la solution, poussière). Il peut s'agir dans ce cas d'agrégats de molécules de tensioactif de taille supérieure. Par ailleurs, le modèle employé pour l'analyse des données DLS considère des objets sphériques. Une géométrie déviant de la forme sphérique peut donc induire des erreurs. En toute rigueur, les mesures de DLS doivent être effectuées en milieu dilué afin de s'affranchir des interactions interparticulaires. Cette condition n'est clairement pas remplie dans notre cas, et il n'est bien évidemment pas envisageable de diluer le système sans le perturber. En effet, une dilution avec de l'huile changerait la composition de l'échantillon et par la même la configuration des micelles voir même déstabiliserait la phase micellaire inverse.

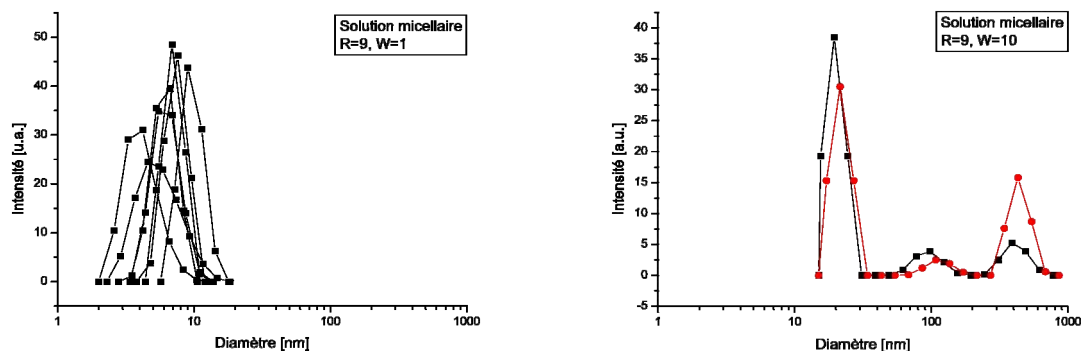


Figure IV.36

Mesures DLS des solutions micellaires non-dopées à 1% et 10% d'eau solubilisée.

Pour obtenir plus de détails sur la structure des micelles, des expériences plus sophistiquées de diffusion des neutrons aux petits angles seraient nécessaires. Cependant, on ne cherche ici qu'une preuve de faisabilité des synthèses en milieu micellaire ; pour cela, les résultats obtenus par la technique de DLS peuvent être considérés comme suffisants.

Propriétés des micelles dopées

Une analyse similaire a été conduite sur les phases micellaires inverses ($R = 9$) dopées avec les deux réactifs $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et Htrz (1,2,4-*H*-Triazole) séparément. Il est probable que le rayon des micelles change lorsque des molécules à caractère polaire ou apolaire sont incorporées dans la solution micellaire. Il est raisonnable d'avancer l'hypothèse que l'ajout d'une substance polaire augmente le volume des micelles, car les molécules sont solubilisées de préférence dans la phase aqueuse alors qu'une molécule amphiphile se placera plutôt au niveau de la palissade des molécules de tensioactif qui entoure le cœur aqueux (voir figure IV.3 dans le paragraphe IV.1.2). La présence des réactifs influence sûrement l'hydratation de la tête polaire des molécules de tensioactif. Les réactifs peuvent se placer entre les entités de tensioactif ou se lier

directement à la tête polaire, ce qui conduit éventuellement à une modification de la structure des micelles [IV.1].

On note que le nombre de photons par seconde augmente d'environ 30% pour les solutions dopées au sel de fer par rapport aux solutions dopées en triazole ou non-dopées. Une augmentation du nombre des photons par seconde peut avoir deux raisons : (1) une augmentation du nombre d'objets dans l'échantillon ou (2) une taille élevée des objets en suspension, en cohérence avec une diminution de la vitesse du mouvement brownien. Cette observation indique, en congruité avec les rayons mesurés irréalistes, que des importantes interactions intermicellaires doivent avoir lieu.

La figure IV.37 montre les courbes DLS superposées pour les solutions micellaires à 1% de contenu en eau et dopées au sel de fer et triazole respectivement. Pour les systèmes dopés au triazole, des résultats exploitables ont été obtenus uniquement pour des solutions d'un contenu en eau de 1%, montrant des tailles moyennes de micelle de l'ordre de 9.5 ± 3.9 nm. Par rapport aux solutions non-dopées, l'augmentation de la taille des gouttelettes est d'environ 2.2 nm. Dans le cas des solutions dopées au sel de fer, les effets de la présence d'un réactif sont beaucoup plus marquants. La solubilité élevée du sel de fer y joue sûrement un rôle important. La distribution est centrée autour de 1000 nm, ce qui ne peut pas correspondre à des micelles individuelles nanométriques et sans interactions. L'ajout de sel de fer a fortement perturbé la phase micellaire inverse, toutefois sans la déstabiliser.

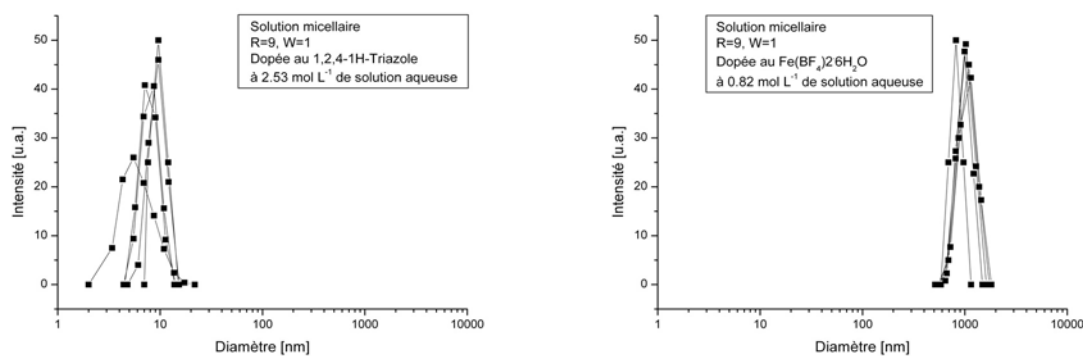


Figure IV.37

Mesures DLS des solutions micellaires dopées au triazole et sel de fer à 1% d'eau solubilisée.

Aspect optique des solutions micellaires

La figure IV.38 montre l'aspect des solutions micellaires pour des quantités d'eau de 1% immédiatement après mélange. La coloration typique rose est absente pour les échantillons au rapport huile/tensioactif de 1 à 2.33 et ne devient clairement visible que pour les rapports $R = 4$ et $R = 9$. Comme nous le verrons lors de la présentation des résultats concernant l'identification du composé, la formation du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ n'a pas eu lieu lors de ces trois

synthèses. À 1% d'eau solubilisée dans les micelles, la barrière des molécules de tensioactif semble trop importante pour que la réaction se déroule.

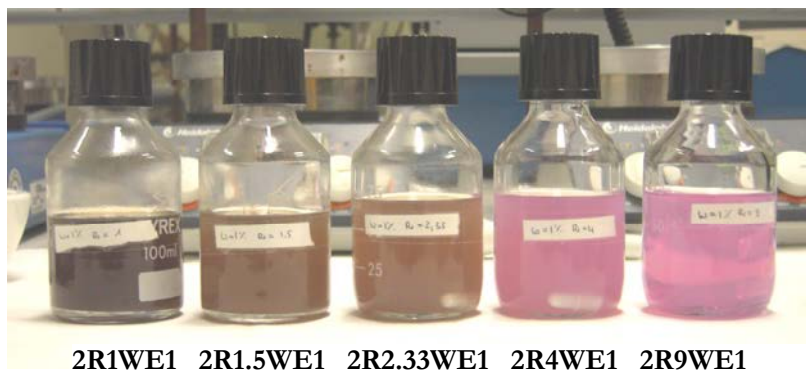


Figure IV.38 Synthèse des échantillons à 1% de solution aqueuse. Les flacons sont alignés de gauche à droite suivant le rapport huile/tensioactif montant ($R=1, 1.5, 2.33, 4, 9$) La formation des particules a uniquement lieu dans les conditions 2R4WE1 et 2R9WE1.

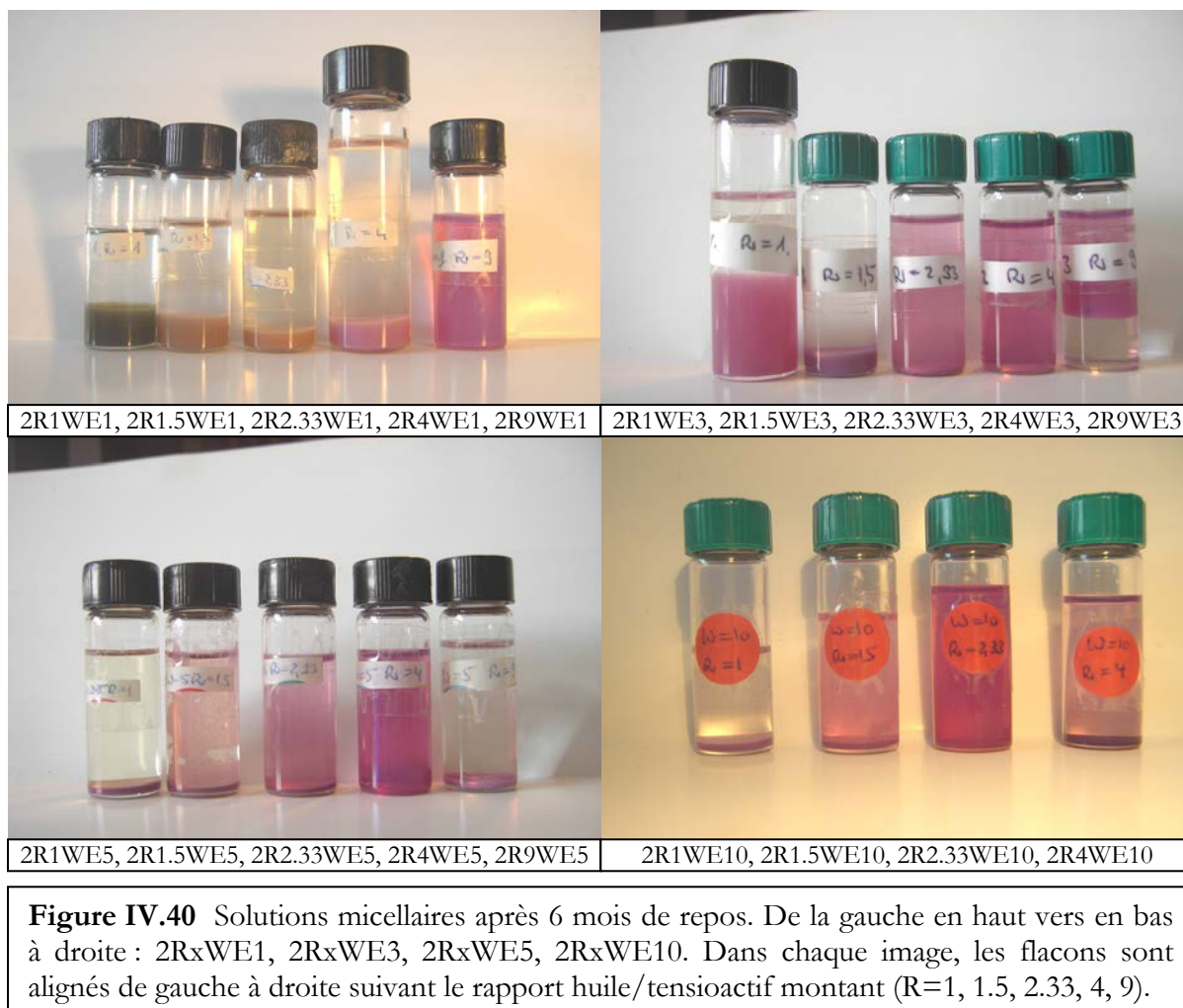
La zone du diagramme ternaire combinant des rapports huile – tensioactif élevés avec des pourcentages d'eau incorporée importants (2R9WE10, 2R9WE5) ont un aspect trouble ; la séparation de phases et un dépôt de particules apparaissent soit instantanément (2R9WE10), soit après un court délai (2R4WE10, 2R9WE5). Ceci suggère que la formation du composé ne dépend pas de la stabilité des nanoréacteurs, parce que la séparation de phases n'empêche pas la synthèse. Le même scénario est présent pour les rapports R faibles (2R1WE10, 2R1WE5, 2R1WE3, 2R1.5WE3). Ce processus de dépôt progressif est illustré sur la figure IV.39 dans le cas de l'échantillon 2R1WE3. La réaction et la démixtion des milieux micellaires se déroulent à des échelles de temps très différentes.



Figure IV.39 L'échantillon 2R1WE3 au moment de la synthèse (à gauche) et après plusieurs semaines (à droite). L'aspect trouble pendant la synthèse mène à long terme à un dépôt de particules.

Stabilité des solutions micellaires dans le temps

Pour chaque échantillon, une petite quantité de la solution micellaire a été prélevée afin d'observer sa stabilité au cours du temps. La synthèse 2R9WE10 n'est pas considérée ici car la séparation des phases a été immédiate en début de réaction. La figure IV.40 montre l'aspect des solutions micellaires au bout de six mois.



En fonction de la coloration prise par la solution, de la présence ou non d'un dépôt, et de la présence ou non d'une démixtion, on observe 6 types de comportement différents :

1) Trois échantillons (2R9WE1, 2R4WE3 et 2R4WE5) ne montrent aucune démixtion ni dépôt même après plusieurs mois de repos, les solutions micellaires restent colorées roses et parfaitement limpides. Ceci indique que toutes les particules se trouvent en suspension. La coloration rose confirme la présence probable des complexes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

2) Cinq autres échantillons (2R2.33WE3, 2R2.33WE5, 2R1.5WE10, 2R2.33WE10, 2R4WE10) présentent un dépôt rose de particules au fond tout en maintenant la coloration rose de la solution micellaire. Ceci indique à la fois une sédimentation naturelle d'agglomérats de particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ au fond du pilulier ainsi que la présence de particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ stables et non agglomérées en solution.

3) L'échantillon 2R9WE3 présente une séparation de phases, avec une phase sans coloration en dessous et une phase translucide, colorée rose au dessus. Vraisemblablement, les particules se trouvent en suspension dans une phase riche en huile. La phase la plus lourde est ainsi d'avantage riche en eau et en tensioactif.

4) Les échantillons 2R1WE3, 2R1.5WE3 et 2R4WE1 présentent également une séparation de phase avec cette fois ci la phase colorée en dessous et la phase non colorée au dessus. Il est plausible de supposer que la solution micellaire s'est séparée en une phase riche en huile dont les micelles ne contiennent pas de particules et une phase riche en particules, dans laquelle les particules sont probablement agglomérées et enveloppées de molécules de tensioactif.

5) Les échantillons 2R1WE5, 2R9WE5 et 2R1WE10 présentent un dépôt de particules roses et une solution non colorée, ce qui indique la formation de particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, suivie d'une agglomération complète et sédimentation. La même situation est observée pour l'échantillon 2R1.5WE5, qui présente en plus un dépôt de particules sur les parois du flacon.

6) Les échantillons 2R1WE1, 2R1.5WE1 et 2R233WE1 présentent un dépôt très foncé (perte de coloration rose) et une solution micellaire non colorée. La réaction de formation du complexe de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ n'a très certainement pas eu lieu dans ce cas.

Il est intéressant de noter que les trois conditions pour lesquelles un dépôt foncé est constaté (2R1WE1, 2R1.5WE1, 2R2.33WE1) correspondent à des conditions de synthèse où les quantités d'eau solubilisée sont le plus faible. Par conséquent, un faible pourcentage d'eau n'est pas un garant pour la stabilité des solutions micellaires dopées en particules.

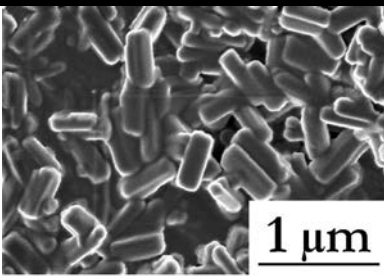
IV.4.2.2. Propriétés morphologiques des particules extraites

La taille et la morphologie des nanoparticules extraites ont été déterminées par microscopie électronique à balayage (MEB). La poudre a été préalablement extraite de la solution micellaire, centrifugée et séchée à 70°C comme décrit dans le paragraphe IV.1. Cette poudre a ensuite été dispersée dans de l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrason, puis une goutte a été déposée sur le porte-échantillon du MEB. Une fine couche de carbone a finalement été déposée pour rendre la surface de l'échantillon conducteur (dispersion des charges) et ainsi empêcher toute dégradation précoce de l'échantillon sous le faisceau d'électrons.

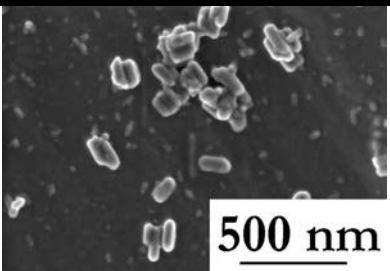
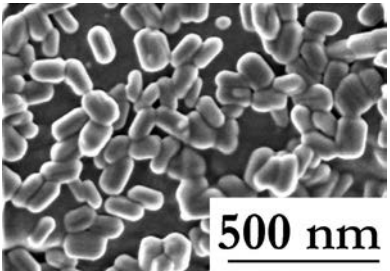
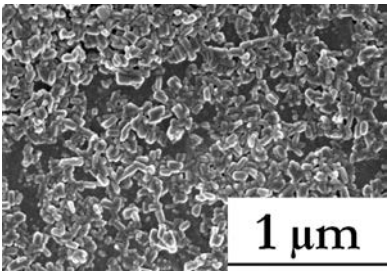
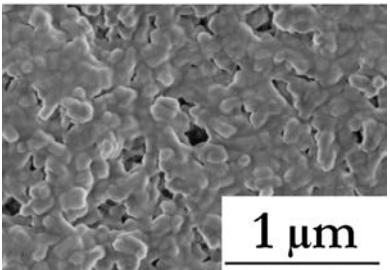
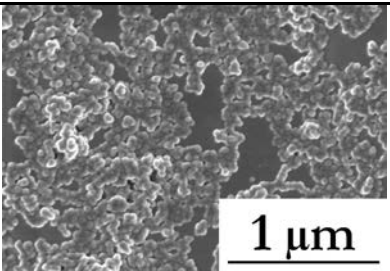
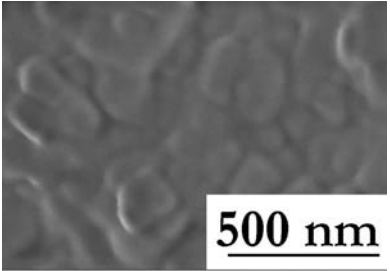
Série 1RxW(E)y

Analyse par microscopie électronique de la taille des particules extraites

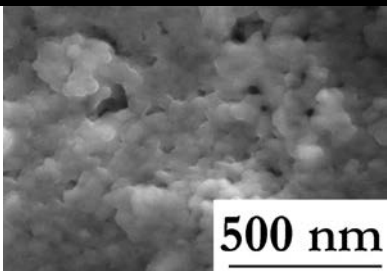
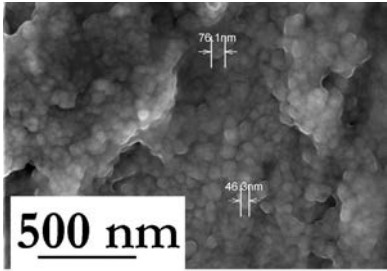
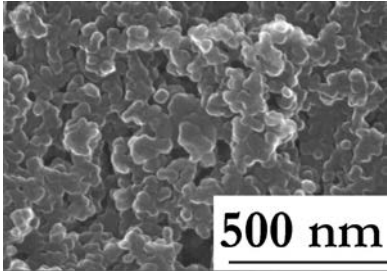
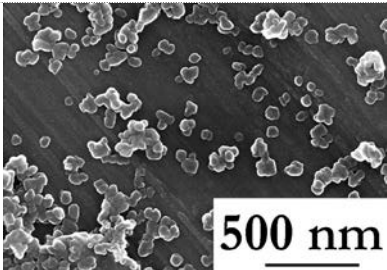
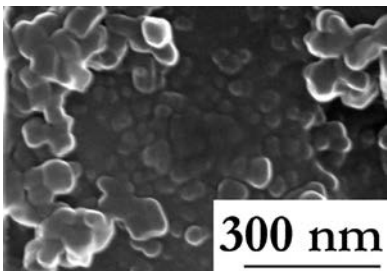
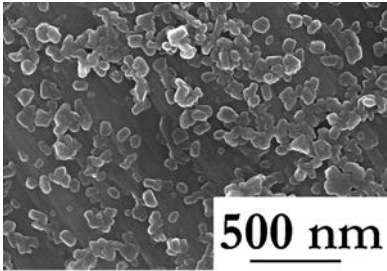
Pour chaque cliché, la taille approximative est estimée sur quelques particules, l'agglomération des particules lors du dépôt sur le porte échantillon ne permet pas d'obtenir une distribution de taille des particules raisonnable.

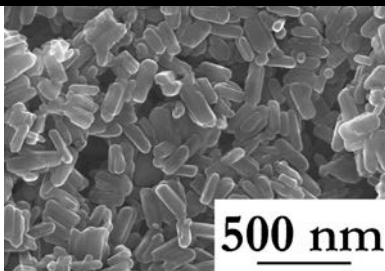
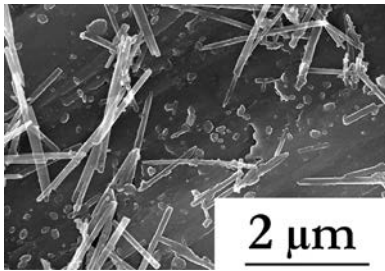
	Longueur [nm]	Largeur [nm]	
1R4WE10	460	140	

IV. Élaboration contrainte de nanoparticules dans des milieux inverses à base de tensioactif

	Longueur [nm]	Largeur [nm]	
1R4W5	100	40	
1R4WE5	100	50	
1R3W5	140	40	
1R3WE5	140	65	
1R9WE3	45	45	
1R9WE2.5	≥ 50nm, Particules très agglomérées	≥ 50nm, Particules très agglomérées	

IV. Élaboration contrainte de nanoparticules dans des milieux inverses à base de tensioactif

	Longueur [nm]	Largeur [nm]	
1R9WE2	30	20	
1R9WE1	35	35	
1R9WE0.5	25	25	
1R9WE3-C1	~40nm	~40nm	
1R9WE3-C2	≥ 35nm, hétérogène en taille	≥ 35nm, hétérogène en taille	
1R9WE3-C3	~40nm	~40nm	

	Longueur [nm]	Largeur [nm]	
1R9WE3-C4	≥ 180nm, hétérogène en taille	≥ 50nm, hétérogène en taille	
1R9WE3-C5	Hétérogène en taille		

Analyse des paramètres de synthèse sur la taille des particules synthétisées

Si on analyse l'influence des différents paramètres de synthèse sur les propriétés morphologiques, on constate que :

1. Influence du pourcentage massique d'eau/éthanol WE

La diminution du pourcentage massique d'eau et d'éthanol dans les micelles influence fortement la taille des particules. En première approximation, on peut considérer que la taille des micelles dépend directement du pourcentage massique de phase aqueuse solubilisée dans celles-ci. En comparant les synthèses 1R4WE10 et 1R4WE5, ainsi que les synthèses 1R9WE_y, on constate que la taille des particules est réduite. Cette tendance est globalement observée, indépendamment du choix de solvant et du rapport R huile/tensioactif.

La miniaturisation est importante pour les échantillons 1R4WE_y, où la taille est réduite de 460 nm x 140 nm (1R4WE10) à 100 nm x 50 nm pour le produit 1R4WE5, notons que dans le même temps la concentration en réactif en solution aqueuse est doublée. En revanche, pour ce qui concerne les synthèses 1R9WE3 à 1R9WE0.5, la concentration en réactif en solution aqueuse est gardée constante à 3.35 mol/L, ce qui veut dire que le nombre de précurseurs par molécule d'eau reste égal, mais que les micelles sont plus petites. L'abaissement de WE de 3% à 0.5% dans les synthèses 1R9WE_y entraîne une diminution de taille de 50 nm x 50nm à 25 nm x 25 nm.

2. Influence de la concentration des réactifs

La concentration des réactifs est diminuée dans la suite de synthèses 1R9WE3(-C_z). Une perte d'homogénéité en taille est observée pour les concentrations les plus faibles, mais aucune systématique en termes de diminution de taille n'est détectée. On note pour les très faibles concentrations en réactifs (particulièrement la synthèse 1R9WE3-C5) l'apparition de deux

morphologies différentes. L'hétérogénéité des particules due à une diminution des masses des précurseurs lors de la synthèse a déjà été rapportée dans des cas similaires. [IV.16]

3. Influence du rapport huile/tensioactif R

En augmentant le rapport huile/tensioactif de la solution micellaire, les particules sont réduites en longueur (pour les synthèses 1RxW5 et 1RxWE5), mais aussi en largeur dans le cas des synthèses 1RxWE5.

4. Influence de la nature du solvant polaire

En comparant les quatre synthèses 1R4,3W(E)5, on constate que le changement de solvant polaire ne semble pas influencer la morphologie des particules. L'utilisation du mélange eau – éthanol augmente dans les deux cas étudiés (1R3,4W(E)5) la largeur des particules, mais n'affecte pas sensiblement leur longueur.

Série 2RxWEy

La taille des particules est déterminée par microscopie électronique à balayage. Le procédé de préparation des échantillons est identique à celui utilisé pour la première série de synthèse. La dimension des images nous permet cette fois d'élaborer des statistiques de distribution de taille qui seront ajustées à l'aide d'un modèle gaussien. La taille d'une centaine de particules pour chaque échantillon est mesurée à partir de la diagonale de chaque particule. Cependant, l'agglomération forte des particules séchées complique parfois l'estimation de leur taille, le rend même impossible pour quelques échantillons. L'ensemble des clichés de microscopie électronique ainsi que les distributions en taille sont présentés en annexe 10 (chapitre VI). Deux clichés représentatifs sont montrés dans la figure IV.41.

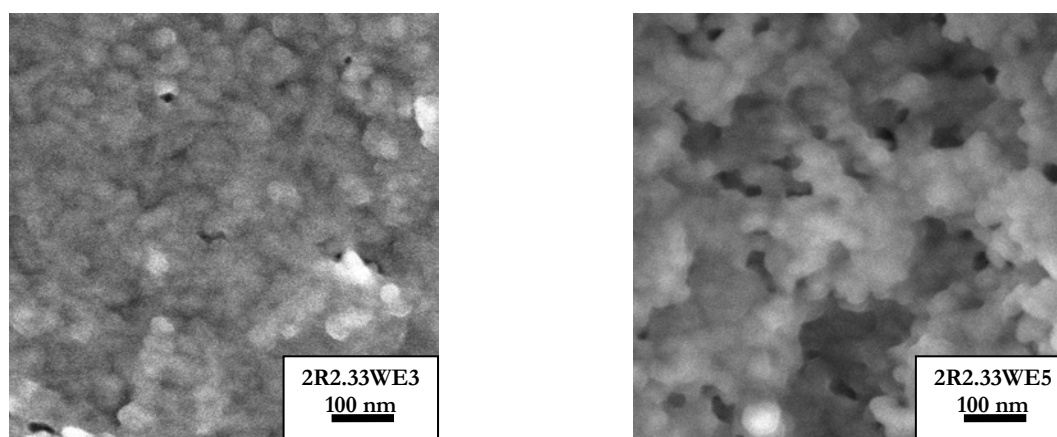


Figure IV.41 Clichés MEB des échantillons 2R2.33WE3 (à gauche) et 2R2.33WE5 (à droite). La clarté des spectres influence fortement la qualité des distributions en taille.

Tous les clichés ont un aspect similaire et révèlent des particules fortement agglomérées et de morphologie sphérique avec un diamètre compris entre 20 et 80nm. On note d'après la figure IV.42 que les particules des échantillons 2R1WE_x (c'est-à-dire avec R = 1) présentent dans chaque suite de synthèse la taille la plus petite, les particules des échantillons 2R1.5WE_x,

2R2.33WE_x et 2R4WE_x les plus grandes. On note que la variation de taille parmi les synthèses à pourcentage WE égal est assez restreinte pour 3% WE (particules de 34-56nm), légèrement plus importante pour 1% et 5% WE et maximale pour 10% WE (21-125 nm). Nous ne pouvons pas conclure sur une systématique incontestable de l'évolution de la taille des particules en fonction des conditions de synthèse.

Il est important de constater que les conditions de synthèse de la série 2 ont été choisies délibérément à partir des conditions donnant les plus petites particules de la série 1. Les résultats concernant la taille des particules synthétisées dans la deuxième série laissent suggérer que les conditions de synthèses choisies représentent la limite de taille inférieure possible avec ce système ternaire. Aucune variation rationnelle d'un des paramètres de synthèse ne montre une évolution vers des tailles de particules plus petites que 25nm environ.

Le tableau dans la figure IV.42 indique pour chaque synthèse le maximum ainsi que la largeur à mi-hauteur de la distribution de taille. Les graphes dans la partie droite de la figure présentent les variations de taille des particules en fonction des paramètres WE et R et illustrent la difficulté de déceler une relation simple entre les conditions de synthèse et la taille des particules.

	Diamètre [nm]
2R1WE1	20 ± 5
2R1.5WE1	26 ± 6
2R2.33WE1	59 ± 9
2R4WE1	--
2R9WE1	45 ± 13
2R1WE3	34 ± 8
2R1.5WE3	56 ± 11
2R2.33WE3	50 ± 24
2R4WE3	55 ± 7
2R9WE3	--
2R1WE5	35 ± 10
2R1.5WE5	37 ± 8
2R2.33WE5	47 ± 8
2R4WE5	66 ± 11
2R9WE5	28 ± 11
2R1WE10	22 ± 5
2R1.5WE10	43 ± 10
2R2.33WE10	125 ± 73
2R4WE10	56 ± 11
2R9WE10	77 ± 12

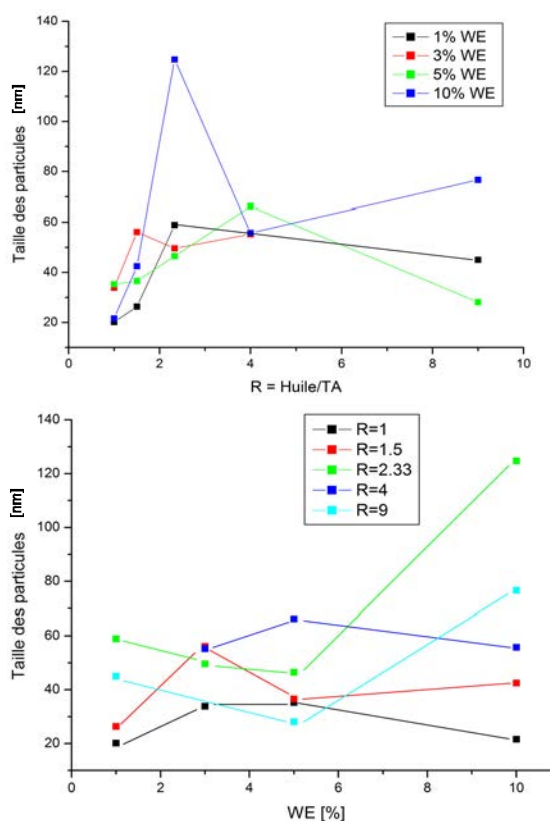


Figure IV.42

À gauche : Distributions en taille des particules à partir des clichés MEB.
 À droite : Graphes de variation de taille pour WE constant et R constant.

La largeur à mi-hauteur des distributions gaussiennes montre pour la plupart des ajustements un écart de 15 à 30% qui dépend fortement de l'aspect des clichés. Il est ainsi difficile de déterminer la vraie largeur de la distribution. Nous illustrons cette difficulté sur l'image IV.41 à travers les clichés MEB des échantillons 2R2.33WE3, dont la distribution en taille présente un grand écart de 76%, et le cliché de l'échantillon 2R2.33WE5 dont l'écart ne mesure que 14% de la valeur maximale. Dans le cas des synthèses 2R4WE1 et 2R9WE3, une distribution en taille des particules n'a pas pu être obtenue, dû à la mauvaise qualité des clichés.

Dans un premier temps, ces résultats montrent que les deux séries de synthèses ne donnent pas de résultats comparables. Toutefois, il ne faut pas oublier que la concentration des réactifs dans la solution aqueuse est gardée constante dans cette deuxième série de synthèses. La variation des paramètres rapport huile/tensioactif et la quantité d'eau solubilisée ne semblent donc pas être le paramètre décisif de la synthèse.

IV.4.2.3. Propriétés physico-chimiques des particules

Les propriétés physico-chimiques des nanoparticules extraites ont été déterminées à l'aide de nombreuses techniques. Il serait utopique de réaliser ces caractérisations sur l'ensemble des produits synthétisés. Quelques échantillons standards et représentatifs des synthèses ont donc été sélectionnés en fonction de leurs propriétés morphologiques déterminées au MEB. Il s'agit notamment des trois échantillons 0R4W10, 1R4WE10 et 1R9WE3, qui présentent une réduction de taille importante et progressive. Ces échantillons feront l'objet de l'ensemble des caractérisations détaillées ci-dessous. Les échantillons 1R4W5 et 1R9WE3-C2/C4/C5 sont aussi utilisés pour certains aspects plus spécifiques.

Analyse élémentaire

En principe, l'analyse élémentaire devrait permettre de caractériser la composition chimique des nanoparticules obtenues par synthèse en milieu micellaire. Dans le tableau IV.9 sont données les valeurs obtenues expérimentalement pour deux échantillons 1R9WE3 du même lot. L'échantillon 1R9WE3 est analysé comme obtenu lors de la synthèse, tandis que l'échantillon 1R9WE3* a subi un passage au four à 190°C comme décrit dans le paragraphe IV.4.2.3.2 suivant. Par comparaison sont indiquées les valeurs théoriques calculées à partir de la formule chimique de la phase Ia ou Ib du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

	calculé	1R9WE3	1R9WE3*
% C	20.66	29.33	26.48
% H	2.31	4.63	3.72
% N	36.14	26.95	28.81
% Fe	16.01	12.39	13.77

Tableau IV.9 Analyses élémentaires de l'échantillon 1R9WE3 du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Les taux de carbone et hydrogène, deux espèces atomiques présentes dans le tensioactif et le décane utilisés lors de la synthèse, sont pour les deux échantillons largement supérieurs aux

valeurs calculées pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, alors que les taux de fer et d'azote sont trop faibles. Dans l'échantillon 1R9WE3*, les taux ont évolués vers les valeurs théoriques calculées mais ne coïncident toujours pas avec la stœchiométrie attendue du composé. Cette analyse indique la présence de résidus organiques (contenant C et H) dans l'échantillon.

Nous utiliserons la spectroscopie UV-visible pour une première confirmation de la nature du composé, ainsi que la spectroscopie infrarouge afin de déterminer la nature du (des) polluant(s) présent(s) dans l'échantillon.

Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge présentés dans ce paragraphe ont été mesurés à température ambiante entre 600 et 4000 cm^{-1} sur un spectromètre Bruker Vector 22 avec une cellule diamant ATR (DurasamplIR™, SensIR Technologies, cf. Spectroscopie infrarouge, chapitre VI, Annexe 1). L'aspect final des poudres varie d'une texture sèche et poudreuse jusqu'à une pâte collante laissant supposer que des résidus originaires de la synthèse adhèrent aux particules. Des cycles de lavage et centrifugation répétés ne remédient pas au problème. Afin de déterminer la nature des résidus adsorbés aux particules, une analyse de spectroscopie infrarouge a été réalisée sur différents matériaux représentatifs de nos synthèses. Cette étude par spectroscopie infrarouge permet également de confirmer la nature du produit élaboré en milieu micellaire inverse par comparaison avec le spectre infrarouge publié par Smit et al. [IV.37].

La figure IV.43 montre un spectre d'absorption infrarouge pour un produit représentatif (1R4W5) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ issu d'une synthèse en milieu micellaire w/o.

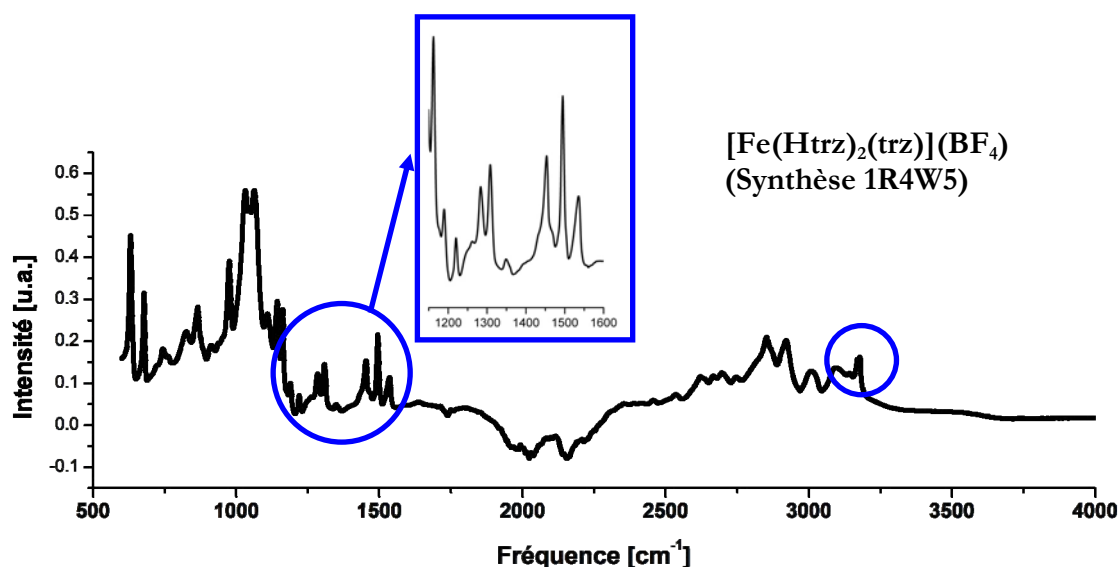


Figure IV.43 Spectre infrarouge du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (synthèse 1R4W5). Les encarts montrent les bandes caractéristiques du cycle triazole qui permettent l'identification du composé.

Comme décrit par Sheludyakova et Lavrenova [IV.38], la signature de la liaison Fe – N se trouve dans le domaine des basses fréquences, observée à environ 250 cm^{-1} à l'état HS et 300 cm^{-1}

à l'état BS et n'est donc pas visible dans le domaine de fréquences enregistrées ici. On peut néanmoins identifier la structure polymérique de base à l'aide des bandes caractéristiques du ligand triazole. Une bande de vibration à environ 1215cm^{-1} est toujours présente si le composé contient du triazole 1,2-bicoordonné, et la vibration due à la déformation CH est située proche de 1305cm^{-1} . En outre, un « doublet » à 1535cm^{-1} et 1495cm^{-1} est attribuable au cycle de triazole, et les bandes d'absorption caractéristique du cycle de triazole se trouvent à 3180cm^{-1} correspondant aux doubles liaisons C=C et C=N [IV.37]. Toutes ces caractéristiques sont présentes dans le spectre enregistré, ce qui confirme bien la nature du produit élaboré.

Nous avons également réalisé des spectres infrarouges pour les différents produits entrant dans la synthèse : décane, éthanol, tensioactif, afin de servir de référence pour détecter l'origine des résidus supposés. Nous présentons ici de façon succincte les bandes caractéristiques de ces différents produits afin de déceler celles qui serviront de marqueur pour chacune des substances.

Les bandes d'absorption caractéristiques de l'éthanol sont attribuées à :

- Modes symétriques et antisymétriques d'élongation de la liaison CO à 1050cm^{-1} et 1090cm^{-1} .
- Cisaillement des groupements CH_3 et CH_2 entre 1300cm^{-1} et 1500cm^{-1} .
- Élongation de la liaison CH à 2970cm^{-1} .
- Pic large d'élongation des liaisons OH à $3300\text{-}3500\text{cm}^{-1}$.

Les bandes caractéristiques d'absorption du décane se montrent à :

- Cisaillement des groupements CH_3 (1380cm^{-1}) et CH_2 (1460cm^{-1}).
- Élongation de la liaison CH à 2855cm^{-1} .

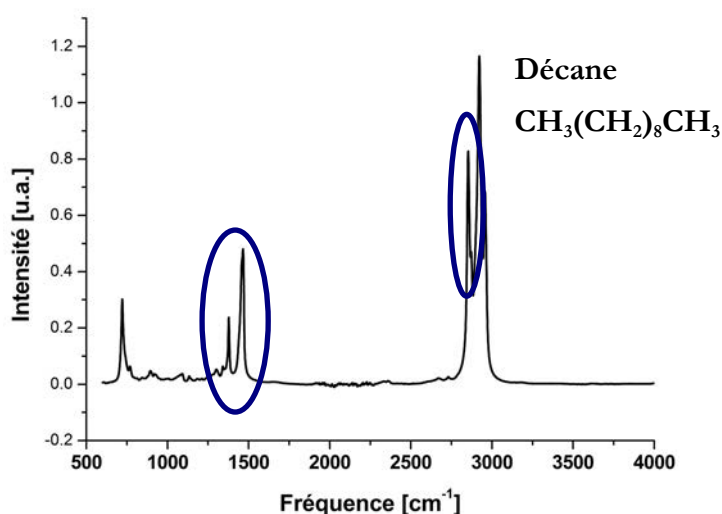


Figure IV.44 Spectre infrarouge de décane ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$). Les encarts signalent les bandes caractéristiques utilisées par la suite pour l'identification des espèces présentes dans l'échantillon de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

La fréquence de cisaillement de la liaison O-H dans des molécules d'eau se montre autour de 1600 cm^{-1} .

Finalement, le spectre du tensioactif $R_{12}EO_4$ contient les bandes caractéristiques

- des liaisons OC, CC, CH_2 dans la bande large à $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$
- de la partie hydrophobe composée de longues chaînes grasses saturées (700 cm^{-1} , $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) provenant des liaisons CH_2 et CH_3

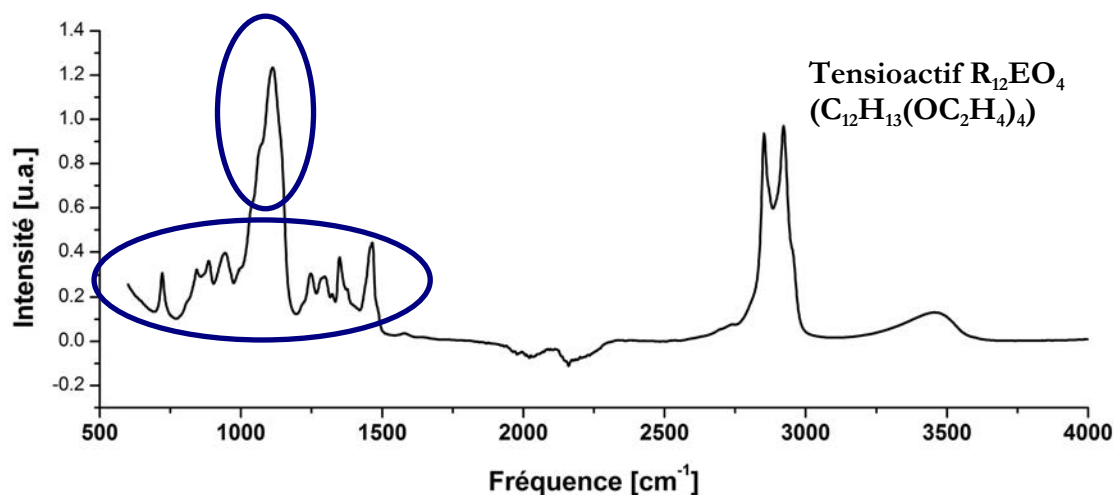


Figure IV.45 Spectre infrarouge du Tensioactif $R_{12}EO_4$ ($C_{12}H_{13}(OC_2H_4)_4$). Les encarts signalent les bandes caractéristiques utilisées par la suite pour l'identification des espèces présentes dans l'échantillon de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

Nous analysons dans la figure IV.46 le spectre infrarouge de trois produits représentatifs 1R4W5, 1R4WE10 et 1R9WE3. La poudre de l'échantillon 1R4W5 a un aspect sec, alors que 1R4WE10 présente un aspect granuleux plus grossier. Dans l'échantillon 1R9WE3, les grains sont pâteux, même après passage au four pendant 24h. En comparant les différents produits ayant un aspect pâteux avec les spectres de l'éthanol, du tensioactif et du décane, on note l'absence d'éthanol et de décane. De l'eau est présente dans l'échantillon 1R4WE10 et dans l'échantillon 1R4W5, détectable à travers le faible pic à 1600 cm^{-1} . La comparaison des bandes de $1000\text{ à }1200\text{ cm}^{-1}$ et $2700\text{ à }3000\text{ cm}^{-1}$ laisse conclure que du tensioactif est présent dans tous les échantillons, ainsi que de l'éthanol dans le produit 1R9WE3.

En résumé, l'analyse de spectroscopie infrarouge sur des échantillons indique que certains produits montrent des traces d'éthanol, alors que d'autres produits présentent des traces d'eau et de tensioactif. Ce dernier est très certainement responsable de l'aspect pâteux de certains produits. Ces conclusions corroborent les résultats de l'analyse élémentaire détaillée ci-dessus.

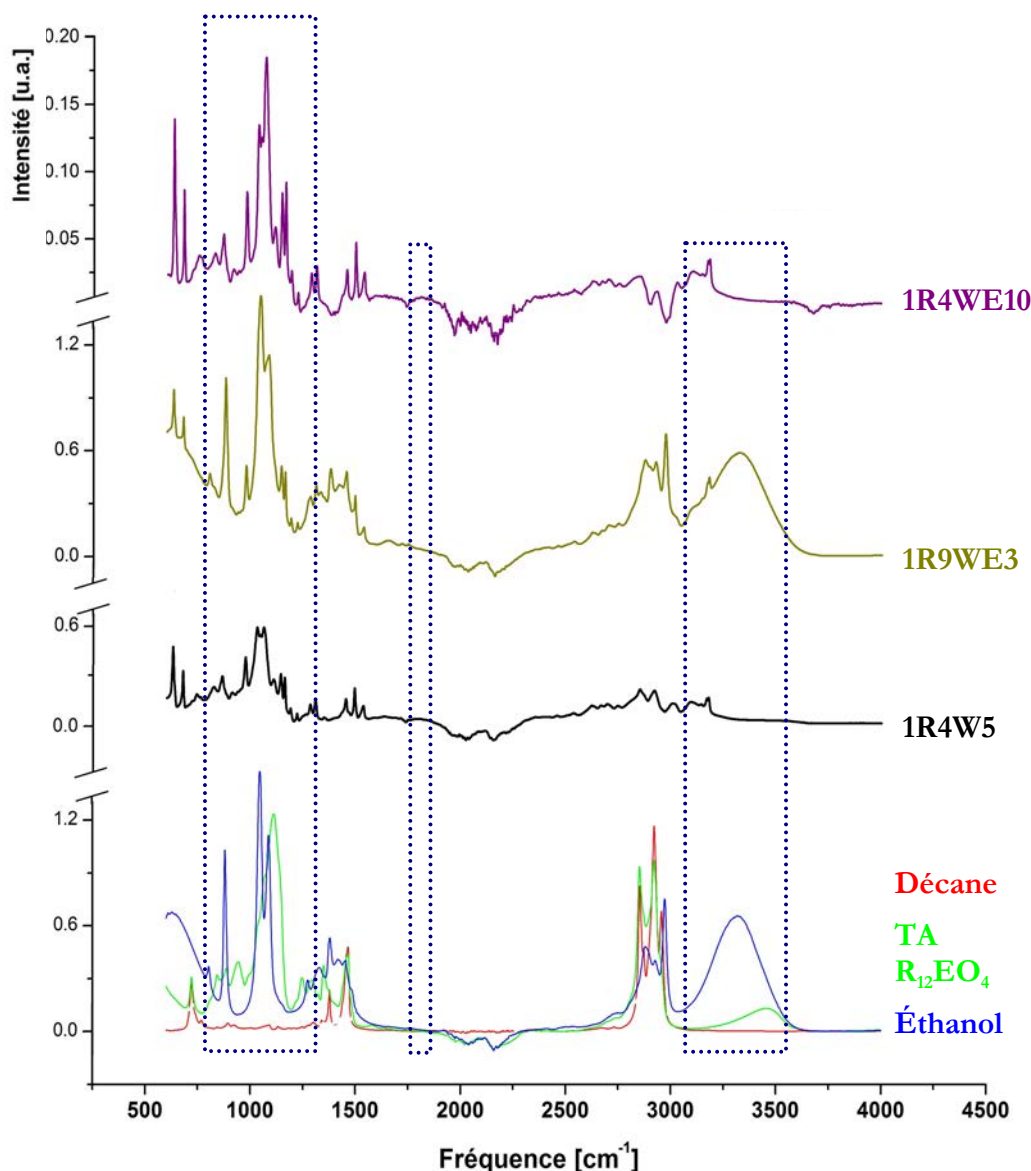


Figure IV.46 Comparaison des spectres infrarouge des échantillons de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ 1R4WE10, 1R9WE3 et 1R4W5 avec les spectres de décane, de tensioactif et d'éthanol. Les encarts signalent les bandes caractéristiques utilisées pour l'identification des espèces présentes dans les échantillons.

La présence de résidus de tensioactif est particulièrement mise en évidence lors d'études en microscopie électronique à balayage, comme nous le verrons par la suite. La partie gauche de la figure IV.47 montre par exemple un cliché MEB d'un tel produit "noyé" dans le tensioactif. Après différents essais, nous avons observé qu'une étape de chauffage au four à 190°C permet de décomposer le tensioactif sans toutefois dégrader les nanoparticules. La partie droite de la figure IV.47 montre l'effet de ce traitement thermique comme observé au MEB sur des particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, issues d'une synthèse en milieu cristal liquide (voir chapitre IV.5). Malheureusement, ce traitement ne procure pas dans tous les cas une telle amélioration nette des clichés MEB. Notamment pour les synthèses de la série 2RxWEy, la différence en qualité des clichés des particules polluées et des particules après passage au four n'était pas suffisamment

retouchée pour obtenir des distributions en taille fiables. L'impact d'un échauffement des particules à cette température de 190°C sera analysé d'avantage dans le paragraphe IV.2.4.5.

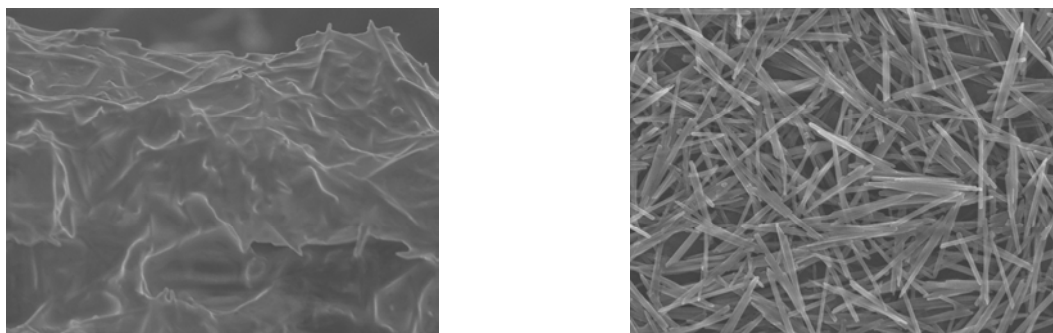


Figure IV.47

À gauche : Particules avec pollution de surface par des molécules de tensioactif.

À droite : Après un passage au four à 190°C, l'aspect de surface est net et permet une évaluation de la taille des particules.

Les images sont prises à la même échelle.

Ces particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sont synthétisées en milieu cristal liquide.

Spectroscopie UV-visible

Série 1RxW(E)y(Cz)

Les mesures de spectroscopie UV-visible de la première série des synthèses sont effectuées sur un spectrophotomètre « CARY 4000 » en mode réflexion avec une sphère d'intégration. Les spectres mesurés sont convertis en absorbance à l'aide de l'équation IV.2.

$$A = \log\left(\frac{1}{R}\right) \quad \text{Équation IV.2}$$

L'échantillon consiste en une poudre sèche, telle qu'elle a été extraite de la solution micellaire. Les échantillons sont délicats à préparer, car on ne dispose pas de poudre fine. Les résidus de tensioactif génèrent des agglomérats de granularité élevée (Figure IV.48), ce qui entrave la préparation d'un échantillon fiable. Un traitement mécanique (broyage, tamisage) est évité afin de ne pas perturber le matériau (cf. [IV.39]).

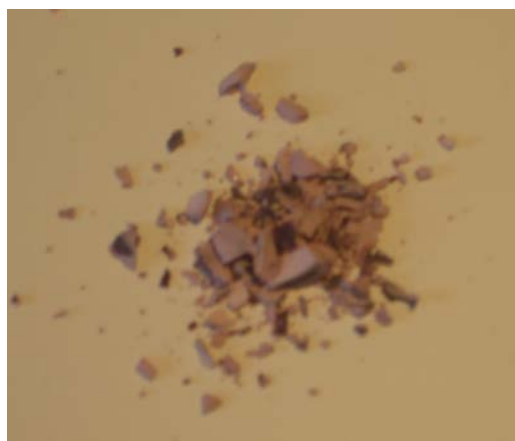


Figure IV.48 Poudre nanocristalline agglomérée (échantillon 2R9WE5).

Identification du composé

Dans un premier instant, les spectres de la figure IV.49 indiquent sans exception la bande d'absorption caractéristique de la transition $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ observée autour de 530 nm du composé et confirme ainsi la réussite de la synthèse du composé.

Corrélation Maximum d'absorption – Taille macroscopiques des particules

Forestier et collaborateurs reportent un décalage systématique du maximum d'absorption à 530 nm de l'état BS vers les longueurs d'onde élevées qu'ils relient à la diminution en taille des particules du composé $[Fe(NH_2-trz)_3]Br_2 \cdot 3H_2O$ [IV.14]. L'origine de ce phénomène reste inexpliquée, cependant, nous notons la même tendance. Le maximum d'absorption est décalé de 524 nm entre l'échantillon de précipitation vers 540 nm pour les particules sphériques les plus petites (1R9WE3) obtenues parmi les synthèses de la première série.

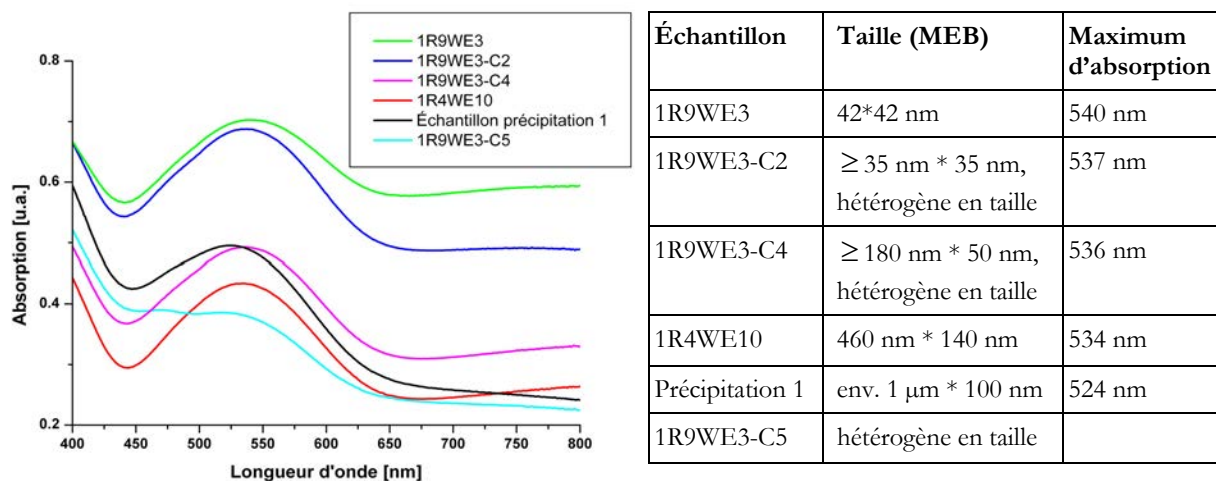


Figure IV.49 Spectres d'absorption UV-visible montrant la bande caractéristique d'absorption de l'ion de Fe^{II} à l'état bas spin. Une tendance de décalage du maximum pour les particules les plus petites est à noter.

Afin d'obtenir une caractérisation plus fiable et indépendante de la granularité de l'échantillon, les synthèses de la deuxième série sont soumises à des mesures de spectroscopie UV-visible en mode transmission à l'état liquide dans la solution micellaire.

Série 2R_xWE_y: Spectroscopie UV-visible in-situ et corrélations avec les images MEB

Nous avons mesuré les solutions micellaires de la deuxième série de synthèses par spectroscopie UV-visible en mode transmission sur un spectrophotomètre UVIKON 922 afin d'étudier un éventuel effet de la réduction de taille sur les propriétés optiques des matériaux. La figure IV.51 donne le spectre d'absorption pour les différents échantillons après 24h de réaction. L'échantillon 2R9W10 n'a cependant pas été mesuré car la séparation des phases apparaissait instantanément. Ce comportement est logique, car cette composition ne correspond pas à la zone de stabilité de la solution micellaire (cf. diagramme des phases, figure IV.34). Néanmoins, cette

synthèse est intéressante car – comme nous le verrons plus loin – la réaction à lieu même en absence de l’environnement micellaire.

Les maxima des bandes d’absorption sont, par rapport à la première série de synthèses, décalés vers les longueurs d’onde plus courtes. Ceci est dû au mode de mesure (ici transmission, avant réflexion sur poudre sèche), ou au fait qu’on mesure in-situ, c’est-à-dire la solution micellaire dopée aux particules, et non pas sur la poudre extraite (Figure IV.50).

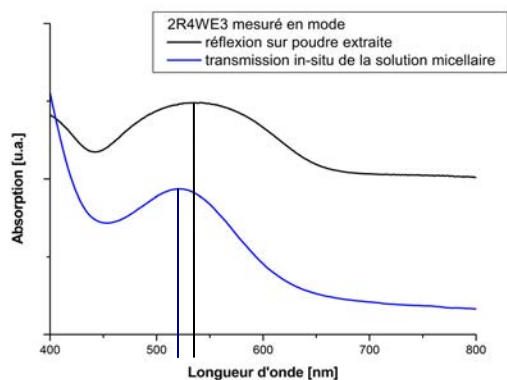


Figure IV.50 Décalage du maximum d’absorption de l’échantillon 2R4WE3 entre une mesure en mode réflexion sur poudre extraite (535 nm) et en mode transmission sur la solution micellaire (521 nm).

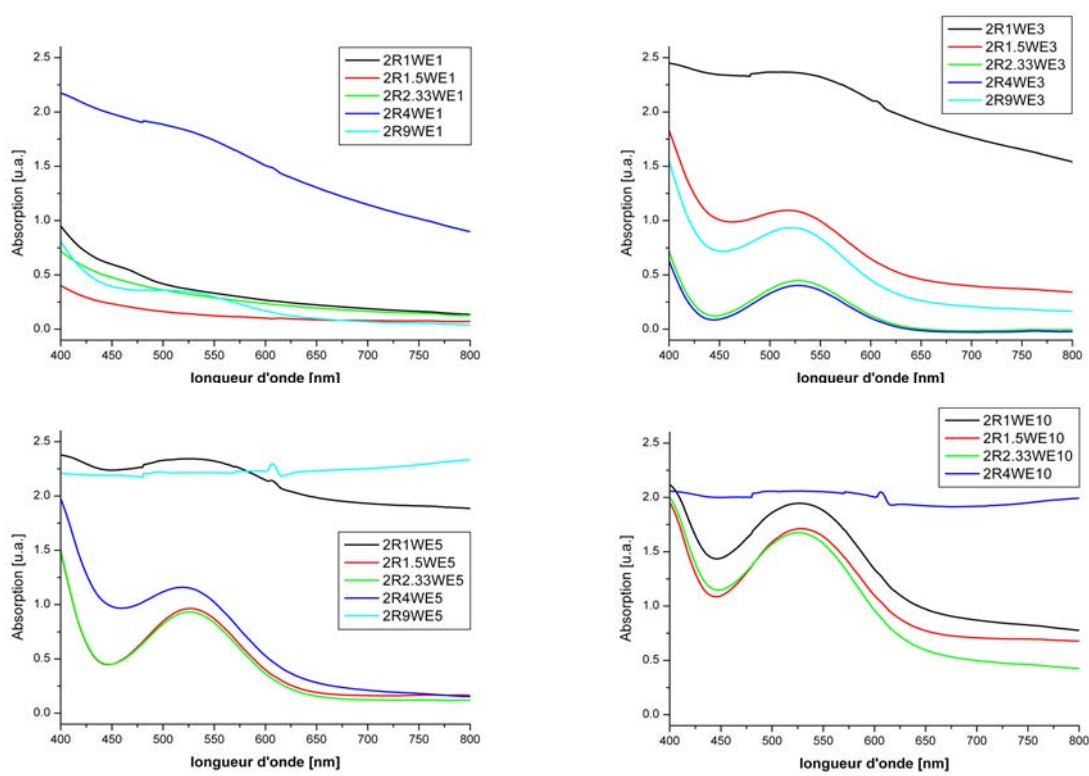


Figure IV.51 Spectres d’absorption UV-visible triés en fonction de contenu en phase aqueuse (WE).

Le tableau inclus dans la figure IV.52 indique les maxima de la bande d'absorption pour chaque échantillon. La diffusion ainsi que la variation de l’absorption autour de 450 nm rendent

une estimation fiable du maximum difficile. Ainsi, aucune position du pic ne peut être déterminée pour les échantillons 2R1/1.5/2.33/4WE1, 2R9WE5 et 2R4/9WE10.

La figure IV.52 montre qu'aucun lien pertinent entre la taille des particules et la position du maximum de la bande d'absorption ne peut être trouvé.

	MEB	Spectrométrie UV-visible
	Diamètre [nm]	Maximum [nm]
2R9WE1	45 ± 13	497
2R1WE3	34 ± 8	511
2R1.5WE3	56 ± 11	514
2R2.33WE3	50 ± 24	527
2R4WE3	55 ± 7	521
2R9WE3	--	519
2R1WE5	35 ± 10	521
2R1.5WE5	37 ± 8	526
2R2.33WE5	47 ± 8	525

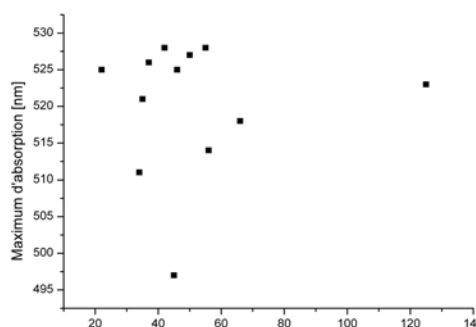


Figure IV.52

À gauche : Comparaison du diamètre de particule avec le maximum de la bande d'absorption du spectre UV-visible.

À droite : Variation du maximum d'absorption en fonction de la taille.

La spectroscopie UV-visible permet de juger de façon objective la qualité de la réaction en solution micellaire, car ce type de mesure ne donne que des spectres bien définis si la solution en examen est translucide. Analysons donc la diffusion de la lumière en comparaison avec l'aspect optique des solutions micellaires. Cette analyse est centrée sur la présence ou l'absence de la bande d'absorption à 530 nm caractéristique de la transition $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ observée autour de 520 nm (cf. image dans paragraphe Propriétés de thermochromisme) de l'état BS et la valeur d'absorption par diffusion à 800nm. Comme il l'a été dit précédemment, un certain nombre parmi tous les spectres d'absorption UV-visible ne présentent pas la bande d'absorption bien définie à 530 nm.

On constate que ceci a deux raisons :

- Pour les solutions micellaires à WE = 1% (pourcentage en solution aqueuse solubilisée), la bande caractéristique autour de 520nm n'est pas observable pour les échantillons 2R1/1.5/2.33WE1. Uniquement pour l'échantillon 2R9WE1, un faible

épaulement est observé. Néanmoins, la diffusion est négligeable. La solution micellaire est alors maintenue, mais le nombre de particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ formées est très faible.

- Si la solution micellaire n'est pas limpide car les objets sont trop grands pour être maintenus en suspension, la bande d'absorption n'est pas détectable par spectroscopie en mode transmission. Ces spectres se distinguent par une valeur d'absorption élevée sur toute la gamme des longueurs d'onde sondée (2R4WE1, 2R1WE3, 2R1WE5, 2R9WE5, 2R4WE10). L'agglomération des particules mène au bout de quelques jours à un dépôt de particules au fond du flacon.

Par contre, les échantillons 2R1.5/2.33/4/9WE3, 2R1.5/2.33/4WE5 et 2R1/1.5/2.33WE10 montrent un maximum d'absorption autour de 520 nm clairement défini et des valeurs d'absorption faibles à 800nm. Dans ces cas, on suppose que les particules se trouvent en suspension sans être agglomérées. Ainsi, cette deuxième série de synthèses a aidé à cerner les conditions du milieu micellaires les mieux adaptées pour la synthèse.

Diffraction des rayons X sur poudre

L'objectif de cette étude par diffraction est à la fois de préciser la phase cristalline résultant de la synthèse en milieu confiné, de détecter d'éventuels mélanges de phases cristallines (vérification de la pureté cristalline de la synthèse), et de permettre une caractérisation microstructurale des produits. Ce dernier aspect passe par une analyse des profils des pics de diffraction afin d'estimer notamment la taille moyenne des domaines cohérents. Le but consiste à essayer de relier la taille des particules issues de l'analyse en microscopie électronique et la taille des domaines cristallographiques. Cette dernière sera estimée à l'aide de la relation de Scherrer qui relie la taille de domaine cohérent à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction β (la largeur intégrale en réalité) suivant :
$$L = \frac{\lambda K}{\beta_{[rad]} \cdot \cos \theta}$$

Cette approche est très répandue en métallurgie ou pour les matériaux moléculaires cristallins inorganiques, mais présente certaines difficultés dans le cas des matériaux moléculaires, notamment le recouvrement des pics de diffraction. La largeur de raie instrumentale K a été déterminée, elle est donnée en annexe (cf. Diffraction des rayons X sur poudre, chapitre VI, Annexe 1). En pratique, la largeur de raie instrumentale est négligeable devant la contribution des échantillons de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Série 1RxW(E)y(Cz)

Les spectres de diffraction de rayons X pour quelques échantillons représentatifs sont donnés dans la figure IV.53. D'un point de vue purement qualitatif, les spectres de diffraction montrent

- (1) que la phase cristalline correspondant à la synthèse par précipitation de la phase Ia est maintenue pour toutes les conditions de synthèse en milieu micellaire inverse. Aucun polymorphisme n'est ici mis en évidence.

- (2) que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction pour les synthèses par voie micellaire 0R4W10 et 1R4WE10 est nettement améliorée, les deux premiers doublets dans la région 10 à 12° et 18 à 20° sont clairement séparés, alors que les pics au delà de 30° sont mieux définis. Au-delà, la largeur des pics de diffraction augmente avec la diminution en taille des nanoparticules, ce qui indique une diminution de la longueur de cohérence structurale dans les échantillons (1R9WE3).

La sphéricité des agglomérats de particules de la poudre issue de la synthèse par précipitation (voir figure IV.13) suggère qu'aucun effet d'orientation préférentielle ne rentre en jeu ; les intensités relatives de cet échantillon sont pour cela considérées comme référence. Des effets d'orientation préférentielle sont en revanche possibles pour ce qui concerne les échantillons issus de synthèse en milieu micellaire de par leur morphologie de bâtonnets qui peut favoriser un dépôt anisotrope sur le porte-échantillon.

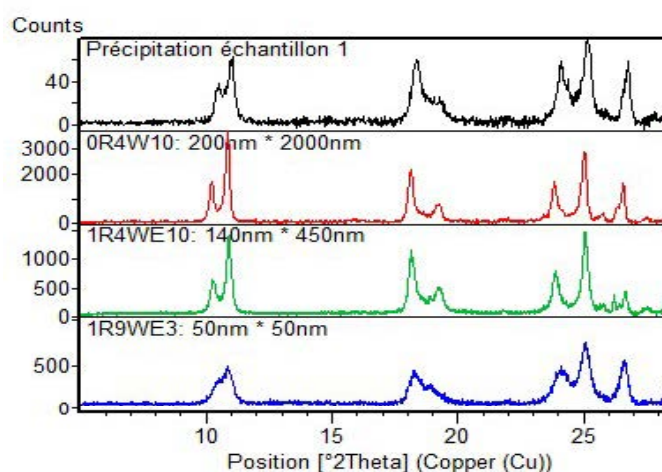


Figure IV.53 Spectres de diffraction des rayons X sur poudre pour les échantillons « précipitation 1 », 0R4W10, 1R4WE10 et 1R9WE3 entre $6^\circ < 2\theta < 28^\circ$.

Les spectres de diffraction ont fait l'objet d'une analyse des profils de diffraction en utilisant une méthode d'ajustement de profil. L'algorithme proposé par le logiciel HighScore Plus affine en même temps la position en 2θ du pic, son intensité et sa largeur à mi-hauteur en utilisant une fonction analytique de type Pseudo-Voigt, qui décrit la moyenne pondérée entre un profil gaussien et un profil lorentzien. La stratégie d'affinement est basée sur la méthode des moindres carrés. Les pics notés dans la figure IV.54 sont pris en compte lors de l'ajustement afin de parvenir à un résultat satisfaisant (cf. figure IV.55).

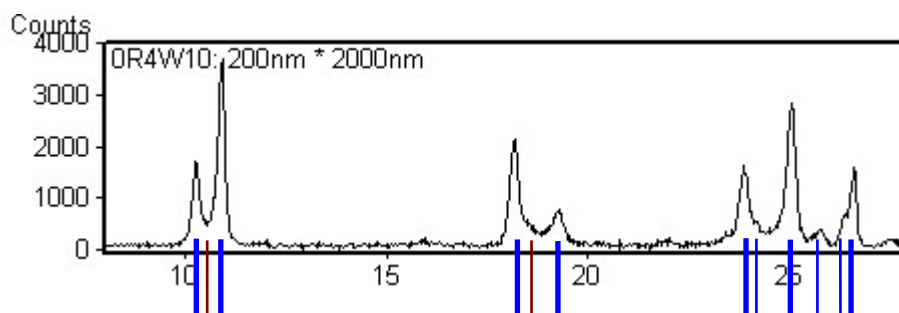


Figure IV.54 Pics de diffraction utilisés lors de l'ajustement de profil. Les lignes épaisses bleues représentent les pics qui seront par la suite utilisés pour l'analyse de la microstructure, les lignes fines bleues désignent des pics additionnels utilisés pour l'ajustement. Les lignes fines rouges à environ 10.5° et 18.5° proviennent de la phase Ib (cf. en-dessous).

La figure IV.55 montre les résultats de l'ajustement des profils entre $9^\circ < 2\theta < 12^\circ$. Dans le cas du spectre bien résolu de l'échantillon, il est visible qu'un affinement avec deux pics n'est pas satisfaisant. On note en effet, un écart entre le spectre mesuré et le spectre calculé vers $2\theta = 10.6^\circ$ (Figure IV.55 à gauche). Un ajustement en définissant un troisième pic à cette position améliore nettement la qualité de l'ajustement des profils (Figure IV.55 centre et à droite). Il est important de noter que ce troisième pic est localisé à la position du premier pic de diffraction de la phase Ib (voir figure IV.19 au chapitre IV.3.1.4.2). Nous devons donc envisager une légère pollution de l'échantillon avec une fraction significative de phase Ib. Le pic supplémentaire à la position 18.5° correspond également à un pic de diffraction de la phase Ib, confirmant la possible pollution.

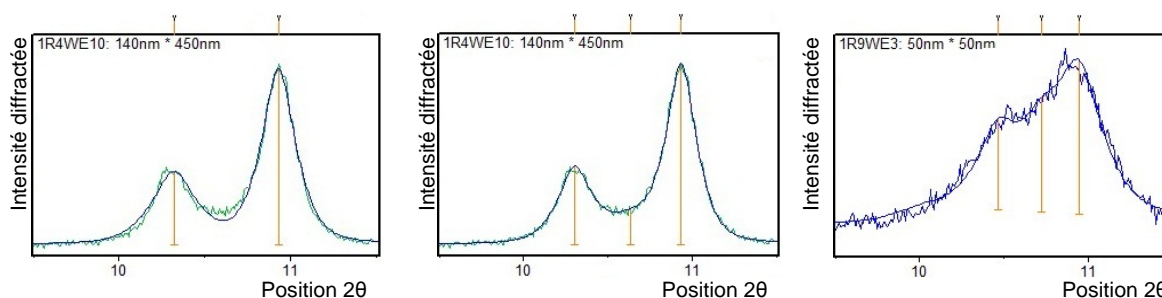


Figure IV.55 Affinement de pics de diffraction du premier « doublet » de pics des spectres de 1R4WE10 et 1R9WE3.

Le résultat de l'ajustement des profils, considérant cette pollution par la phase Ib, est donné dans le tableau IV.10 pour les quatre échantillons sélectionnés. On constate à partir de l'évaluation qualitative de la largeur à mi-hauteur que les pics les plus fins sont obtenus pour le composé 0R4W10. La résolution des spectres diminue de façon continue pour les spectres des composés 1R4WE10 et 1R9WE3.

La taille L du domaine cohérent, calculé à l'aide de la relation de Scherrer, varie comme l'inverse de la largeur à mi-hauteur. L varie d'environ 22 \AA à 40 \AA pour les différents échantillons, la plus grande taille de domaine cohérent est constatée pour l'échantillon 0R4W10.

Comparé aux estimations de la taille de domaine des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ [IV.14], cette valeur est plus faible. L'augmentation de ce paramètre entre les nanoparticules les plus grandes par rapport au matériau massif est commune aux deux composés, tandis que le domaine cohérent du matériau $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ ne cesse d'augmenter avec la miniaturisation des particules. Dans le cas des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, la qualité du spectre et ainsi la taille du domaine cohérent baisse en accord avec la taille apparente des nanoparticules.

FWHM Peak #	10.5°	11.0°	18.3°	19.1°	24°	25°	26.5°	L [nm]
hkl	(020)	(110)	(130)	(200)	(041)/(002)	(221)	(022)/(112)	
Préc. échantillon 1	0.26	0.25	0.39	0.37	0.31	0.38	0.17	31.85
0R4W10	0.24	0.17	0.23	0.25	0.22	0.24	0.14	39.28
1R4WE10	0.24	0.23	0.27	0.41	0.33	0.25	0.15	31.24
1R9WE3	0.44	0.36	0.37	0.92	0.7	0.48	0.25	22.71

Tableau IV.10 Largeurs à mi-hauteur des premiers sept pics et taille de domaine cohérent L. (cf. Annexe 12, chapitre VI).

Série 2RxWEy

Une analyse complète de diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée pour l'ensemble des produits issus de la série de synthèse 2. Les spectres de diffraction correspondant sont donnés sur la figure IV.56. On observe tout d'abord que parmi ces spectres, ceux correspondant aux produits 2R1WE1, 2R1.5WE1 et 2R2.33WE1 ne présentent pas du tout les mêmes diffractogrammes. Pour ces trois synthèses, la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ n'a très certainement pas eu lieu, en accord avec les observations faites précédemment sur la coloration de la solution micellaire (voir paragraphe IV.4.2.1.2). Tous les autres spectres sont assez similaires à celui enregistré pour l'échantillon 1R9WE3 de la première série de synthèse. En particulier la séparation entre les deux premiers pics de diffraction n'est pas observable, de même pour les pics 3 et 4 localisés à environ $2\theta = 18^\circ$. Ceci est due à des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction très grandes et donc à un recouvrement des pics. Cette observation est à mettre en relation avec la taille des particules sensiblement la même entre la synthèse 1R9WE3 et toutes les particules issues des synthèses de la série 2. La taille du domaine cohérent est également en accord avec celle de l'échantillon 1R9WE3.

On note sur la plupart des spectres de diffraction, la présence de quelques pics fins à $2\theta = 29^\circ$ et 43.5° dont l'intensité varie d'un spectre à l'autre. Ces pics sont attribuables à une impureté cristalline, probablement un sous produit de la synthèse en milieu confiné. Cette impureté est bien distincte de la phase Ib.

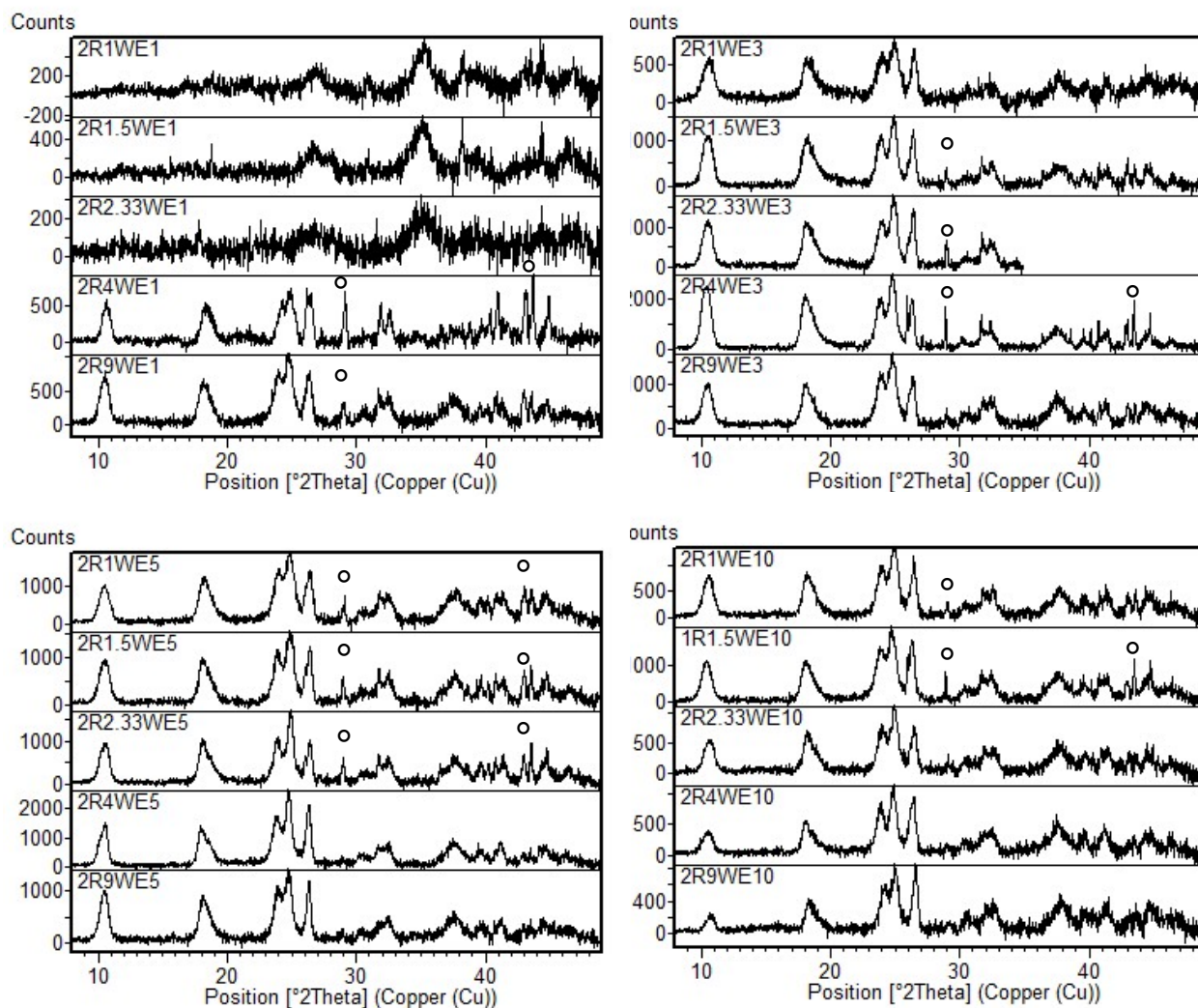


Figure IV.56 Spectres de diffraction sur des produits de synthèse de la série 2RxWEy. Les pics de diffraction attribués à l'impureté sont signalés par un cercle.

Afin de parvenir à une analyse plus quantitative, les largeurs à mi-hauteur des premiers sept pics de diffraction sont reportées dans le tableau IV.11 de façon analogue aux affinements de profil de pics exposés précédemment.

Comme le laisse soupçonner la moindre résolution des spectres, l'ajustement des profils des pics n'est pas fiable et les erreurs sur les valeurs obtenues doivent être élevées. On peut relever une largeur des pics moins élevée pour les particules issues des solutions micellaires à WE = 5 et 10. Toutefois, cette observation ne se confirme pas pour les autres pics (cf. tableau IV.11).

	10.2°	10.9°	18.2°	19.3°	23.8°	25.1°	26.6°
	(020)	(110)	(130)	(200)	(041)/(002)	(221)	(022)/(112)
2R4WE1	0.88	0.81	0.49	0.94	0.87	0.63	0.22
2R9WE1	0.80	0.79	0.95	2.12	0.92	0.72	0.35
2R1WE3	1.07	0.30	1.22	1.86	0.87	0.90	0.52
2R1.5WE3	0.89	0.29	0.81	2.94	0.89	0.72	0.41
2R2.33WE3	0.83	0.33	0.52	0.92	0.88	0.62	0.35
2R4WE3	0.67	0.57	0.55	0.67	0.98	0.57	0.33
2R9WE3	1.05	0.58	0.76	1.27	0.82	0.75	0.37
2R1WE5	0.67	0.37	0.75	1.54	0.78	0.94	0.46
2R1.5WE5	0.65	0.40	0.68	1.06	0.83	0.59	0.37
2R2.33WE5	0.45	0.43	0.54	1.42	0.57	0.48	0.30
2R4WE5	0.41	0.39	0.64	1.17	0.61	0.43	0.41
2R9WE5	0.59	0.24	0.42	0.94	0.69	0.60	0.36
2R1WE10	0.66	0.36	0.42	1.23	0.87	0.83	0.44
2R1.5WE10	0.69	0.35	0.81	1.91	1.62	0.51	0.53
2R2.33WE10	0.59	0.40	0.59	1.15	0.72	0.75	0.46
2R4WE10	0.57	0.37	0.45	1.45	0.75	0.60	0.50
2R9WE10	0.47	0.23	0.52	0.66	0.66	0.62	0.42

Tableau IV.11

Largeurs à mi-hauteur [°] des premiers sept pics

Rappelons encore une fois que le point de départ pour la conception de la deuxième série de synthèses était l'échantillon 1R9WE3. La cristallinité de tous les échantillons de la série 2R_xWE_y est similaire à celle du produit 1R9WE3. Nous nous situons ainsi très certainement à la limite minimum en termes de taille de particules que l'on peut atteindre avec le système ternaire R₁₂EO₄, tensioactif, eau utilisé.

La résolution du spectre, jugée à travers la largeur des pics de diffraction qui reste constante sur toute la gamme des conditions explorées laisse suggérer que la concentration des réactifs influence le taux de nucléation et la vitesse de croissance cristalline. Conséquemment, le paramètre d'importance jouant sur la taille et la cristallinité des particules est probablement la concentration des réactifs en solution.

Une autre technique exploitée qui permet de confirmer la nature du composé synthétisé est la spectroscopie Raman. Les résultats d'une telle expérience menée sur l'échantillon standard 1R4WE10, sont présentés par la suite dans le cadre de l'analyse des propriétés de transition des nanoparticules de [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) synthétisées en milieu micellaire inverse.

IV.4.3. Propriétés de transition de spin des particules

IV.4.3.1. Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un SQUID Quantum Design sous un champ de 0.1 T dans le laboratoire CRISMAT à Caen pour les échantillons représentatifs 1R4WE10 et 1R9WE3 (figure IV.57).

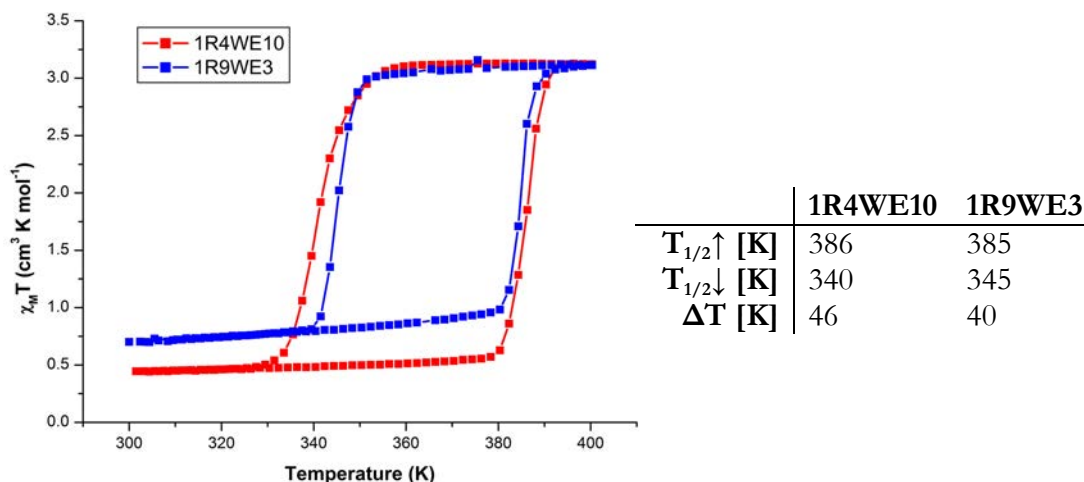


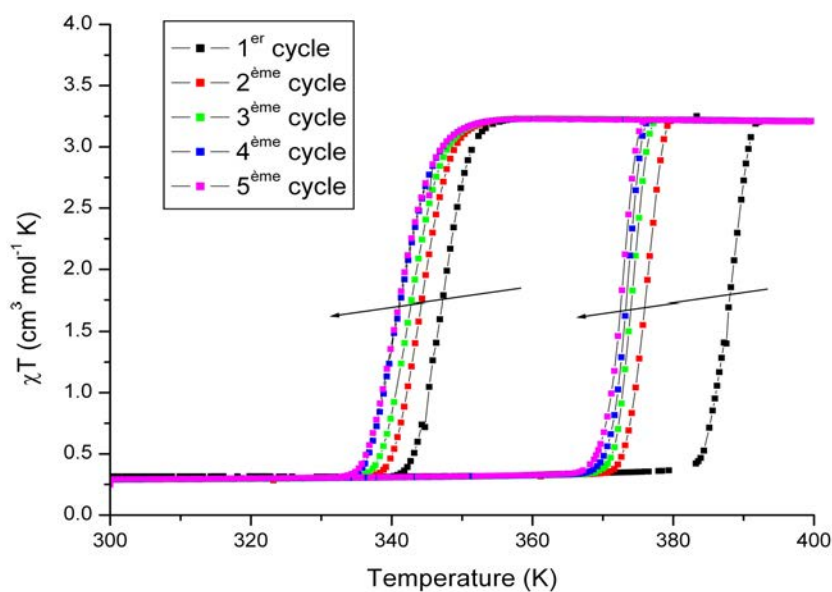
Figure IV.57

Mesures magnétiques : évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température.

Nous constatons tout d'abord la conservation des propriétés de transition de spin pour les deux échantillons élaborés en milieu micellaire avec la réduction de taille des particules. Les températures de transition $T_{1/2}$ montrent cependant des disparités pouvant notamment atteindre environ 5 K à la descente et donc corrélativement des largeurs d'hystérèse entre 40 K et 46 K. On note la progressive diminution de la largeur d'hystérèse avec la réduction de taille entre l'échantillon 1R4WE10 (140 nm x 450 nm) vers échantillon 1R9WE3 (45 nm x 45 nm). Les valeurs obtenues pour l'échantillon 1R9WE3 sont identiques à celles rapportées par Kröber et al. sur la poudre microcristalline [IV.32] ainsi que Coronado et al. sur les nanoparticules de 11nm [IV.13]. En revanche, les largeurs d'hystérèse déduites ici pour l'échantillon 1R4WE10 sont environ 5 K plus grandes que celles rapportées dans la littérature. Les fractions d'espèces HS résiduelles à basse température ($\chi_M T$ compris entre 0.4 et 0.7 cm³ K mol⁻¹) sont usuelles pour ce composé [IV.32], on note tout de même que la fraction résiduelle est légèrement plus élevée pour les particules les plus petites (1R9WE3).

Nous avons effectué des mesures magnétiques de l'échantillon 0R4W10 sur plusieurs cycles successifs. La figure IV.58 et le tableau associé montrent les courbes de transition de spin avec les valeurs de $T_{1/2}$ et ΔT correspondantes. On constate une forte évolution des propriétés magnétiques entre le premier et le deuxième cycle, avec notamment une diminution importante de 12 K de $T_{1/2}\uparrow$, et une diminution moindre de $T_{1/2}\downarrow$. Ces évolutions de température de transition se traduisent par une diminution de 9 K du domaine de bistabilité. Ces paramètres

évoluent peu lors des cycles ultérieurs. On observe en parallèle un léger décalage du centre du cycle au fur et à mesure des cycles.



Nb. cycle	1	2	3	4	5
$T_{1/2\uparrow}$ [K]	388.0	376.0	374.1	373.4	372.6
$T_{1/2\downarrow}$ [K]	347.2	344.3	342.8	341.2	341.2
ΔT [K]	40.8	31.7	31.3	32.2	31.4
Décalage		3%	0.5%	0.2%	0.2%

Figure IV.58 Courbes de transition du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (échantillon 0R4W10) sur 5 cycles successifs, obtenues par mesure magnétique. Les flèches indiquent le décalage des températures de transition en fonction du nombre de cycles parcourus.

La ligne « décalage » du tableau accompagnateur évalue l'évolution de la température centrale de la boucle d'hystérésis par rapport au cycle précédent.

IV.4.3.2. Spectroscopie Raman en fonction de la température

Étant données les grandes modifications structurales qui accompagnent la transition de spin, et notamment la réorganisation de l'octaèdre de coordination FeN_6 , la spectroscopie Raman s'avère être une technique de choix pour étudier le phénomène de transition de spin.

Une étude Raman a déjà été effectuée sur les systèmes $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ [IV.40]. Le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sous sa forme massive (obtenu par précipitation, phase Ia) a également fait l'objet d'une étude complète en fonction de la température par N. Ould Moussa et al. [IV.41]. Nous nous baserons sur ces résultats pour nos propres interprétations. D'un point de vue pratique, cette technique ne requière pas une préparation délicate de l'échantillon, mais peut en revanche poser quelques problèmes dus à un échauffement local de l'échantillon sondé par la lumière laser. Ainsi, la longueur d'onde d'excitation Raman et la puissance du laser doivent être choisies avec soin afin de ne pas perturber l'échantillon.

Les modes de vibration du polyèdre FeN_6 et de vibration des liaisons Fe-N correspondent en particulier aux modes Raman de basse fréquence ($100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) [IV.40]. Ainsi, cette zone est adaptée à sonder l'état de spin occupé par l'ion de fer, alors que les modes dans la région de $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ sont reliés aux modes d'élongation et de déformation du cycle triazole et donc moins sensibles à l'état de spin.

Nous avons pour notre part déterminé les spectres Raman des échantillons de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ obtenus par précipitation dans la forme Ia, et par voie micellaire pour l'échantillon 1R4WE10 (cf. Spectroscopie Raman en fonction de la température, chapitre VI, Annexe 1). Les résultats en fonction de la température sur la gamme $300\text{-}400\text{ K}$ sont reportés sur les figures IV.59 et IV.60.

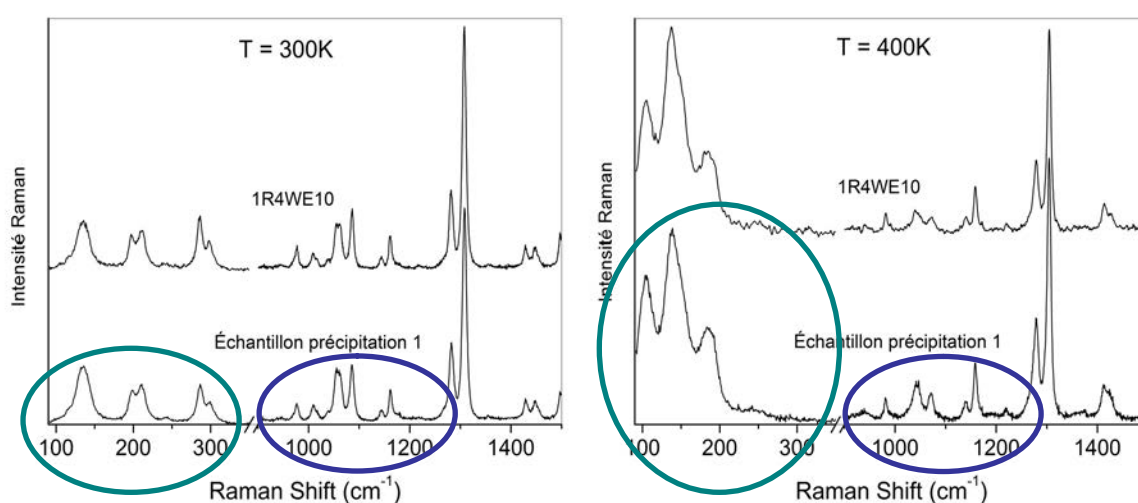


Figure IV.59 Spectres Raman des composés « échantillon précipitation 1 » et 1R4WE10.

À gauche : 300 K (état BS, $\gamma_{HS} = 0$)

À droite : 400 K (état HS, $\gamma_{HS} = 1$).

Les cercles turquoise entourent les modes Raman caractérisant l'octaèdre FeN_6 qui varient avec γ_{HS} , les cercles bleus les modes de référence, insensibles au changement de l'état de spin.

Tout d'abord, nous pouvons constater la forte similitude entre nos spectres à 300 K et 400 K avec le spectre déterminé par N. Ould Moussa et al. [IV.41], ce qui confirme la nature de la phase élaborée par voie micellaire inverse comme étant la phase Ia de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

En augmentant la température de 300 K à 400 K , l'étude en température montre que la transition de spin thermique est accompagnée d'un changement des intensités des modes Raman. Quelques modes à 198 , 213 , 287 et 299 cm^{-1} présentent une forte intensité à l'état BS et disparaissent complètement pendant la transition vers l'état HS. Les modes à 287 et 299 cm^{-1} sont la signature directe des vibrations d'élongation Fe – N. En revanche, le mode à 135 cm^{-1} persiste pendant la transition. Un ensemble de deux modes à 104 et 186 cm^{-1} caractérise l'échantillon à l'état HS dans la région des basses longueurs d'onde, car ils ne sont pas présents à l'état BS.

La zone de 900 à 1500 cm^{-1} correspond aux modes d'élongations de liaison et déformations du cycle triazole, ces modes restent globalement insensibles à la transition. Un abaissement de l'intensité dans cette région est néanmoins observé lors de la transition BS \rightarrow HS, ainsi qu'un décalage de quelques cm^{-1} des modes BS à 976, 1057, 1086, 1160, 1282, 1308, 1429 et 1447 cm^{-1} , accompagné d'un léger changement de l'intensité relative des modes à 1057 et 1308 cm^{-1} .

A partir de l'évolution en intensité de certains modes Raman qui sont soit des signatures de l'état HS soit de l'état BS, nous pouvons en déduire la courbe de transition en fonction de la température $\gamma_{HS}(T)$. Pour cela, nous nous sommes basés sur l'intensité des modes Raman à 287 et 299 cm^{-1} qui sont caractéristiques de l'état BS. L'intensité a été normalisée par l'intensité du mode à 1160 cm^{-1} , attribué à l'élongation asymétrique et à la flexion du groupement NH qui est supposé être insensible à l'état de spin sur la gamme 300 – 400 K. Le résultat est donné sur la figure IV.60.

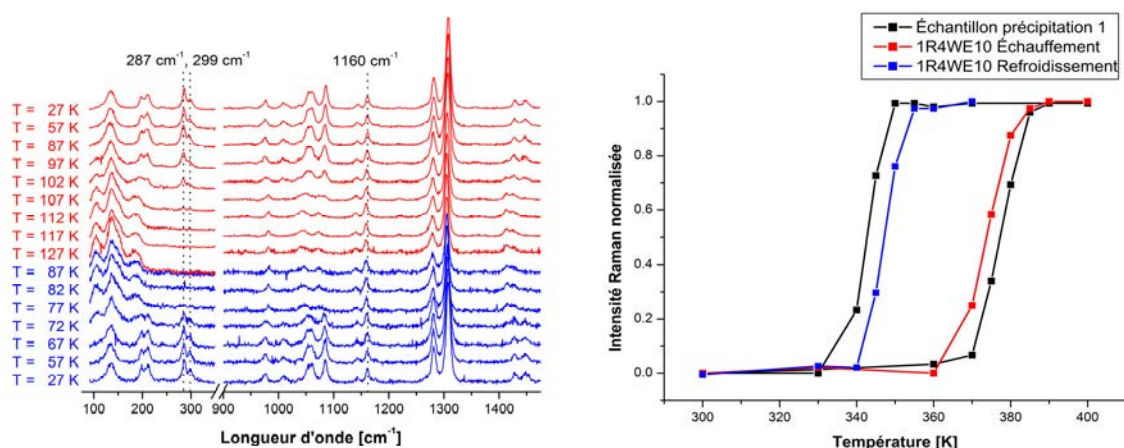


Figure IV.60

À gauche : Spectres Raman en fonction de la température de l'échantillon précipitation 1. Les intensités rouges correspondent à l'échauffement, les courbes bleues au refroidissement.
 À droite : Courbes de transition obtenues par l'intensité Raman normalisée.

La partie gauche de cette figure montre les spectres en mode d'échauffement et refroidissement de l'échantillon 1R4WE10. À droite, la courbe de transition est obtenue à travers les intensités des modes à Raman à 287 et 299 cm^{-1} qui ont été normalisées par rapport à l'intensité du mode à 1160 cm^{-1} . L'échantillon « précipitation 1 » présente selon cette expérience des transitions à 377 et 342 K et donc un domaine de bistabilité d'une largeur de 35 K. La boucle d'hystérèse des nanoparticules 1R4WE10 est légèrement plus rétrécie à 27 K de largeur avec des températures critiques de 374 et 347 K. Ces mesures sont en accord avec les résultats présentés par N. Ould Moussa et al. [IV.41], elles confirment la conservation d'un cycle d'hystérésis très abrupt pour des particules rectangulaires de taille 140 x 450 nm, mais indiquent une diminution de la largeur d'hystérèse pour les nanoparticules, contrairement aux résultats reportés par E. Coronado pour des nanoparticules d'un diamètre de 11 nm [IV.13].

La figure IV.61 compare l'évolution de la fraction d'espèces HS en fonction de la température, obtenue par mesure magnétique ou par spectroscopie Raman sur le même échantillon. On note un décalage des températures de transition de spin, qui provient d'un artéfact de la mesure : la lumière laser utilisée pour obtenir le spectre Raman chauffe localement l'échantillon et modifie ainsi les températures de transition. Ainsi, la boucle d'hystérèse est rétrécie.

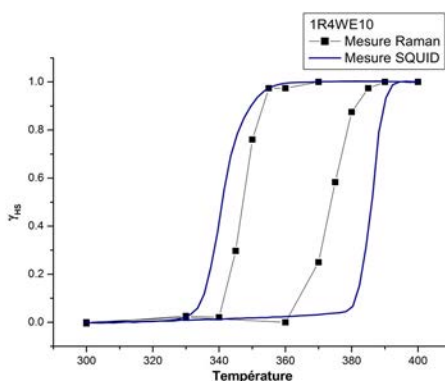


Figure IV.61 Comparaison des courbes de transition de spin, obtenues par spectroscopie Raman et par mesures magnétiques sur le même échantillon 1R4WE10.

Quelques exemples de la littérature (cf. figure IV.62) montrent qu'un tel décalage des températures de transition lors d'une expérience Raman est un phénomène courant : T. Forestier compare [IV.15] les intensités Raman sur des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03(\text{tensioactif})$ avec des mesures magnétiques et note pour ces premières un rétrécissement de la boucle d'hystérèse. Il utilise de la lumière laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm, sa puissance mesurée au niveau du substrat est de $8,1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ould-Moussa travaille [IV.41] travaille à une longueur d'onde de 632.8nm et une puissance de 0.07 mW ce qui réduit de façon significative l'échauffement local.

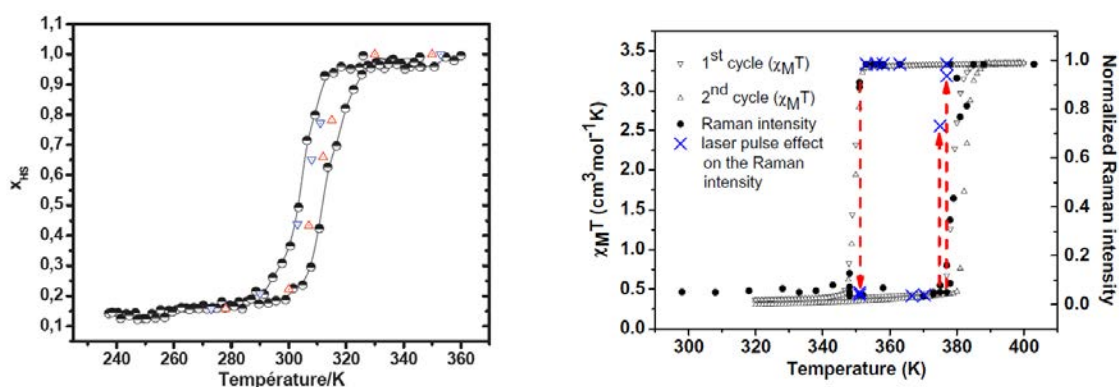


Figure IV.62 Différences entre mesures magnétiques et mesures de spectroscopie Raman.
 À gauche : Comparaison des mesures magnétiques ($\text{---}\circ\text{---}$) de nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03(\text{tensioactif})$. Les triangles représentent la fraction d'espèces HS calculées à partir des intensités relatives du mode Raman à 244 cm^{-1} . [IV.15]
 À droite : Comparaison des mesures magnétiques et des intensités Raman normalisées du matériau massif de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. [IV.41]

IV.4.3.3. Analyse des propriétés calorimétriques (DSC)

Des mesures de calorimétrie ont été menées sur les échantillons de référence 0R4W10, 1R4WE10 et 1R9WE3 lors de 5 cycles successifs entre 300 et 400 K à une vitesse de balayage de 10 K/minute (cf. Mesures calorimétriques (DSC), chapitre VI, Annexe 1). L'évaporation d'éthanol éventuellement présent a été optimisée par un arrêt de 5 minutes à 358 K. Les caractéristiques attribuées à la transition de spin sont montrées dans la figure IV.63, les valeurs calculées sont rassemblées dans le tableau IV.12. La transition BS \rightarrow HS est associée à un phénomène endothermique, alors qu'un processus exothermique correspond à la transition HS \rightarrow BS.

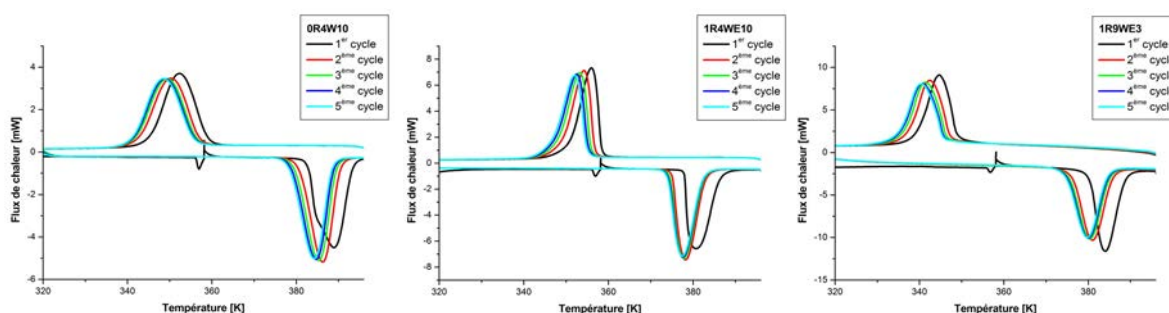


Figure IV.63 Courbes de calorimétrie des échantillons de référence 0R4W10, 1R4WE10 et 1R9WE3 sur 5 cycles successifs entre 300 et 400K. La non-continuité du flux de chaleur à 358 K provient d'un arrêt de chauffage à cette température qui garantit la similarité des courbes par la suite de la mesure.

	Nb. de cycle				
	1	2	3	4	5
0R4W10 (2.16 mg)					
$T_{1/2\uparrow}$ [K]	389.0	386.3	385.3	384.7	384.2
$T_{1/2\downarrow}$ [K]	352.2	350.2	349.4	348.9	348.6
ΔT [K]	36.8	36.1	35.9	35.8	35.6
$dH\uparrow$ (kJ.mol ⁻¹)	29.3	29.0	28.9	29.0	28.7
$dH\downarrow$ (kJ.mol ⁻¹)	30.3	29.8	29.7	29.7	29.7
1R4W10 (3.14 mg)					
$T_{1/2\uparrow}$ [K]	380.7	378.2	377.8	377.7	377.4
$T_{1/2\downarrow}$ [K]	356.0	354.3	353.3	352.4	352.1
ΔT [K]	24.8	23.9	24.6	25.2	25.3
$dH\uparrow$ (kJ.mol ⁻¹)	23.8	23.5	23.4	23.4	23.4
$dH\downarrow$ (kJ.mol ⁻¹)	24.6	24.7	24.7	24.7	24.7
1R9WE3 (5.1 mg)					
$T_{1/2\uparrow}$ [K]	384.1	381.0	380.3	380.0	379.8
$T_{1/2\downarrow}$ [K]	344.6	342.4	341.4	340.7	340.4
ΔT [K]	39.5	38.6	39.0	39.3	39.5
$dH\uparrow$ (kJ.mol ⁻¹)	21.5	20.7	20.6	20.4	20.5
$dH\downarrow$ (kJ.mol ⁻¹)	22.8	22.6	22.2	21.9	21.7

Tableau IV.12 Températures critiques et anomalies d'enthalpie associées à la transition de spin.

Les valeurs d'enthalpie ΔH déterminées sont sensiblement proches de celles obtenues pour le matériau massif (poudre microcristalline, chapitre IV.3.1.3). On note une diminution de la variation d'enthalpie avec la diminution en taille. La détermination de l'enthalpie est uniquement fiable sous condition de connaître la masse du produit auquel la transition de phase est associée. Rappelons donc ici qu'une possible pollution avec la phase Ib ou avec des résidus organiques provenant de la synthèse peut sensiblement fausser les résultats.

Un décalage des températures critiques entre celles obtenues à travers des mesures magnétiques ou calorimétriques a déjà été observé par d'autres groupes [IV.42,43]. Lee et al. [IV.42] notent aussi que la gamme de température dans laquelle a lieu la transition est plus large lors d'un suivi par calorimétrie que par une mesure magnétique. Les deux phénomènes peuvent être expliqués à partir des propriétés de conductivité thermique du matériau. La vitesse de balayage joue aussi un rôle important [IV.29].

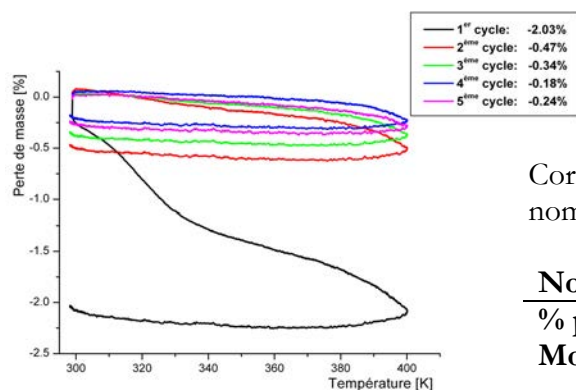
IV.4.4. Vieillessement et dégradation du matériau

IV.4.4.1. Vieillessement du produit

relevé par thermogravimétrie et mesures magnétiques

Nous avons montré précédemment une modification des propriétés de transition de spin thermique (température de transition $T_{1/2}$, largeur d'hystérèse ΔT) en fonction du nombre de cycles subis par l'échantillon. Kröber et al. ont émis l'hypothèse [IV.32] que la coopérativité peut être soutenue par un faible taux de molécules d'eau inhérentes à la structure, et qu'une possible désolvatation pourrait être à l'origine de cet effet de vieillissement des échantillons. Nous avons réalisé des mesures de thermogravimétrie afin de relier la modification des propriétés de transition de spin thermique à une éventuelle désolvatation. Cette technique d'analyse a également été mise à profit dans un deuxième temps pour étudier la décomposition du produit à température très élevée.

Une mesure de thermogravimétrie a été effectuée sur 28.2 mg du composé représentatif 1R9WE3. La figure IV.64 montre les cinq cycles de chauffage et refroidissement répétés entre 300 K et 400 K qui ont été accomplis.



Correspondance entre la perte massique et un nombre équivalent de molécules d'eau.

Nombre du cycle	1	2	3	4	5
% perte	2.03	0.47	0.34	0.18	0.24
Molécules H ₂ O	0.4	0.1	0.07	0.03	0.05

Figure IV.64 Courbes de thermogravimétrie sur 5 cycles successifs (Composé 1R9WE3). Les pertes en masse absolue en pourcent sont rapportées dans la légende de la figure.

Ils indiquent une forte perte de masse de l'ordre de 2% sur le premier cycle, dont 0.25% de masse sont perdues lors du processus de purge en début d'expérience. Les cycles suivants sont accompagnés de pertes moins importantes (0.5 – 0.2%).

Par spectroscopie infrarouge (présenté précédemment), nous avons conclu à la présence d'eau et d'éthanol dans le produit 1R9WE3. Nous pouvons donc très certainement relier cette perte de masse à une désolvation partielle du produit. La première perte en poids entre 300 et 330 K peut être attribuée à la désorption de l'éthanol présent dans l'échantillon. Cet épaulement est singulier au premier échauffement. Par la suite, les courbes de thermogravimétrie sont plus régulières. Ceci laisse conclure que l'éthanol est localisé dans la poudre mais n'est pas intégré dans la structure, contrairement aux molécules d'eau qui peuvent être enchevêtrées dans la structure cristalline et nécessitent un nombre répété de cycles pour s'échapper entièrement du réseau.

Si on suppose que la perte de masse provient uniquement d'une perte de molécules d'eau, on peut calculer le nombre de molécules équivalentes désorbées par cycle thermique (cf. tableau associé à la figure IV.64). Les chiffres résultant indiquent un taux de molécules équivalent à environ 0.6 molécules d'eau par ion de fer après cinq cycles.

Nous pouvons également comparer le décalage en pourcent des températures de transition lors des cycles en mesure magnétique du composé 0R4W10 avec la perte en masse du composé 1R9WE3 détecté par ATG. Les valeurs obtenues sont similaires ; le premier cycle d'ATG montre une perte de 2% comparé à un décalage de 3% de la température de transition BS → HS. Lors des cycles suivants, le changement se situe pour les deux types de mesures entre 0.5% (2^{ième} cycle) et 0.2% (3^{ième} au 5^{ième} cycle).

IV.4.4.2. Dégradation du produit

relevée par thermogravimétrie et diffraction des rayons X

Une mesure de thermogravimétrie, combinée à la calorimétrie (cf. Mesures thermogravimétriques/calorimétriques (DSC), chapitre VI, Annexe 1), a été effectuée sur 25.9 mg de l'échantillon 1R2.33WE5 afin de déterminer la dégradation du composé (Figure IV.65). L'échantillon est chauffé à 1273 K lors de cette mesure.

Comme montré par les mesures DSC (courbe flux de chaleur sur la figure IV.65), la transition de spin est marquée par un faible pic endothermique à 378 K. Deux pics plus importants à 533 K et 613 K caractérisent la dégradation du produit en deux étapes.

La perte de masse s'élève à 1.7% à 400 K. Cette quantité correspond à l'ordre de grandeur caractérisé lors des mesures précédemment exposées (2.03%) et est ainsi probablement lié à la désolvation du composé. 40.4% de perte en masse cumulée à 533 K coïncident avec un pic endothermique. Dans cette gamme de température, la dégradation des matériaux organiques est attendue, ce qui correspondrait dans notre cas aux molécules de tensioactif présentes dans

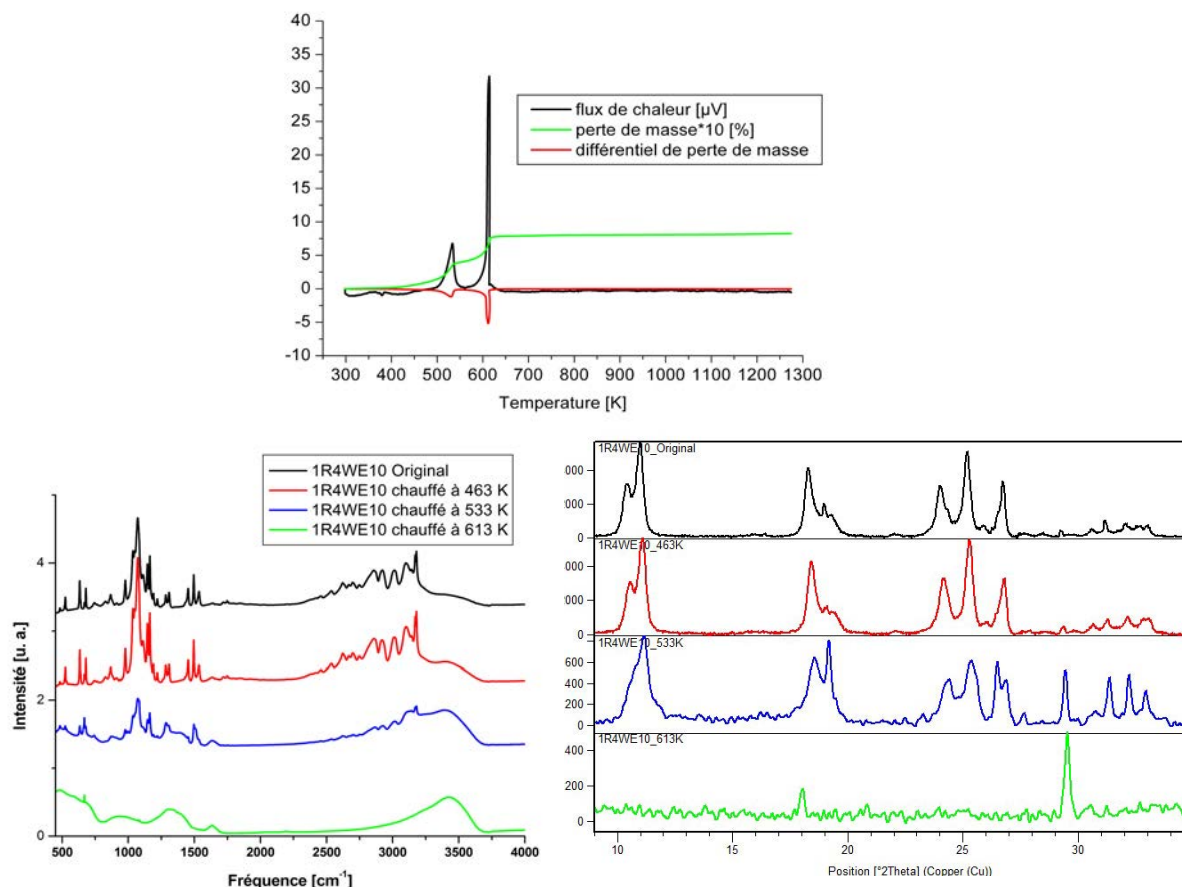
l'échantillon, les cycles triazole du composé pourraient également être affectés. La perte de masse se poursuit jusqu'à 615 K en accord avec le deuxième pic endothermique enregistré en DSC.

Afin de préciser la stabilité de la structure cristalline avec la température, nous avons réalisé des expériences de diffraction de rayons X sur poudre à température ambiante sur l'échantillon du référence 1R4WE10 chauffé préalablement à différentes températures choisies à partir de cette analyse en thermogravimétrie, c'est-à-dire dans son état original, ainsi que chauffé à 463 K, 533 K et 613 K (cf. Diffraction des rayons X sur poudre, chapitre VI, Annexe 1). Des analyses par spectroscopie infrarouge ont également été conduites sur les mêmes échantillons (cf. Spectroscopie infrarouge, chapitre VI, Annexe 1).. Ces spectres sont enregistrés sur le même appareil que ceux du paragraphe IV.4.2.3.2, mais du KBr a été utilisé afin de diluer l'échantillon. Les diagrammes de diffraction correspondants et les spectres infrarouges sont donnés dans la partie basse de la figure IV.65. Une identification des modes de vibration par spectroscopie infrarouge pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a été donnée au chapitre IV.4.2.3.2.

On constate qu'un échauffement à 463 K n'affecte ni la qualité cristalline ni le spectre infrarouge. Ce passage est donc uniquement dédié à l'amélioration de l'état de surface des particules par dégradation des résidus de tensioactif adsorbés. La qualité cristalline est significativement modifiée après un chauffage à 533 K.

Malgré la perte en masse importante, les pics de diffraction sont toujours localisés à leur position correspondant à la structure $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ avant chauffage. Il peut être supposé que les processus de dégradation ayant lieu à cette température, associés à une grande perte de masse, préservent la chaîne polymérique et ainsi, la structure de base dans la maille cristalline. En parallèle, le spectre infrarouge est sensiblement modifié, les bandes caractéristiques du cycle triazole sont affaiblies.

Un échauffement à 613 K provoque une dégradation complète du produit, avec perte du caractère cristallin de la structure de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, à l'exception de quelques pics de diffraction très fins, probablement associée à la formation d'un oxyde de fer.


Figure IV.65

En haut : Mesure de thermogravimétrie/calorimétrie pendant l'échauffement de T_{ambiante} jusqu'à 1273K.

En bas : À gauche : Spectres à température ambiante pour l'échantillon 1R4WE10 avant et après échauffement à 463, 533 et 613K.

À droite : diffraction des rayons X, à gauche : spectroscopie infrarouge.

Température critique	Flux de chaleur max./min.	Perte de masse absolue	Perte de masse cumulée	Processus associé
380 K	-0.99 μV	1.42 % (<388 K)	1.42 % (<388 K)	Transition de spin
533 K	6.78 μV	39 % (388 K < T < 557 K)	40.4 % (388 K < T < 557 K)	Dégradation de la partie organique
613 K	31.77 μV	38.3 % (557 K < T < 660 K)	78.7 % (557 K < T < 660 K)	Dégradation
		3.865% (T>660 K)	85.6 % (T>660 K)	

IV.4.5. Proposition d'un modèle de croissance confinée de nanoparticules en milieu micellaire

L'image de la croissance contrainte consiste à limiter la dimension de l'environnement dans lequel une réaction chimique a lieu. Dans le cas de synthèse de particules inorganiques, ce scénario est vraisemblable et une corrélation entre la taille de la micelle et la taille de particules obtenues peut être validée (p.ex. [IV.11]).

Les résultats précédemment exposés nous obligent à remettre en question l'image simpliste du nanoréacteur micellaire comme une enceinte contraignante de cristallisation.

Revenons tout d'abord aux résultats des mesures DLS. Il a été montré que des importantes interactions intermicellaires ont lieu. Notamment les solutions micellaires dopées en réactifs étaient affectées. Dans l'image de la réaction en milieu micellaire, cette observation indique qu'il faut abandonner l'idée que les micelles désignent des entités indépendantes en dehors des moments de collision. La détection d'espèces de plusieurs dizaines de nanomètres laisse supposer des agrégats micellaires. Le processus de séparation des phases menant à une éjection des particules de la solution micellaire et donc à un dépôt de particules n'affecte pas la stabilité des solutions micellaires mais pourrait faire intervenir une fusion temporaire des micelles. Il est donc à distinguer du mécanisme de « Ostwald ripening » qui introduirait une déstabilisation de la phase micellaire au cours du temps.

Un schéma possible de la réaction en milieu micellaire est proposé dans la figure IV.66. Des micelles de différente taille et contenu (réactifs A, B, AB, particules) sont d'une taille uniforme en dehors des moments de collision et coalescence. Par contre, ils peuvent être agglomérés. Ce scénario explique les résultats de l'étude DLS présentée auparavant.

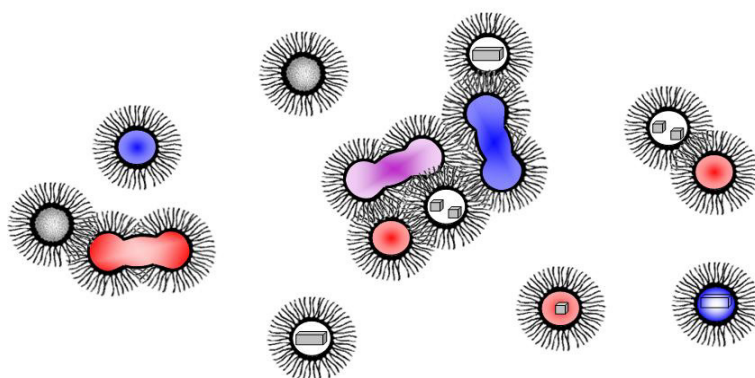


Figure IV.66

Proposition de mécanisme de la nanocristallisation en milieu micellaire inverse.

Une deuxième observation contraignante provient de la comparaison de la taille des micelles et de la taille des particules synthétisées. Nous avons souligné que la taille d'une micelle ne dépasse pas un certain diamètre maximal de quelques nanomètres. Les particules, supposées être synthétisées au sein du cœur aqueux des micelles, présentent sans exception un diamètre de

plusieurs dizaines de nanomètres. À partir des résultats en spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire, il faut considérer la possibilité que les molécules de tensioactif se réorganisent pendant la réaction et adhèrent à la surface des particules. La même conclusion a déjà été émise au cadre de synthèse d'halogénures d'argent par Destree et al. [IV.11].

Au sein du scénario proposé au-dessus, on pourrait estimer que des particules dépassant une certaine taille limite sont éjectées de la solution micellaire et forment, entourées de résidus de tensioactif (Figure IV.67) et éventuellement de l'eau ou de l'éthanol, le dépôt de particules au fond du flacon.

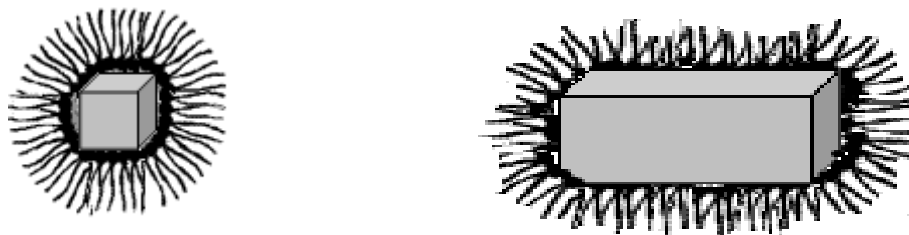


Figure IV.67 Nanoparticules avec molécules de tensioactif adsorbées à la surface.

En résumé, la micelle ne peut pas être vue comme un nanoréacteur qui confine l'environnement de réaction; au-delà, la synthèse 2R9WE10 montre que la réussite de la synthèse ne dépend pas de la stabilité du milieu micellaire. Il faut donc supposer que l'isolation des particules et la réduction de leur taille par rapport au produit obtenu par précipitation est l'effet d'un espacement des réactifs par la phase continue huileuse.

La première série de synthèses s'est montrée fort encourageante car elle a permis une réduction significative de la taille des particules avec un changement de leur morphologie en modifiant les paramètres de la synthèse. La forme rectangulaire des particules obtenues par précipitation est abandonnée en faveur d'une forme sphérique pour les particules les plus petites (50 nm). La deuxième série de synthèses ne nous a pas permis de diminuer d'avantage la taille des particules, mais elle a aidé à cerner les conditions du milieu micellaire les mieux adaptées pour la synthèse. Un contenu en solution aqueuse de 3% à 5% avec un rapport huile – tensioactif de 4 semble être approprié afin d'obtenir à température ambiante une solution micellaire dans laquelle les nanoparticules restent en suspension pendant plusieurs mois. Ces solutions peuvent ainsi être utilisées par la suite pour d'autres expériences qui exigent des particules isolées. Au-delà, ce résultat encourage à explorer différentes concentrations de réactifs pour les conditions ciblées.

Les propriétés physico chimiques et propriétés de transition sont maintenues pour tous les composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ synthétisés. Une légère variation de la largeur de la boucle d'hystérèse de quelques Kelvin est observée sans montrer une systématique en relation avec la taille des particules ou leur morphologie. Elle semble plutôt être attribuable à l'échantillon singulier.

IV.5. Synthèse de nanocristaux en milieu cristal liquide : aspects mécanistiques et cinétiques de la cristallisation

Les synthèses décrites dans le chapitre IV.4 ont été effectuées en milieu micellaire. Il a été montré qu'un tel système influence la forme et la taille des particules, mais ne procure pas un vrai environnement confiné pour la cristallisation. Les phases cristal liquide, caractérisées par des structures ordonnées et spécifiques ainsi que par une viscosité élevée, peuvent être utilisées comme environnement confiné semi-rigide, et servir de matrice pour la synthèse de nanoparticules. En sélectionnant parmi les phases cristal liquide les structures lamellaire ou hexagonale, il est envisageable de contrôler taille, forme, connectivité et dimensionnalité des nanoréacteurs et par la même de moduler l'environnement de cristallisation [IV.10]. Tout comme pour les synthèses en milieu micellaire inverse, l'approche consiste à solubiliser les réactifs dans la phase polaire ou apolaire des mésophases en fonction de leur caractère, la réaction a lieu par diffusion des réactifs. Les nanoparticules ainsi synthétisées sont confinées soit dans la phase polaire soit dans la phase apolaire, en fonction de leur caractère hydrophile ou hydrophobe.

IV.5.1. Caractérisation des phases cristal liquide et des nanoparticules

Il est évoqué dans la littérature la possibilité de modifier la morphologie de nanoparticules en fonction de l'environnement de synthèse. Nous avons effectivement observé (chapitre IV.4) un changement de morphologie et d'assemblage des particules lorsque les synthèses ont été effectuées par simple précipitation ou réalisées suivant différentes conditions en milieu micellaire en utilisant le tensioactif $R_{12}EO_4$. Le tensioactif $R_{12}EO_3$, structuralement très proche de $R_{12}EO_4$, peut quant à lui former (1) une phase cristal liquide lamellaire dans l'eau et (2) une phase cristal liquide hexagonale en présence de décane et d'eau (cf. IV.3). Comme nous l'avons mentionné auparavant, la viscosité de telles phases cristal liquide étant très élevée, elle peut permettre de diminuer la vitesse de réaction, et par la même d'influencer avantageusement le taux de nucléation et de croissance des particules.

Pour ces raisons, nous proposons une étude de suivi de la croissance de particules en phase cristal liquide. L'avancement de la réaction peut être caractérisé au niveau de la matrice ou des particules à l'aide de différentes techniques, comme illustré sur le schéma IV.67.

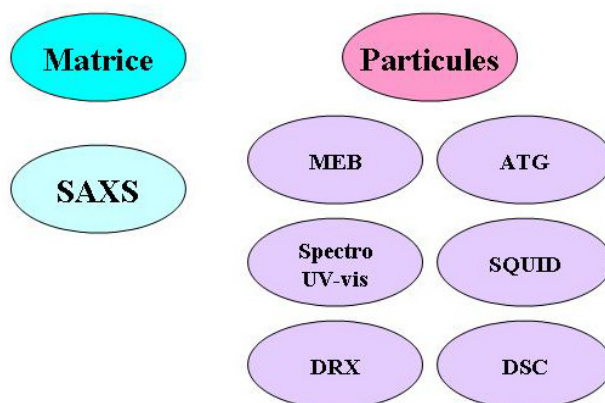


Figure IV.68 Méthodes de caractérisation choisies

La phase cristal liquide sera caractérisée aux différentes étapes de la réaction :

- « vide », c'est-à-dire sans réactif
- dopée séparément aux réactifs sel de fer et triazole
- à différents moments de la réaction entre $t = 0$ jusqu'à 8 semaines

Afin d'optimiser la cohérence de l'expérience, un seul échantillon (échantillon mère) est préparé, et à chaque caractérisation une petite quantité d'environ 5g est prélevée. L'évolution structurale et topologique de la phase cristal liquide au cours de la réaction est caractérisée par des mesures de diffusion aux petits angles (SAXS, chapitre VI, Annexe 1), les propriétés physico-chimiques des particules formées sont caractérisées en utilisant les techniques mentionnées dans la figure IV.68. Les particules extraites de la phase cristal liquide sont systématiquement caractérisées par une mesure de diffraction sur poudre. Les dimensions et morphologies des particules sont déterminées par microscopie électronique à balayage. Nous cherchons ainsi à explorer une éventuelle évolution de la matrice hôte et des propriétés physico-chimiques des particules durant le processus de cristallisation en phase cristal liquide.

IV.5.2. Protocole de synthèse et d'extraction des particules

Les phases cristal liquide hexagonale inverse et lamellaire se forment dans le système ternaire $R_{12}EO_3$ /décane/eau à température ambiante (cf. IV.3). Le protocole de synthèse, extraction et purification des nanoparticules en milieu cristal liquide est analogue à celui utilisé pour les synthèses en milieu micellaire.

Une première synthèse est effectuée dans le domaine de stabilité de la phase cristal liquide hexagonale inverse. Afin de maximiser la quantité des réactifs et ainsi le taux de nanoparticules formées, la mésophase doit contenir un taux maximum d'eau. Conformément au diagramme de phases (Figure IV.69), un rapport $R' = \text{eau}/\text{tensioactif} = 1$ avec un contenu en huile de $H = 14\%$ est choisi ($R = [\text{decane}]/[R_{12}EO_3] = 0.33$).

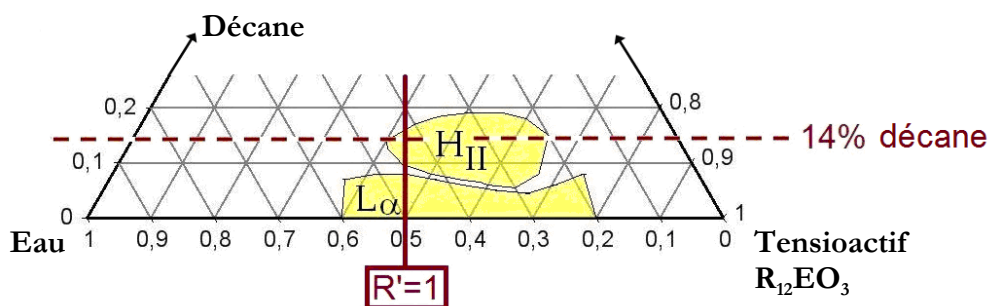


Figure IV.69 Diagramme de phases partiel du système ternaire $R_{12}EO_3$ /décane/eau à température ambiante.

Le taux massique de dopage global en réactif $\frac{m_{\text{réactifs}}}{m_{\text{phase cristal liquide}}}$ est choisi à environ 1,3%. La littérature mentionne des taux de dopage jusqu'à 2% (p. ex. [IV.44]).

Pour cette première synthèse notée H(1), une quantité de 80g de phase cristal liquide hexagonale inverse a été préparée. Deux solutions aqueuses de réactifs ont été préparées avec (1) 0.66 g de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.955 mmol) et une pointe de spatule d'acide ascorbique (agent réducteur) dissous dans 17.2 g d'eau et (2) 0.42g de 1,2,4-*1H*-Triazole (6.081 mmol) dissous dans 17.2g d'eau.

Après dissolution complète des réactifs, chacune des solutions a été mélangée avec 17.2g de R_{12}EO_3 . Finalement, 5.6g de décane sont incorporés dans chaque préparation. La texture typique de la phase hexagonale (cf. IV.5) de chaque préparation dopée avec un réactif a été contrôlée à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisée. Les paramètres structuraux ont été déterminés par une mesure SAXS. Pour déclencher rapidement la réaction en maximisant l'échange des réactifs, les deux phases ont été mélangées manuellement pendant dix minutes. Une coloration rosâtre est obtenue en fin d'agitation mécanique. A ce moment, la phase cristal liquide est de nouveau caractérisée par SAXS ($t = 0$) et sa texture est vérifiée sous le microscope à lumière polarisée. Les échantillons sont placés à température ambiante sous exclusion d'air en les couvrant avec du film alimentaire afin d'éviter toute évaporation d'eau avec le temps.

Il faut veiller à bien mélanger les deux phases dopées aux réactifs, car si ce n'est pas le cas, on observe après plusieurs semaines de repos de l'échantillon dans un flacon fermé des traînées de coloration différente (nuances de rose) ainsi que des traces de couleur rouille ce qui laisse soupçonner que l'échantillon est inhomogène et probablement que le Fe^{II} s'est localement oxydé en Fe^{III} . Pour cette raison, les deux phases dopées aux réactifs sont mélangées à l'aide d'un batteur électrique pendant cinq minutes. Il est à noter que l'apparition de la coloration rose s'accélère dans ce cas.

Pour le suivi de la réaction pendant un temps long, une deuxième phase cristal liquide hexagonale est préparée dans laquelle le taux de dopage global est augmenté à 2%. Cette synthèse est appelée H(2). Elle correspond également au changement de lot de tensioactif.

Un échantillon mère de phase cristal liquide lamellaire est préparé (synthèse L) de la même façon. La phase lamellaire est obtenue dans le système binaire tensioactif-eau, c'est-à-dire en absence d'huile (Figure IV.69).

Le taux de dopage en réactif est choisi à 2% pour la synthèse L analogue à la synthèse H(2). Le tableau IV.13 résume les compositions chimiques des différentes synthèses et les quantités massiques ($\text{R}' = \text{eau}/\text{R}_{12}\text{EO}_3$, $\text{R} = [\text{décane}]/[\text{R}_{12}\text{EO}_3]$).

		R ₁₂ EO ₃	Décane	Eau	Fe(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	Htrz	Concentration globale	Concentration en solution aqueuse
		[%]	[%]	[%]	[mmol]	[mmol]	[mol/L]	[mol/L]
H(1)	R' ² =1 R=0.33	0,43	0,14	0,43	1,96	6,08	0,09	0,21
H(2)	R' ² =1 R=0.33	0,43	0,14	0,43	2,97	9,26	0,14	0,36
L	R' ² =1 R=0	0,50	0	0,50	2,97	9,26	0,15	0,31

		Tensioactif R ₁₂ EO ₃	Décane	Eau	Fe(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	1,2,4- <i>H</i> -Triazole
		[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
H(1)	R' ² =1 R=0.33	34,40	11,20	34,40	0,66	0,42
H(2)	R' ² =1 R=0.33	34,40	11,20	34,40	1,00	0,64
L	R' ² =1 R=0	40,00	0	40,00	1,00	0,64

Tableau IV.13 Compositions chimiques des différentes synthèses et les quantités massiques des synthèses H(1), H(2) et L.

De façon analogue aux solutions micellaires, l'ajout d'éthanol en excès déstabilise la phase cristal liquide, et induit un processus de sédimentation des particules. La solubilisation de la phase cristal liquide est facilitée en plaçant un agitateur magnétique dans l'échantillon. Le liquide coloré est centrifugé pendant 40 minutes à 12500 tours/min. Par la suite, le mélange eau – éthanol est délicatement enlevé du tube de centrifugation, les particules déposées sur les bords du tube sont ensuite redispersées dans de l'éthanol à l'aide d'un bain ultrason avant d'être enfin soumises à une deuxième centrifugation aux mêmes conditions. Après avoir enlevé l'éthanol, le tube de centrifugation est finalement placé dans une étuve à 70°C pour sécher les particules.

La nomenclature des échantillons se compose du nom de la synthèse H(1), H(2), L respectivement pour les phases cristal liquides hexagonales inverses ou lamellaire et un indicateur de temps (h, j) désignant les heures ou jours écoulés depuis le début de la réaction lors du prélèvement des échantillons.

IV.5.3. Caractérisation structurale des phases cristal liquide

La synthèse H(1) a été caractérisée par des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) qui ont été enregistrées sur un montage mis au point dans l'Équipe Physico Chimie des Colloïdes (UMR 7565, SRSMC). Les synthèses réalisées en phase hexagonale inverse H(2) et lamellaire L ont été quant à elles caractérisées à l'aide d'un équipement de type SAXSess (Anton Paar). Ces deux dispositifs sont équipés d'un tube à rayons X à la longueur d'onde du cuivre ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 0.1542 \text{ nm}$). L'erreur sur les distances de répétition est estimée à 0.3 et 0.2 Å respectivement. Plus de détails sont fournis dans l'annexe (chapitre VI, Annexe 1).

Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permettent de caractériser la structure de la phase cristal liquide hôte. La structure hexagonale est mise en évidence à partir des pics d_{10} , d_{11} , d_{20} , d_{21} , la structure lamellaire à partir des pics d_{10} et d_{20} . Un certain nombre de paramètres structuraux des différentes phases peuvent ainsi être déterminés, et mis en relation avec les résultats des synthèses in-situ, tels que l'épaisseur des couches hydrophiles et hydrophobes, la surface occupée par la tête polaire de la molécule de tensioactif et si possible la conformation des chaînes hydrophiles et hydrophobes.

IV.5.3.1. Calcul des paramètres structuraux d'une phase cristal liquide

Les données physico-chimiques du tensioactif $R_{12}EO_3$, du décane, de l'eau et des réactifs nécessaires au calcul des paramètres structuraux sont résumées ci-dessous.

$R_{12}EO_3$					
masse molaire	$M_{mol,TA}$ [g/mol]				326
masse molaire de la partie hydrophile	$M_{mol,pol}$ [g/mol]				149
masse molaire de la partie hydrophobe	$M_{mol,apol}$ [g/mol]				177
masse volumique	d_{TA} [g/cm ³]				0.97
masse volumique de la partie hydrophile	d_{pol} [g/cm ³]				1.1
masse volumique de la partie hydrophobe	d_{apol} [g/cm ³]				0.85
volume molaire	$V_{mol,TA} = M_{mol,TA}/d$ [cm ³ /mol]				336.08
volume molaire partie hydrophile	$V_{mol,pol} = M_{mol,pol}/d_{pol}$ [cm ³ /mol]				135.45
volume molaire partie hydrophobe	$V_{mol,apol} = M_{mol,apol}/d_{apol}$ [cm ³ /mol]				208.24

		Décane	H ₂ O	Fe(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	1,2,4-1H-triazole
masse molaire	M_{mol} [g/mol]	142	18	338	69
masse volumique	d [g/cm ³]	0.73	1	2.03	1.15
volume molaire	$V_{mol} = M_{mol}/d$ [cm ³ /mol]	194.52	18	166.50	60

Dans une phase cristal liquide, la longueur hydrophobe L_B et la longueur hydrophile L_A caractérisent la configuration de la partie associée de la molécule de tensioactif. Les valeurs maximales et minimales correspondent à une configuration étendue ou repliée de la chaîne carbonée ou les groupements oxyéthyléniques sont regroupées dans la figure IV.70.

Molécule de tensioactif $R_{12}EO_3$

- L_B (longueur hydrophobe)
 - étendue $\approx 19 \text{ \AA}$
 - replié $\approx 9-10 \text{ \AA}$
 - L_A (longueur hydrophile)
 - étendue $\approx 11.5 \text{ \AA}$
 - replié $\approx 5.25 \text{ \AA}$
- $R_{12}EO_3$: 3 unités EO
 - 1 unité EO étendu $\approx 3.5 \text{ \AA}$
 - 1 unité EO replié $\approx 1.75 \text{ \AA}$

Figure IV.70 Configurations de la molécule de tensioactif $R_{12}EO_3$ en phase cristal liquide.

Le premier pic q_1 du spectre SAXS donne la distance de répétition séparant deux plans réticulaires $d_{\text{Bragg}} = d_{10} = 2\pi/q_1$. Cette grandeur donne accès aux différents paramètres structuraux des phases cristal liquide [IV.45]. Pour cela, il faut considérer la fraction volumique polaire ζ définie comme:

$$\zeta = \frac{V_{\text{pol}}}{V_{\text{apol}} + V_{\text{pol}}} = \frac{V_{\text{mol,TA,pol}} + \alpha V_{\text{mol,H}_2\text{O}} + \gamma V_{\text{mol,trz}} + \delta V_{\text{mol,Fe}}}{(V_{\text{mol,TA,apol}} + \beta V_{\text{mol,Décane}}) + (V_{\text{mol,TA,pol}} + \alpha V_{\text{mol,H}_2\text{O}} + \gamma V_{\text{mol,trz}} + \delta V_{\text{mol,Fe}})}$$

$$\alpha = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{mol,H}_2\text{O}}}{m_{\text{TA}} / M_{\text{mol,TA}}}$$

$$\beta = \frac{m_{\text{Décane}} / M_{\text{mol,Décane}}}{m_{\text{TA}} / M_{\text{mol,TA}}}$$

où

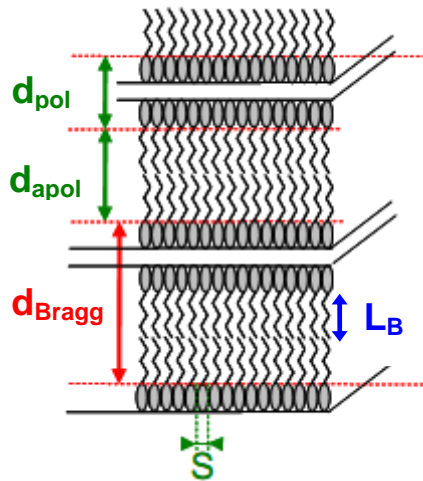
$$\gamma = \frac{m_{\text{trz}} / M_{\text{mol,trz}}}{m_{\text{TA}} / M_{\text{mol,TA}}}$$

$$\delta = \frac{m_{\text{Fe}} / M_{\text{mol,Fe}}}{m_{\text{TA}} / M_{\text{mol,TA}}}$$

Le volume de la partie polaire V_{pol} correspond à la somme du volume de la partie polaire de la molécule de tensioactif (Volume $V_{\text{TA,pol}}$) et de l'eau solubilisée, ainsi que, pour les phases dopées, des réactifs solubilisés dans la phase aqueuse. Le volume apolaire V_{apol} correspond à la partie apolaire de la molécule de tensioactif ainsi que l'huile éventuellement présente.

Le calcul des paramètres structuraux des phases lamellaires et hexagonales est illustré par la suite. Les formules sont déduites de considérations géométriques simples. L'analyse quantitative des spectres SAXS permet de déduire ces paramètres structuraux.

Cas d'une phase cristal liquide lamellaire



$$S = \frac{2V_{\text{total}}}{N_A \cdot d_{10}}$$

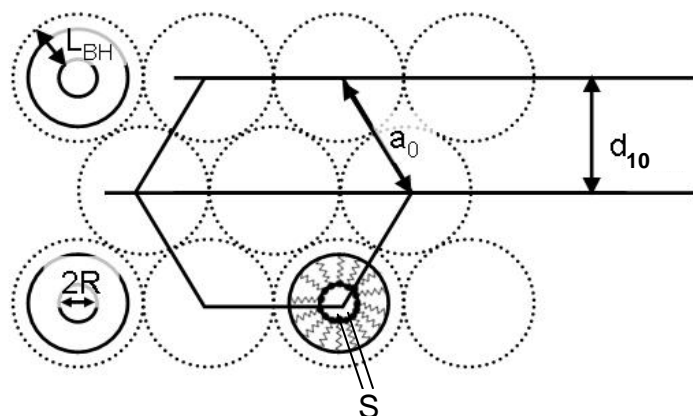
$$d_{\text{Bragg}} = d_{\text{pol}} + d_{\text{apol}}$$

$$d_{\text{apol}} = \frac{2V_{\text{apol}}}{N_A S}$$

$$d_{\text{pol}} = d_{\text{Bragg}} - d_{\text{apol}}$$

$$L_B = d_{\text{apol}} / 2$$

Figure IV.71 Surface par tête polaire S , distance de répétition d_{Bragg} et épaisseur des couches hydrophobes d_{apol} et hydrophiles d_{pol} dans une phase lamellaire. [IV.45]

Cas d'une phase cristal liquide hexagonale inverse


Fraction volumique polaire

$$\zeta = \frac{V_{pol}}{V_{apol} + V_{pol}} = \frac{\sqrt{3}\pi R_H^2}{2d_{10}^2}$$

$$R_H = d_{10} \sqrt{\frac{2\zeta}{\sqrt{3}\pi}}$$

$$a_0 = 2d_{10} / \sqrt{3} = 2R_H + 2L_{BH}$$

$$L_{BH} = \frac{d}{\sqrt{3}} - R_H$$

$$S = \frac{2V_{pol}}{N_A R_H}$$

Figure IV.72

Rayon hydrophile R_H , paramètre de maille a_0 , épaisseur hydrophobe L_{BH} , surface par tête polaire S et distance de répétition $d_{Bragg} = d_{10}$ dans une phase hexagonale inverse.

IV.5.3.2. Analyses par SAXS des phases cristal liquide non-dopées, dopées en réactif et suivi en fonction du temps de réaction
Synthèse H(1)

Les spectres SAXS de la figure IV.73 comparent les mesures de la phase cristal liquide non-dopée, dopée en réactif et en début de réaction. La mesure à $t = 0$ désigne la première expérience réalisée. Soulignons ici que la réaction démarre dès le mélange des deux phases dopées en réactif ; $t = 0$ désigne le moment de la première mesure mais donc pas forcément le début réel de la réaction (il y a nécessairement une incertitude de manipulation ici). Dans le tableau associé, les paramètres structuraux pour les différentes étapes sont calculés.

La phase non-dopée est caractérisée par une distance de répétition d_{Bragg} de 95.4 Å, le rayon hydrophile correspondant est de 43.7 Å et l'épaisseur hydrophobe vaut 11.3 Å. Cette valeur indique que la chaîne alkyle de la molécule de tensioactif se trouve en conformation repliée. La surface par tête polaire, déterminée à l'interface entre la partie hydrophile et la partie hydrophobe, est de 35.2 Å².

On constate que l'incorporation des réactifs perturbe peu le spectre SAXS et ne modifie donc pas fortement la structure de la phase cristal liquide hôte. La distance de répétition d_{Bragg} augmente légèrement de 1.1 Å avec l'incorporation du sel de fer, mais on ne constate pas de changement au niveau de la surface par tête polaire ni de l'épaisseur hydrophobe. Seul le rayon hydrophile augmente de 0.7 Å. On peut donc conclure que les ions de fer sont solubilisés à l'intérieur des canaux aqueux. N'oublions pas que le sel de fer introduit dans la réaction sous forme de poudre solide est hydraté, il contient des molécules d'eau qui se placent aussi dans le cœur aqueux des cylindres de la phase hexagonale inverse.

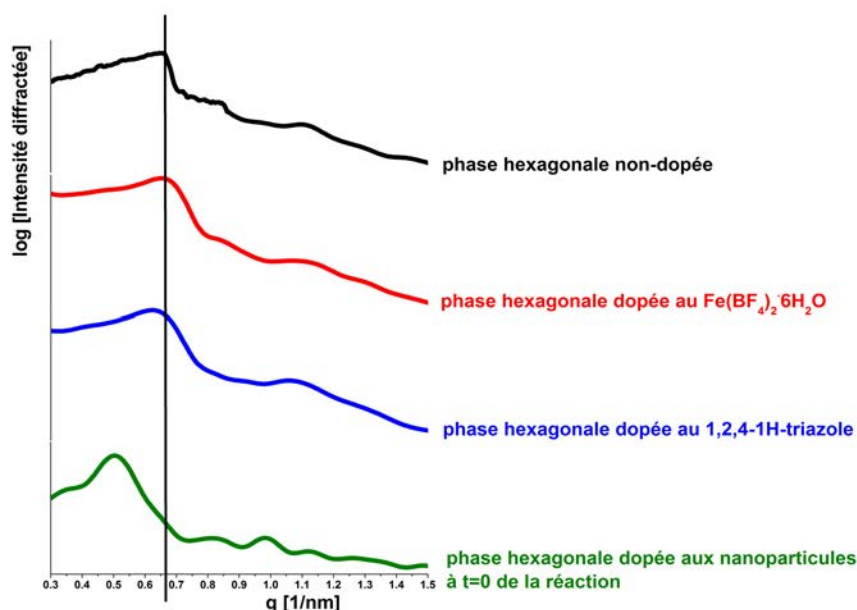


Figure IV.73 Spectres SAXS de la phase cristalline hexagonale inverse H(1) non-dopée, dopée aux réactifs sel de fer et triazole ainsi qu'à $t = 0$ de la réaction. La barre verticale correspond à la position du pic d_{10} de la phase non-dopée. Le tableau indique les paramètres structuraux correspondants.

H(1) Phase	q_1 [1/nm]	d_{Bragg} [Å]	R [Å]	S [Å ²]	L_{BH} [Å]
non-dopée	0.66	95.4	43.7	35.2	11.3
dopée au sel de fer	0.65	96.5	44.4	35.2	11.3
dopée au triazole	0.62	101.2	46.6	33.1	11.8
dopée aux NP à $t = 0$	0.50	125.2	57.7	26.7	14.6

Dans le cas de la phase dopée au triazole, l'augmentation de 5.8 Å de la distance de Bragg est plus importante que dans le cas du dopage au sel de fer, ce qui indique que le triazole est également solubilisé dans les canaux aqueux. Le rayon hydrophile est alors augmenté de 2.9 Å, la surface par tête polaire S est quant à elle diminuée de 2.1 Å². Les molécules de triazole auraient donc tendance à déshydrater la tête polaire au profit de leur propre hydratation. Dans ce contexte, la légère hausse de 0.5 Å de l'épaisseur hydrophobe peut être interprétée comme une faible modification des conformations des chaînes hydrophobes.

Une modification importante du spectre SAXS est constatée à $t = 0$, dès le mélange des réactifs et la formation des particules qui induit des changements notables des paramètres structuraux, tout en préservant cependant une phase de structure hexagonale. Par rapport à la phase dopée au triazole, la distance de répétition est fortement augmentée de 24 Å, le rayon hydrophile de près de 10 Å et l'épaisseur hydrophobe de 3 Å. La surface par tête polaire diminue de plus de 6 Å². Ce phénomène est donc associé à la formation des particules dans la phase aqueuse.

La figure IV.74 montre l'évolution de la distance de répétition au cours des 70 premières minutes de réaction, on note une diminution progressive de d_{Bragg} qui fait donc suite à la très forte augmentation notée à $t = 0$.

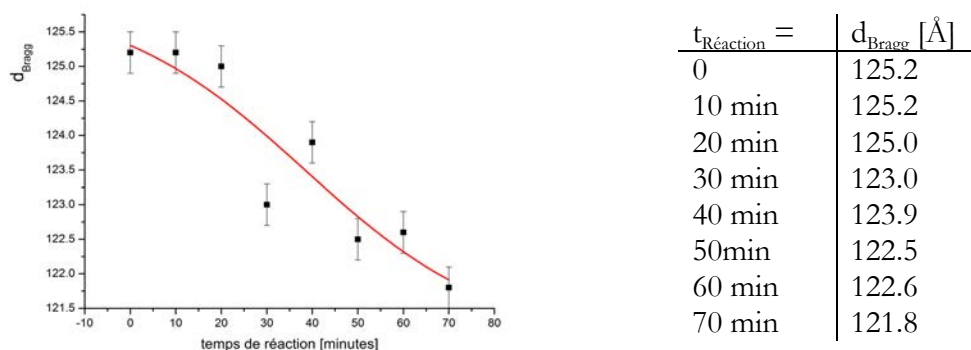


Figure IV.74 Évolution de la distance de Bragg pendant la réaction de la synthèse H(1). La ligne sert à guider l'œil.

Les paramètres structuraux ne sont pas indiqués, car ils se déterminent à partir de la composition chimique globale qui n'est pas connue pendant la réaction : il faudrait pour cela connaître la consommation des réactifs à chaque moment ; les taux de rendement ne sont pas suffisamment exacts pour déterminer ce paramètre. Un contraste causé par les particules en formation n'est pas détectable sur les clichés de diffusion dû au trop faible taux de dopage de 1.3% en réactif. Toutefois, la diminution sensible de d_{Bragg} confirme la consommation des réactifs et ainsi l'avancement de la cristallisation. La figure IV.75 propose un schéma de l'évolution du domaine polaire de la phase cristal liquide pendant les différentes étapes de la synthèse.

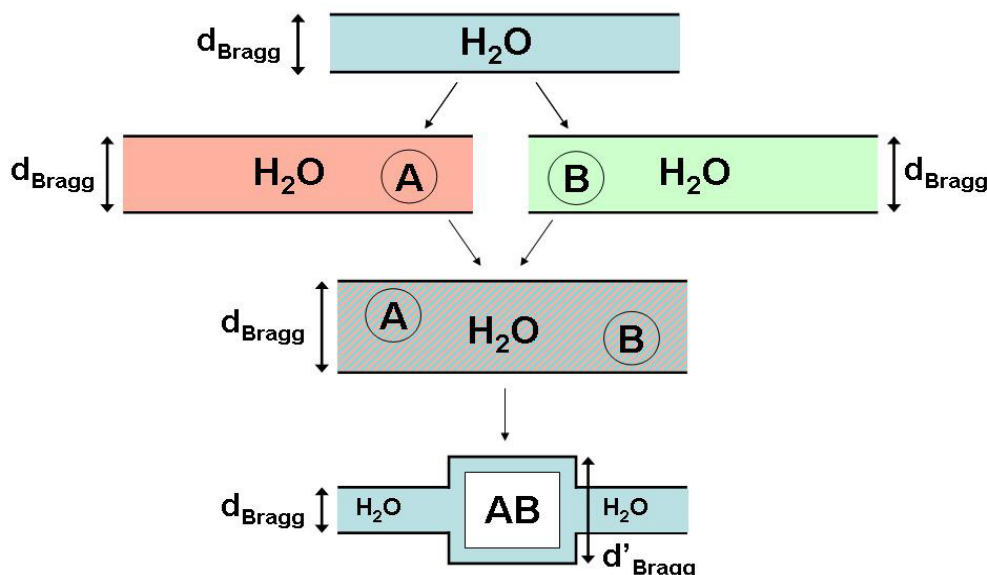


Figure IV.75 Évolution de d_{Bragg} pendant la synthèse. Lors de la solubilisation des réactifs A et B dans le domaine polaire, d_{Bragg} augmente. Le mélange des deux phases dopées déclenche la réaction ; le composé AB se forme. Le schéma suppose que la particule formée demeure dans le domaine polaire. La consommation des réactifs A et B engendre une diminution de d_{Bragg} . d'_{Bragg} n'est pas détectable par SAXS dû à la faible concentration en particules AB.

Synthèse H(2)

Dans les mêmes conditions de composition, le changement de lot de tensioactif conduit à des modifications dans le diagramme de phase, et parfois même à un mélange de phase. Sous certaines conditions, en complément de la phase hexagonale majoritaire, une phase cubique minoritaire, considérée comme une impureté, peut également être formée et mise en évidence dans les spectres SAXS. Ces derniers sont donnés dans la figure IV.76 (les pics non-attribués à la phase hexagonale sont signalés par des étoiles), les paramètres structuraux de la phase hexagonale inverse aux différentes étapes sont indiqués dans le tableau associé.

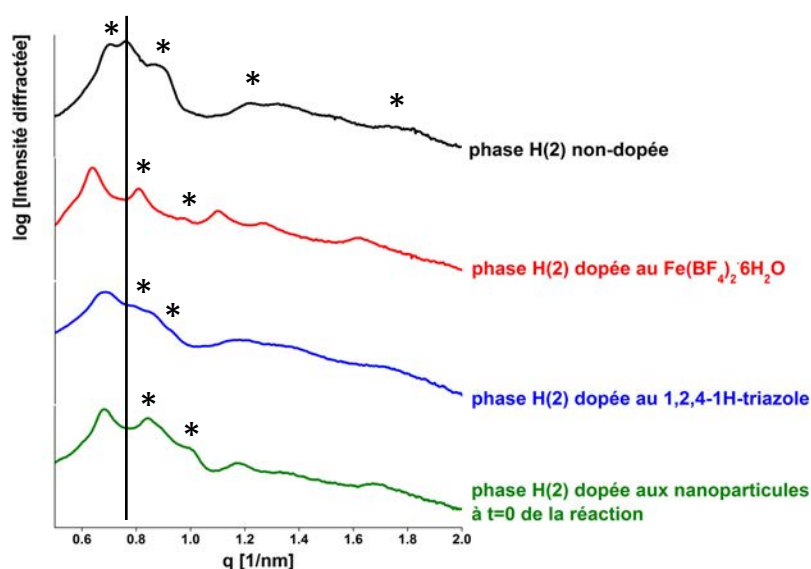


Figure IV.76 Spectres SAXS de la phase cristal liquide hexagonale inverse H(2) non-dopée, dopée aux réactifs sel de fer et triazole ainsi qu'à $t = 0$ de la réaction. La barre verticale correspond au pic d_{10} de la phase non-dopée. Le tableau indique les paramètres structuraux correspondants. Les pics étoilés sont étrangers à la phase hexagonale.

H(2) Phase	q_1 [1/nm]	d_{Bragg} [Å]	R [Å]	S [Å ²]	L_{BH} [Å]
non-dopée	0.762	82.57	37.8	40.7	9.8
dopée au sel de fer	0.639	98.33	45.3	34.7	11.5
dopée au triazole	0.686	91.59	42.2	37.2	10.7
dopée aux NP à $t = 0$	0.682	92.13	42.4	37.0	10.8

Les distances de répétition sont globalement plus faibles que dans le cas de la synthèse H(1). Cette différence est assez remarquable pour la phase non-dopée dont la différence est d'environ 15%. Trois effets peuvent être évoqués : (1) La formation de la phase cubique consomme une fraction des composants eau, décane et tensioactif qui ne participent donc pas à la formation de la phase hexagonale. Ce fait n'est pas pris en compte dans les calculs. (2) Dû au changement du lot de tensioactif, la composition chimique de celui-ci peut être un peu différente. (3) En ce qui concerne les phases dopées, il ne faut pas oublier le changement du taux de dopage de 1.3% (synthèse H(1)) à 2% pour cette synthèse. L'évolution des paramètres structuraux entre

les phases vides, dopées en réactif et en début de réaction suit la même tendance que pour la synthèse H(1) et confirme ainsi la reproductibilité du mécanisme de synthèse. Les interprétations des paramètres structuraux des différentes phases (non-dopée, dopée en réactif et à $t = 0$ de la réaction) exprimées pour la synthèse H(1) (cf. au-dessus) sont globalement valables pour cette synthèse H(2). Il est à noter qu'au début de cette deuxième synthèse, le spectre SAXS indique une diminution de la distance de Bragg comparé à la phase non-dopée, en accord avec le scénario de consommation de réactifs. La figure IV.77 montre la diminution de la distance de répétition au cours de la réaction suivie pendant six semaines.

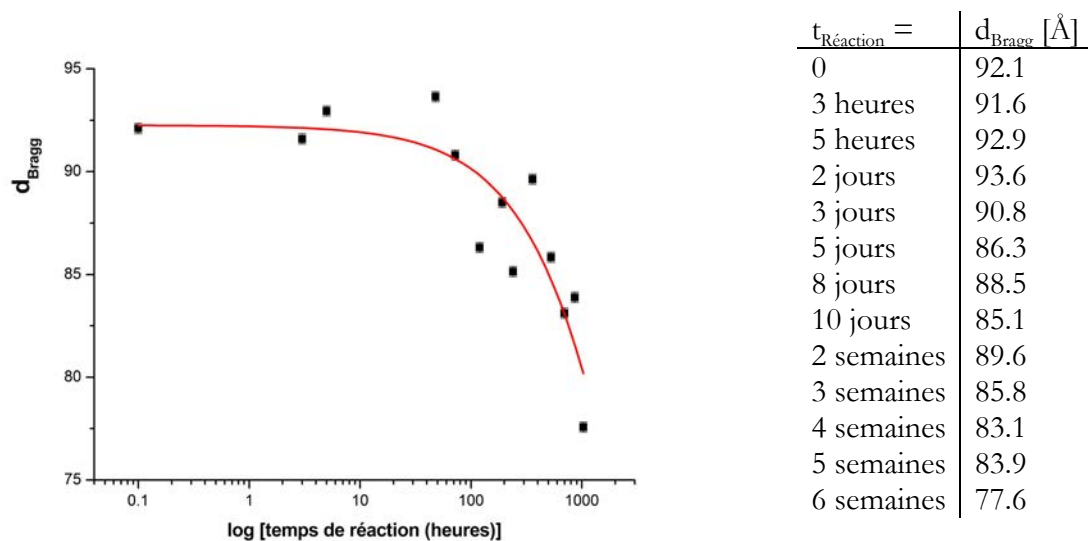


Figure IV.77 Évolution de la distance de Bragg pendant la réaction de la synthèse H(2). La ligne sert à guider l'œil.

Tout d'abord d_{Bragg} est constant pendant les deux premiers jours de réaction. À partir de 3 jours, la distance de répétition diminue pour atteindre la valeur de la phase non-dopée. Ceci caractérise, de façon analogue à l'interprétation du processus de cristallisation dans la synthèse H(1), la cristallisation du composé et par conséquent la consommation des réactifs. La distance de répétition mesurée après 6 semaines de réaction est même plus faible que la valeur de la phase non-dopée. Ceci peut avoir plusieurs raisons. (1) Altération de la phase cristal liquide due à la synthèse. (2) Les particules sont entourées d'eau ou de tensioactif et ces molécules n'interviennent plus dans la formation de la phase cristal liquide.

Synthèse L en phase lamellaire

La figure IV.78 montre les spectres SAXS correspondant aux différents échantillons de la phase lamellaire. Les positions des deux maxima de diffusion d_{10} et d_{20} pour chacune des phases se trouvent à un rapport exact de 2 entre eux, confirmant la formation d'une phase cristal liquide lamellaire. On remarque un léger épaulement à environ $q = 1.1 \text{ nm}^{-1}$ dans tous les spectres, indiquant une possible formation d'une deuxième phase lamellaire minoritaire. La raison de cette superposition n'est pas connue.

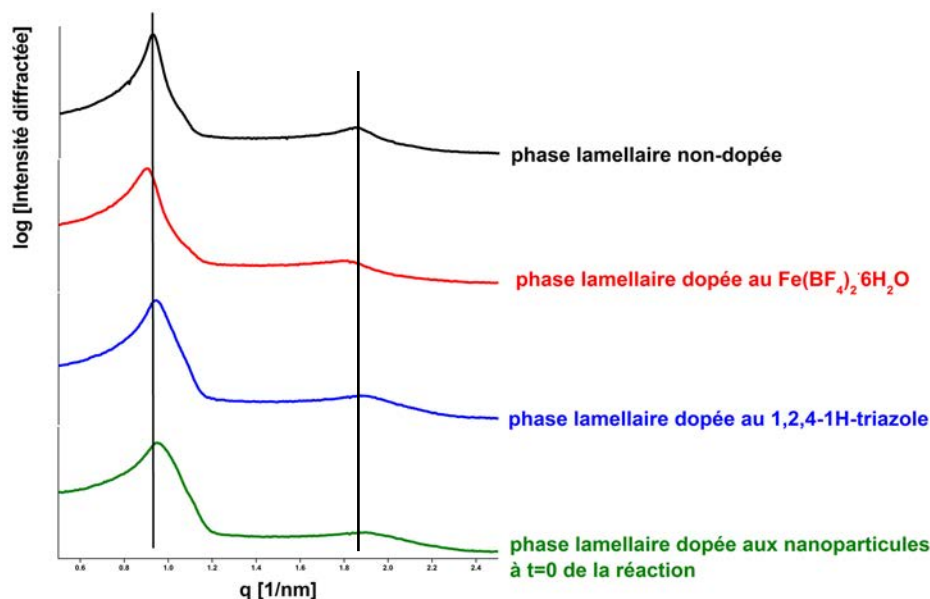


Figure IV.78 Spectres SAXS de la phase non-dopée, dopée aux réactifs sel de fer et triazole et à $t = 0$ de la réaction. En bas : Tableau des caractéristiques structurales.

L Phase	q_1 [1/nm]	q_2 [1/nm]	d_{Bragg} [Å]	d_{pol} [Å]	d_{apol} [Å]	L_{BH} [Å]	S [Å ²]
non-dopée	0.92	1.85	68.6	47.1	21.2	10.6	22.5
dopée au sel de fer	0.90	1.80	69.8	48.4	21.5	10.7	22.4
dopée au triazole	0.94	1.88	66.7	46.2	20.5	10.3	23.5
dopée aux NP à $t = 0$	0.95	1.90	66.0	45.8	20.3	10.2	23.7

La distance de répétition de la phase non-dopée est de 68.6 Å. Cette distance correspond à la somme des épaisseurs des couches hydrophiles $d_{\text{pol}} = 47.1$ Å et hydrophobes $d_{\text{apol}} = 21.2$ Å. La surface par tête polaire de 22.5 Å² est plus faible que dans le cas de la phase hexagonale, ce qui est en accord avec la géométrie des deux phases caractérisées. L'épaisseur hydrophobe L_{BH} indique que les chaînes alkyles sont en conformation repliée comme dans le cas de la phase hexagonale.

Lors du dopage au sel de fer, l'épaisseur hydrophile augmente légèrement et passe à 48.4 Å, conformément à la solubilisation des ions dans la phase aqueuse. L'épaisseur hydrophobe ainsi que la surface par tête polaire ne sont pas affectées. L'incorporation du triazole fait diminuer la distance de répétition, mais augmente la surface par tête polaire. Il est possible que les molécules de triazole s'hydratent et se placent entre les molécules de tensioactif, ce qui conduit à une diminution de l'épaisseur de la couche hydrophile et à une augmentation de la surface par tête polaire. Cette tendance se confirme en début de réaction.

La figure IV.79 et le tableau associé montrent les spectres SAXS en début de réaction ainsi que les distances de répétition correspondantes. Lors des premières 48h de réaction, la distance de répétition augmente pour atteindre celle de la phase non-dopée. Ceci indiquerait, en accord avec les interprétations faites pour la phase hexagonale qu'il y a consommation des

réactifs. L'encart montre l'évolution des distances de répétition à des temps plus longs. Comme dans le cas des synthèses H(1) et H(2), nous notons une diminution des distances de répétition à des temps plus longs (encart figure IV.79).

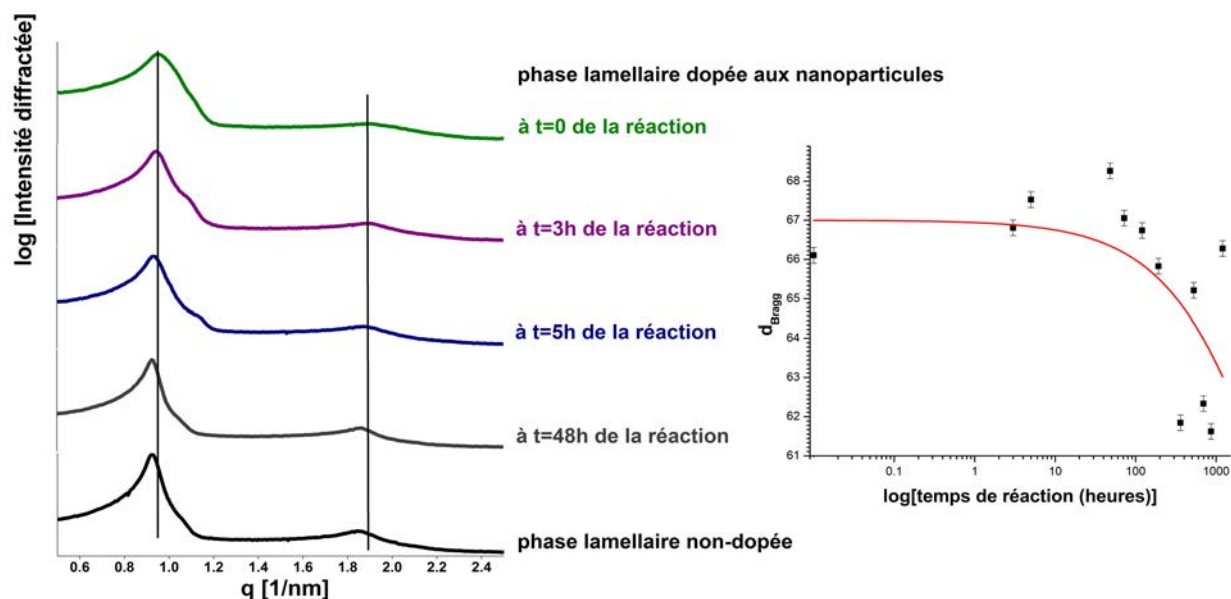


Figure IV.79 Évolution de la phase lamellaire dopée en nanoparticules à différents temps de réaction. Encart : évolution de la distance de répétition dans la phase dopée aux nanoparticules. La ligne sert à guider l'œil.

L	q_1	q_2	d_{Bragg}
Phase dopée aux NP	[1/nm]	[1/nm]	[Å]
à $t = 0$	0.95	1.90	66.0
à $t = 3\text{h}$	0.94	1.90	66.5
à $t = 5\text{h}$	0.93	1.87	67.4
à $t = 48\text{h}$	0.92	1.84	67.9
non-dopée	0.92	1.85	68.6

IV.5.4. Caractérisation de l'avancement de la cristallisation et de la croissance

Nous avons vu que les matrices cristaux liquides présentent des caractéristiques structurales qui évoluent dans le temps après initiation de la réaction. Dans les paragraphes qui suivent, nous caractérisons les propriétés physico-chimiques des particules, ainsi que leur évolution dans le temps.

IV.5.4.1. Spectroscopie UV-visible Synthèse H(1)

Le processus de cristallisation en phase hexagonale H(1) est caractérisé par spectrophotométrie in-situ en fonction du temps. Pour cela, une petite quantité de l'échantillon mère est déposée entre deux feuilles de plastique sur une épaisseur de 1mm, et mesurée en mode transmission. La mesure est effectuée de manière répétitive sur le même échantillon pendant 24 heures. Les spectres sont montrés dans la figure IV.80.

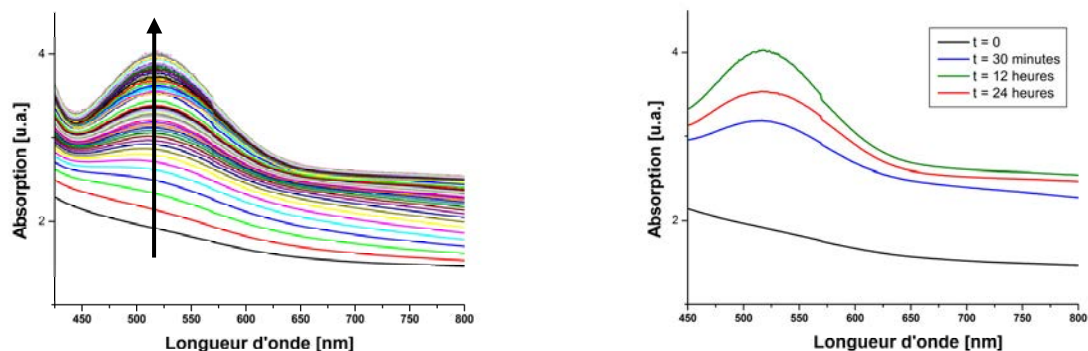


Figure IV.80 Spectres UV-visible des particules de $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ en phase hexagonale inverse en fonction du temps. À gauche, tous les spectres sont superposés, à droite, quatre spectres représentatifs sont montrés.

Le spectre à $t = 0$ ne présente aucune bande d'absorption sur la gamme 450-800 nm. Nous notons l'apparition en fonction du temps d'une bande d'absorption centrée à 520nm, caractéristique du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)]$ dans l'état BS (transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$). Le maximum d'absorbance est atteint au bout d'environ douze heures, puis diminue légèrement. Cette bande d'absorption peut être reliée au nombre de sites de transition à l'état BS, et représente donc l'état d'avancement de la formation des complexes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$. On peut donc conclure que la formation de ces entités de base est terminée au bout de 12 heures. Au delà, des processus de croissance et réorganisation structurale des particules ont principalement lieu, comme on a pu le constater en microscopie électronique à balayage (voir ci-dessous). On ne note pas de déplacement sensible du maximum d'absorption à 520nm en fonction du temps. L'augmentation de l'absorbance en dehors de la bande à 520nm est causée par des phénomènes de diffusion, qui caractérisent en quelque sorte la taille des particules ainsi que leur éventuelle agglomération. En parallèle à l'évolution du maximum d'absorption à 520nm, cette diffusion augmente de façon continue pendant les douze premières heures, comme en atteste la figure IV.81.

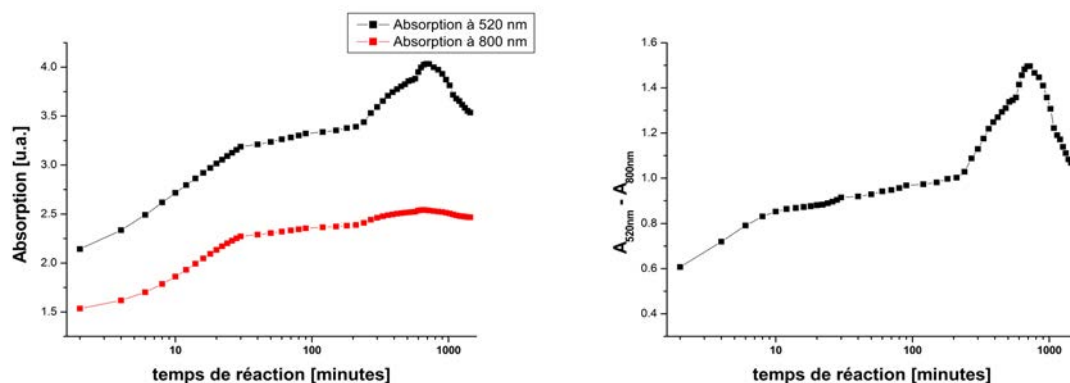


Figure IV.81

À gauche : Valeurs d'absorption à 520nm (bande d'absorption d – d) et de diffusion à 800nm.
 À droite : Différence des valeurs d'absorption entre 520 et 800nm.

Comme il est aussi visible dans la comparaison des spectres à 12 heures et à 24 heures, l'absorption à 520nm ainsi que la diffusion à 800 nm baissent après 12 heures. Il s'agit très certainement d'un artefact de mesure. L'échantillon peut, dû à sa viscosité et son poids, s'être affaissé dans le porte-échantillon et donc les particules peuvent avoir sédimentées au fond du porte échantillon. Ceci peut changer la concentration locale en particules. Nous considérons ainsi les spectres d'absorption UV-visible comme quantitativement fiable jusqu'à environ 12 heures.

La synthèse H(2) n'a quant à elle pas fait l'objet de mesures de spectroscopie UV-visible en fonction du temps.

Synthèse L

De façon similaire à la première synthèse en milieu cristal liquide hexagonal, la cristallisation en phase lamellaire est caractérisée par spectrophotométrie. Une petite quantité de l'échantillon mère est mesurée cette fois ci en mode réflexion. La mesure est effectuée sur le même échantillon pendant une semaine (~200h). Pour les mesures au-delà d'une semaine (et ce jusqu'à 50 jours), l'échantillon est à chaque fois prélevé de la phase mère avant mesure. Les spectres enregistrés pour des temps de réaction supérieurs à 15 heures ne sont probablement pas quantitativement fiables, étant donné la difficulté à conserver un échantillon en phase cristal liquide sans sédimentation des particules dans le porte échantillon (comme discuté ci-dessus); les spectres au-delà de 15 heures sont ainsi interprétés à un niveau qualitatif. La figure IV.82 montre l'évolution du spectre d'absorption.

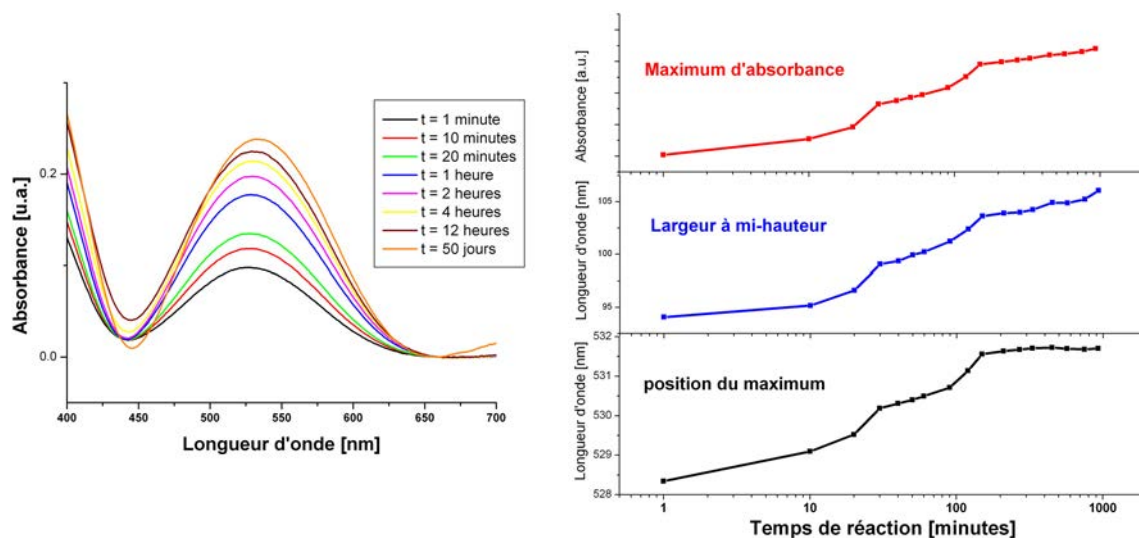


Figure IV.82

A gauche : Spectres UV-visible des particules de $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ en phase lamellaire en fonction du temps.
A droite : Résultats d'un ajustement gaussien de la bande d'absorption à 520nm.

Tout comme la phase hexagonale, on observe l'apparition très rapide d'une bande d'absorption centrée à 530 nm, caractéristique de la bande de transition $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans l'état BS. Le maximum d'absorption est légèrement décalé (de 10 nm)

par rapport à sa position pour la phase hexagonale, ce qui résulte très certainement de la différence de méthode de mesure (mode transmission et réflexion). Contrairement à la mesure de la phase hexagonale, le maximum d'absorption à 530nm est observé dès le début de la réaction dans la phase lamellaire, ce qui montre que la phase lamellaire facilite la diffusion des réactifs par rapport à la phase hexagonale ; néanmoins, un petit décalage en temps entre le début de la réaction et le début de la mesure ne peut pas être évité.

Un ajustement gaussien du pic d'absorption entre 470 et 590 nm permet de suivre quantitativement l'évolution du maximum d'absorption (figure IV.82 droite). Nous constatons une augmentation progressive et lente du maximum d'absorbance, relatif à une progressive augmentation du rendement de la réaction. En parallèle, nous notons un léger déplacement du maximum d'environ 3nm. La largeur à mi-hauteur varie également légèrement (5 nm d'augmentation en 12 heures de réaction).

IV.5.4.2. Évolution de la morphologie des particules au cours de la réaction Synthèse H(1)

Cette première synthèse dans une phase hexagonale a d'abord été conçue comme un test de faisabilité d'une telle méthode de cristallisation. A différents moments de la réaction, une petite quantité de la phase cristal liquide dopée aux nanoparticules a été prélevée, les particules ont été extraites afin de déterminer leur taille et morphologie au microscope électronique à balayage (Figure IV.83). Nous constatons un changement important de morphologie aux temps longs.

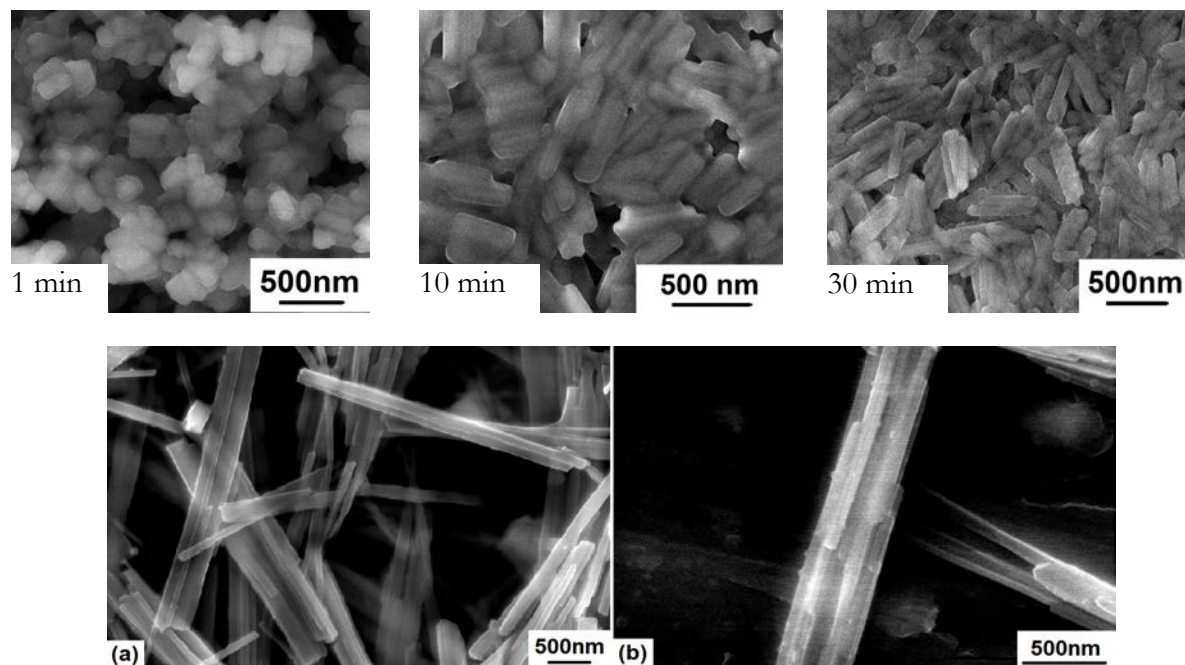


Figure IV.83 Particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ issues de la synthèse H(1).

En haut, de gauche à droite : temps de réaction 1, 10 et 30 minutes.

En bas, figures (a) et (b) : bâtonnets formés après deux mois

La microscopie électronique montre qu'après une minute de réaction, des objets approximativement sphériques d'un diamètre d'environ 150nm se sont formés. Pendant l'avancement de la réaction, les cristallites évoluent vers des particules en forme de baguettes fines et allongées:

- A 10 minutes, la morphologie a changé, les particules ont doublé en longueur. La taille s'élève maintenant à environ 300 nm de longueur et 150 nm de largeur.
- A 30 minutes, les cristallites ont gagné en longueur et se sont affinés. Les dimensions moyennes observées sont d'environ 400 nm de longueur et 100 nm de largeur.
- Après deux mois, nous extrayons de nouveau une petite quantité de la phase mère et nous observons exclusivement des baguettes très fines, mais hétérogènes en taille. Leur forme rectangulaire est définie nettement et les plus longues particules montrent une longueur de plusieurs micromètres. Les largeurs varient entre 100 et 400 nm. On observe parfois une auto-organisation des bâtonnets pour former des structures très allongées (Figure IV.83 en bas à droite).

Ce changement de morphologie nous a encouragé à entreprendre d'autres synthèses en milieu cristal liquide, dans des phases hexagonales ainsi que lamellaires, ainsi que des études plus systématiques.

Synthèses H(2) et L

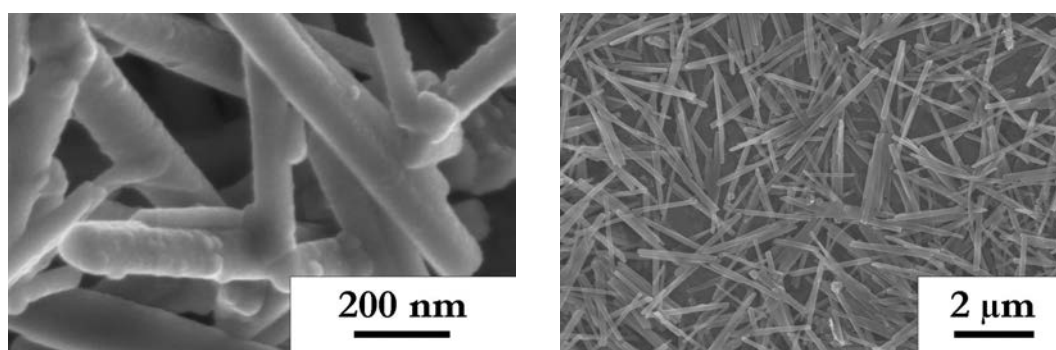


Figure IV.84 Particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ issues de la synthèse L.

À gauche: temps de réaction 1 heure.

À droite : temps de réaction 4 semaines

En cohérence avec la première synthèse en milieu hexagonal, des particules en forme de baguettes sont obtenues lors des synthèses H(2) et L. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre, et à ce qui a été montré pour des systèmes moléculaires inorganiques (p. ex. [IV.10,46,47]), le milieu lamellaire ne favorise pas une morphologie plaquette pour les particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ comme on peut le voir sur la figure IV.84 aux temps courts et aux temps longs. La longueur des particules ne peut pas être évaluée sans ambiguïté car l'agglomération empêche de trouver des cristallites monodisperses sur toute la longueur. La tendance globale de la première synthèse est néanmoins confirmée. Les particules s'allongent et s'affinent pendant la réaction. La figure IV.85 montre trois clichés exemplaires de la phase hexagonale inverse et

lamellaire respectivement, ainsi que la distribution en largeur des particules pour chaque échantillon prélevé.

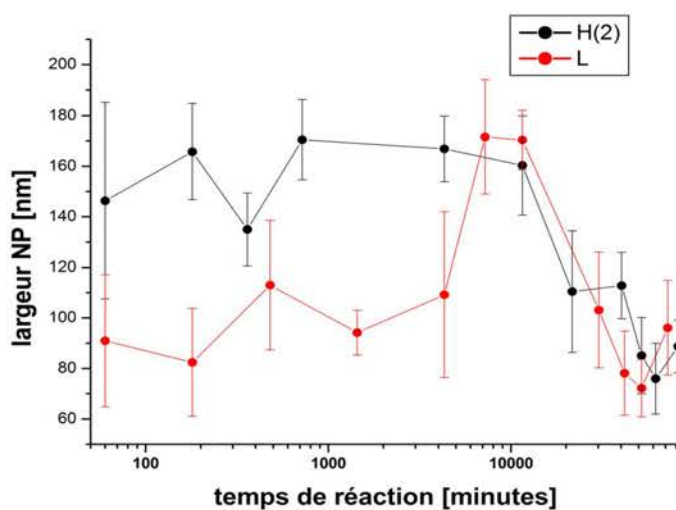
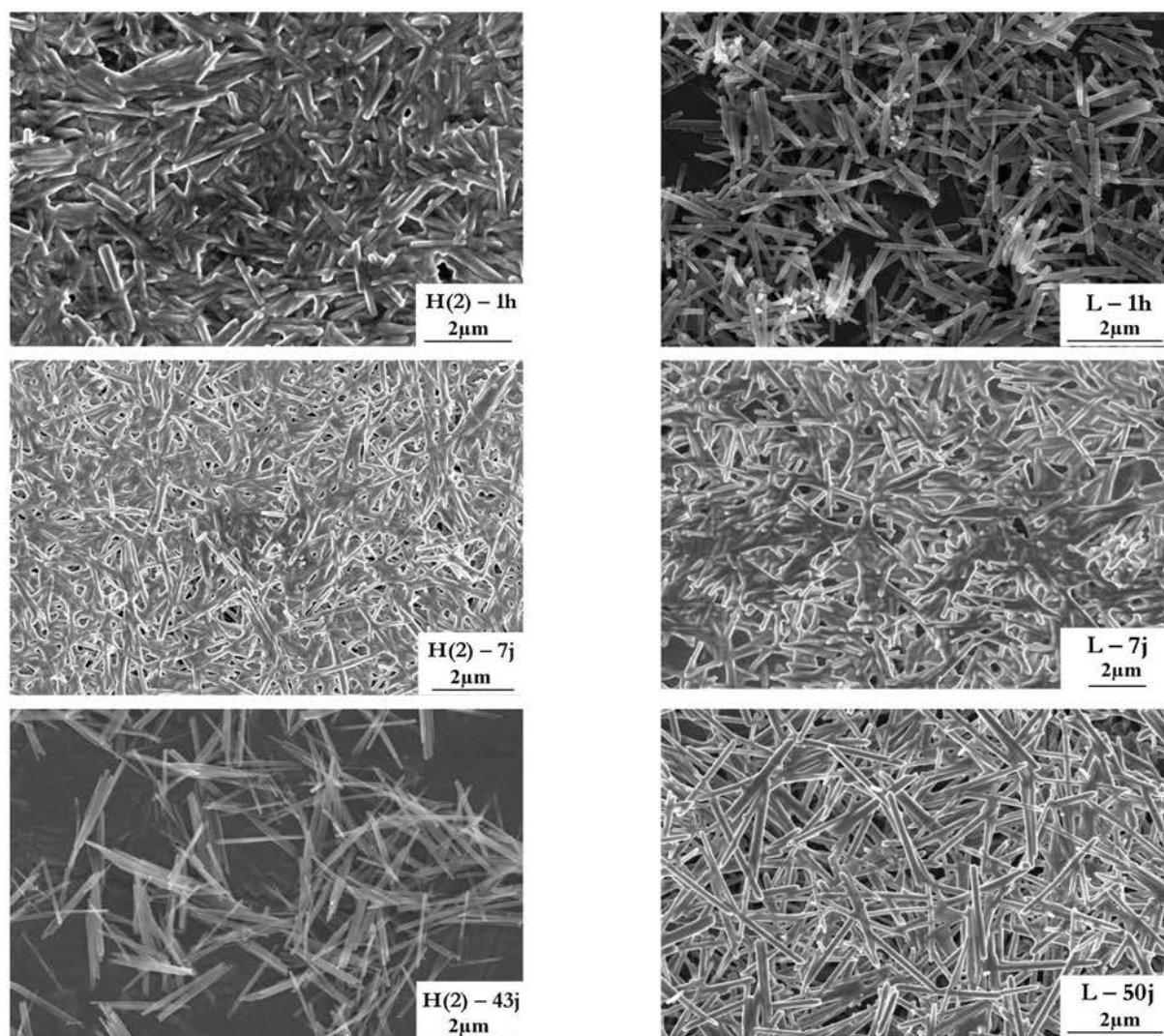


Figure IV.85

Trois clichés exemplaires pour chacune des phases lamellaire et hexagonale montrent la tendance de croissance des particules. Des distributions en taille sont déterminées pour chaque prélèvement de la solution cristal liquide sur une centaine de particules (en bas).

À l'exception de l'échantillon H(2) – 43j, tous les clichés montrés sont obtenus sans passage des particules au four à 190°C. On remarque tout d'abord l'aspect différent des clichés. Quelques clichés (L – 1h, H(2) – 43j) sont très « propres », pendant que les quatre clichés H(2)-1h,7j et L7j,50j présentent une pollution en surface ce qui peut légèrement fausser l'estimation de la largeur des bâtonnets.

Contrairement à nos attentes, les particules formées en début de réaction en phase hexagonales sont plus larges que celles synthétisées en milieu lamellaire. À une semaine de temps de réaction (env. 11500 minutes), les largeurs sont très similaires dans la gamme de l'erreur, et évoluent de la même façon jusqu'à l'arrêt de la réaction à 6 semaines (synthèse H(2)) et 8 semaines (synthèse L).

La largeur des particules issues de la phase hexagonale diminue globalement au cours du temps de réaction, pendant que la courbe obtenue par les distributions en largeur des particules synthétisées en phase lamellaire présente un saut entre 5 et 8 jours : les particules doublent en largeur d'environ 90 à 180 nm avant de s'affiner, présentant de nouveau une largeur d'environ 90 nm. Cette déviation est trop importante pour être due à une fausse estimation à cause de la pollution en surface. Il serait intéressant d'étudier encore plus systématiquement ce comportement en minimisant les perturbations extérieures (changement de température, contact avec l'air) de l'échantillon mère. Ceci démontre avant tout que les particules formées ne sont pas totalement figées, mais toujours susceptibles d'évoluer en fonction des conditions extérieures.

Le scénario global de la croissance en milieu cristal liquide se compose donc d'une étape de nucléation rapide des germes cristallins, suivi d'un processus aux temps longs de croissance et réorganisation des molécules afin de former des baguettes longues et fines.

IV.5.4.3. Avancement de la cristallisation caractérisé par DRX

L'évolution de la structure caractérise l'avancement de la réaction. À travers une étude systématique des particules extraites des phases cristal liquide, nous cherchons à confirmer ou infirmer l'hypothèse d'une éventuelle évolution de la microstructure cristalline en fonction du temps de réaction.

Synthèse H(1)

La figure IV.85 compare les quatre spectres de diffraction correspondant aux particules dont les clichés MEB étaient montrés en figure IV.82.

Outre les pics très fins correspondant au porte-échantillon silicium, les pics de diffraction appartiennent à 2 catégories : une première série de pics assez larges présents sur tous les spectres correspondent à la phase Ia. La phase cristalline du matériau massif et des nanoparticules synthétisés en milieu micellaire (phase Ia) est ainsi préservée. Une deuxième série de pics plus fins et dont l'intensité varie d'un échantillon à l'autre sont également présents, cette série de pic est attribué à une impureté.

La partie basse de la figure IV.86 montre plus spécifiquement les pics de diffraction à très bas angles ($2\theta < 28^\circ$). La résolution du spectre est nettement diminuée pour l'échantillon extrait de la phase cristal liquide au bout de deux mois. Un agrandissement de la zone du troisième massif montre par ailleurs une légère perte en pouvoir diffractant. Il y a donc évolution soit de la taille de domaine cohérent, soit de la microstructure.

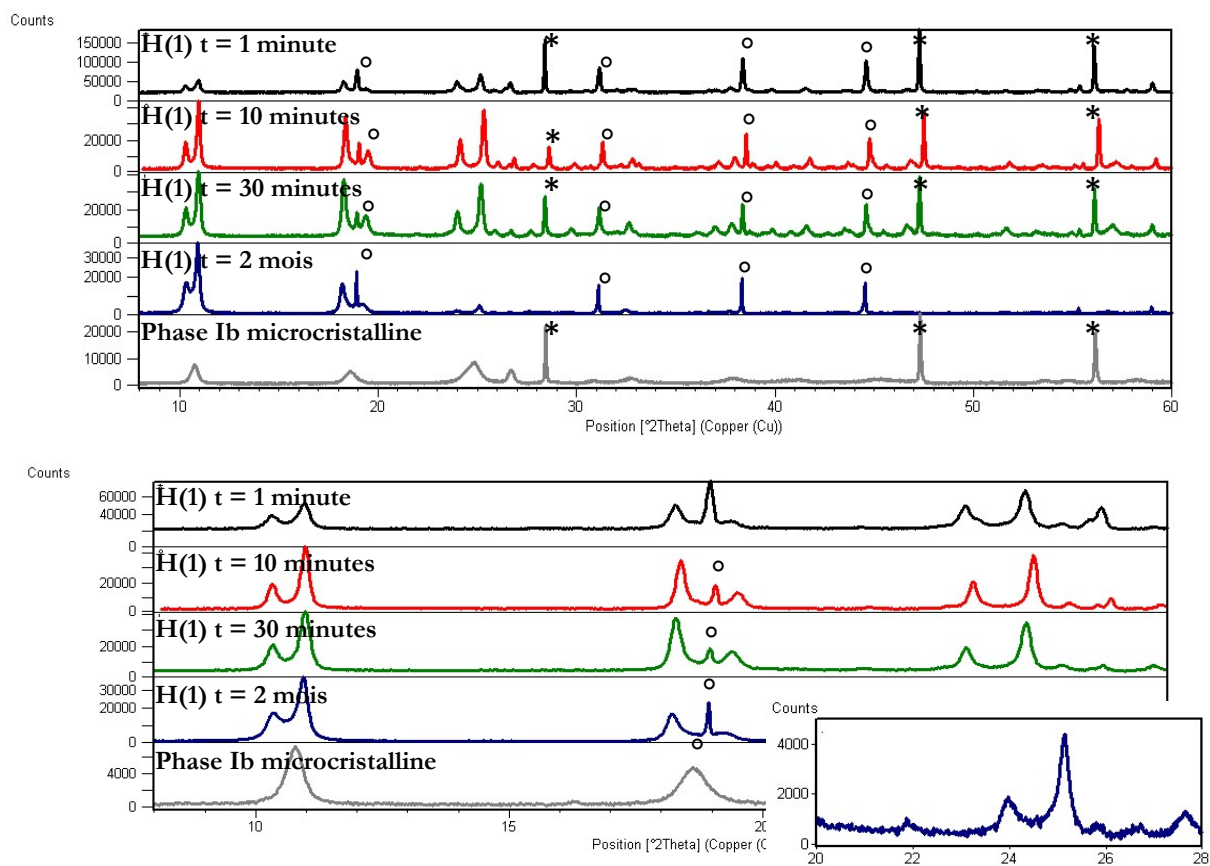


Figure IV.86 Spectres de diffraction des rayons X sur poudre. Les nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ sont extraites de la phase cristal liquide hexagonale inverse H(1). L'encart montre un agrandissement de la zone $20^\circ < 2\theta < 28^\circ$ du spectre de l'échantillon à $t = 2$ mois. Les pics signalés par une étoile proviennent du porte échantillon (Si), les pics signalés par un cercle sont attribués à une impureté.

En accord (1) avec la taille des particules, et (2) en comparaison avec la qualité des spectres de diffraction des rayons X sur poudre des particules issues des micelles, on peut suggérer que le domaine cristallin cohérent se forme dès la nucléation. Pour les trois premiers pics, un ajustement de profil satisfaisant a pu être obtenu sous condition d'un mélange de phases Ia,b. Le tableau IV.14 compare la largeur à mi-hauteur des ces trois premiers pics aux largeurs à mi-hauteur obtenues pour des particules obtenues par précipitation ou par synthèse en milieu micellaire inverse, ainsi que la taille des domaines cohérents dans les différents produits synthétisés. Il montre que les pics de diffraction à bas angle des nanoparticules synthétisées en milieu cristal liquide sont globalement plus fins. Une tendance d'affinement du profil des pics au

cours de la réaction n'est toutefois pas observée. L'ajustement de profil des pics de diffraction n'est satisfaisant que si l'impureté provenant de la phase Ib est prise en compte.

Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cps*°2Th.]	Height [cps]	Integral width [°2th]	Integral width [rad]	pos [rad]	domain L [nm]	size
H(1) 1 min								
10.34	0.28	3.48	10.77	0.32	0.01	0.09	27.43	
10.99	0.19	3.43	20.61	0.17	0.00	0.10	53.28	
18.30	0.23	4.96	18.67	0.27	0.00	0.16	33.65	
							moyenne	38.12
H(1) 10 min								
10.34	0.19	2.39	10.91	0.22	0.00	0.09	40.46	
10.99	0.17	5.58	28.35	0.20	0.00	0.10	45.05	
18.40	0.20	5.32	21.44	0.25	0.00	0.16	36.04	
							moyenne	40.52
H(1) 30 min								
10.35	0.26	3.23	10.35	0.31	0.01	0.09	28.40	
10.99	0.21	6.03	26.79	0.23	0.00	0.10	39.40	
18.30	0.22	5.84	22.60	0.26	0.00	0.16	34.60	
							moyenne	34.13
H(1) 2 mois								
10.34	0.25	3.24	14.42	0.22	0.00	0.09	39.45	
10.95	0.19	6.56	33.05	0.20	0.00	0.10	44.68	
18.23	0.28	4.40	14.81	0.30	0.01	0.16	30.09	
							moyenne	38.07

Les largeurs intégrales indiquent une taille de domaine cohérent de l'ordre de 35 à 40 nm (en utilisant la relation de Scherrer pour ce calcul), c'est-à-dire bien inférieure à la taille des particules observée en microscopie électronique à balayage, mais légèrement supérieure aux tailles des domaines des particules obtenues par précipitation ou synthèse en milieu micellaire (tableau IV.14).

FWHM °2θ	10.5°	11.0°	18.3°	Taille moyenne de domaine [nm]
Préc. échantillon 1	0.26	0.25	0.39	32
0R4W10	0.24	0.17	0.23	39
1R4WE10	0.24	0.23	0.27	31
1R9WE3	0.44	0.36	0.37	23
NP H(1) 1 minute	0.28	0.19	0.23	38
NP H(1) 10 minutes	0.18	0.17	0.20	41
NP H(1) 30 minutes	0.26	0.21	0.22	34
NP H(1) 2 mois	0.25	0.19	0.28	38

Tableau IV.14 Largeurs à mi-hauteur et tailles moyennées de domaine cohérent à partir des profils ajustés des trois premiers pics.

Comme il était visible sur les clichés de microscopie électronique, les particules extraites à un temps de réaction d'une minute présentent une morphologie sphérique et un diamètre d'environ 150nm. Cette taille est largement supérieure à la limite d'une particule monodomaine,

les particules sont multidomaines. La qualité des spectres de diffraction des rayons X confirme que le domaine cristallin cohérent se forme dès la nucléation.

La phase cristalline Ia est maintenue pour toutes les poudres caractérisées, certaines variations dans la position des pics de diffraction sont toutefois décelables sur la figure IV.86. Il est difficile d'attribuer ces déplacements soit à des différences d'épaisseur d'échantillon, soit à de réels changements structuraux dans le matériau, tel que microstructure ou variation des paramètres de maille. De façon qualitative, on peut suggérer que la croissance des particules mène à des processus de réorganisation qui décalent légèrement la position des pics de diffraction sans changer totalement la phase cristalline. Une analyse des profils des pics ne procure pas d'information supplémentaire.

Cette idée est à mettre en relation avec des variations d'intensités relatives de certains pics lors de la croissance des particules. Prenons l'exemple du premier doublet de pics de diffraction à environ 10.5 Å et 11 Å. Le rapport des deux intensités diffractées évolue de façon continue, le premier pic perd en intensité tandis que le pic à 11 Å en gagne. La figure IV.87 analyse plus en détail ce premier doublet, qui est remis à l'échelle par rapport à l'intensité du premier pic de diffraction.

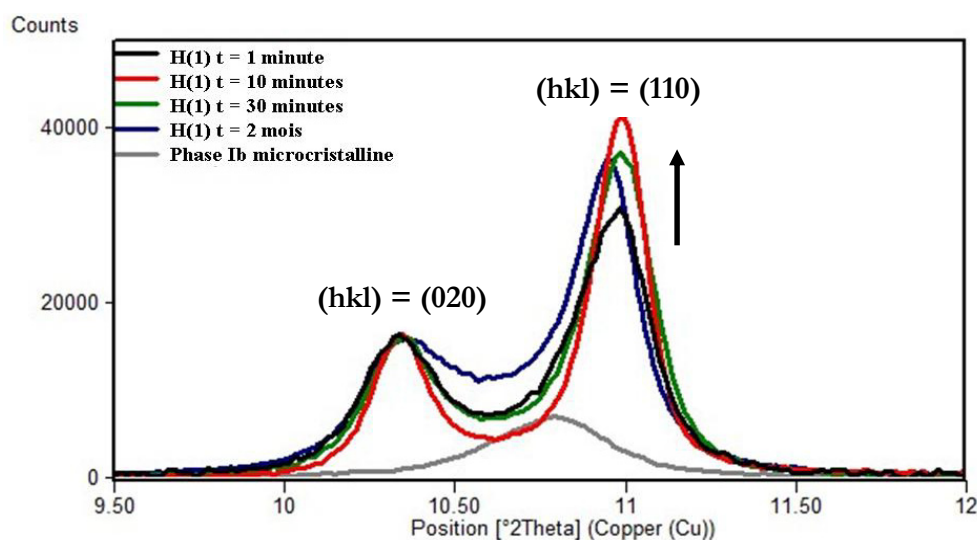


Figure IV.87 Premier doublet de pics et zone correspondante de la phase Ib du matériau massif de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ obtenu par précipitation. Les spectres sont mis à l'échelle à travers le pic (020). L'augmentation en intensité du pic (110) est signalée par la flèche.

Rappelons ici les résultats des synthèses en milieu micellaire : des petites particules sphériques donnaient suite à des spectres de diffraction dans lesquels les intensités diffractées étaient proches. Plus que l'anisotropie morphologique des particules est marquée, plus les intensités diffractées relatives diffèrent.

Plusieurs arguments sont à prendre en compte pour analyser cette région du spectre.

- Le rapport entre les intensités des pics à 10.5° et 11° évolue en fonction du temps et donc de la morphologie des particules. L'intensité du deuxième pic augmente lors de la transformation de particules sphériques vers des particules très allongées.
- Une augmentation de l'intensité dans la région entre les deux pics est observée au cours de la réaction. Cette zone correspond à un pic de diffraction attribuable à la phase Ib. Il est ainsi possible que lors de l'avancement de la réaction, deux polymorphes correspondants aux phases Ia et Ib se forment simultanément.

Nous avons également noté sur tous les diagrammes de diffraction la présence de pics assez fins qui peuvent être indexés à partir d'une maille cubique ($a = b = c = 8.13\text{\AA}$). Ceci correspond à une impureté additionnelle lors de la synthèse, cette impureté est soluble à l'eau et peut être éliminée par lavage des échantillons comme illustré sur la figure IV.88.

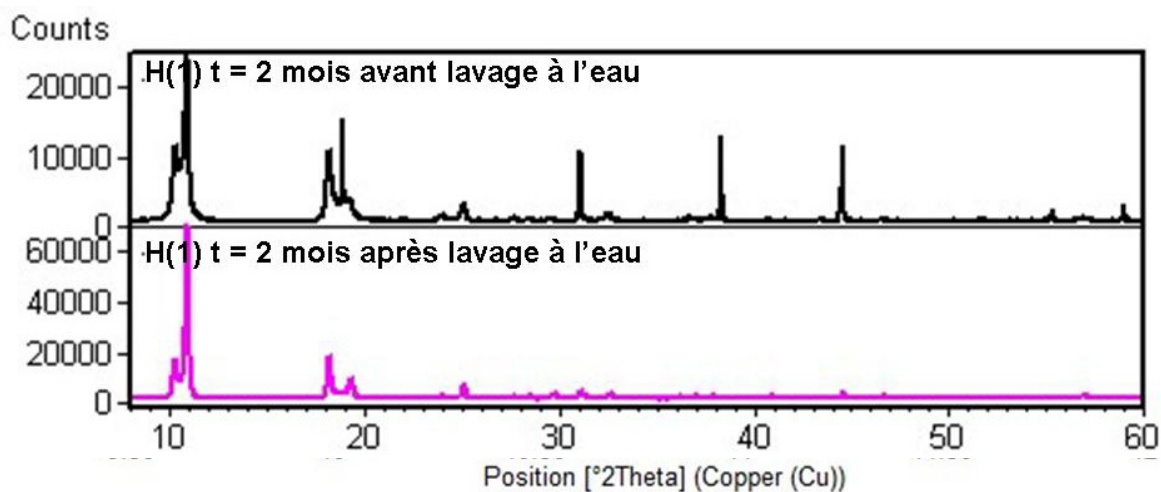


Figure IV.88

Comparaison du spectre de diffraction de H(1) $t = 2$ mois avant et après lavage à l'eau.

Le lavage à l'eau induit en parallèle une modification du spectre de diffraction attribué à la phase nanoparticule Ia (cf. pics à 11° et 18°). Pour préserver le caractère initial de chaque échantillon, les particules ne seront donc pas lavées.

Synthèses H(2) et L

Les particules extraites des phases cristal liquide H(2) et L à différents moments de la synthèse sont caractérisées par la diffraction des rayons X (Figure IV.89). L'évolution à grand angle en fonction du temps est très importante. La synthèse donne lieu à des particules de la phase Ia, avec également des impuretés comme discuté ci-dessus.

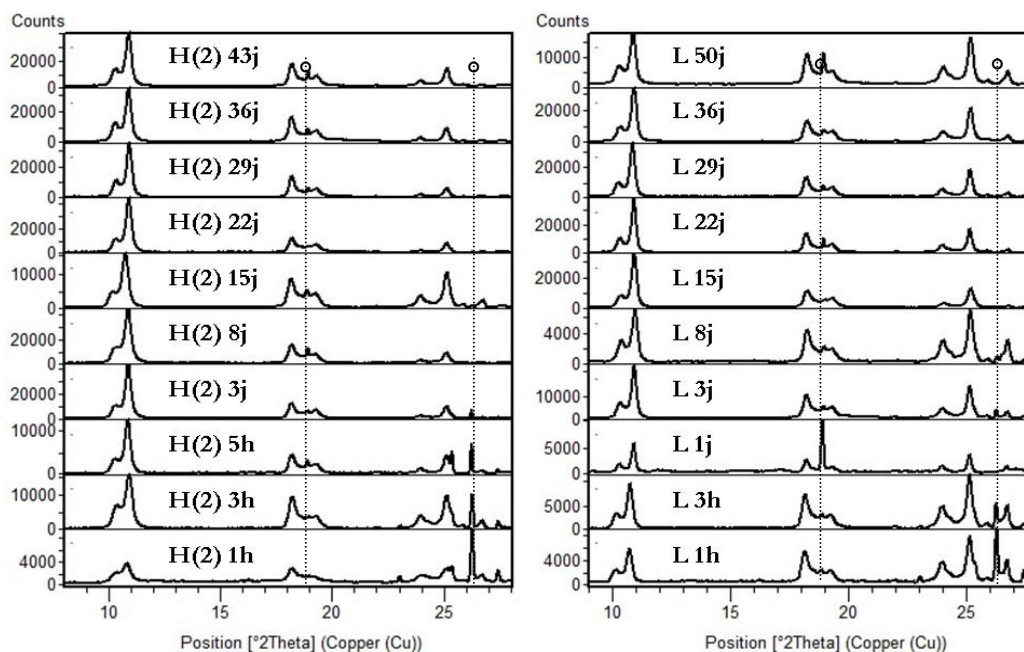


Figure IV.89 Évolution temporelle des spectres de diffraction des rayons X sur poudre. À gauche : échantillons issues de la synthèse H(2), à droite ceux issues de la synthèse L_α. Les pics de diffraction originares de l'impureté sont signalés par un cercle.

Une analyse quantitative des intensités et positions relatives des pics de diffraction des synthèses H(2) et L, ainsi que de leurs largeurs, ne procure pas de résultats systématiques. Les tableaux IV.15 et IV.16 résument les largeurs à mi-hauteur des deux premiers pics pour tous les spectres de la synthèse H(2). Un troisième pic à $2\theta = 10.5^\circ$ est inséré dans le premier doublet de pics à 10° - 11° afin de prendre en compte une éventuelle pollution avec la phase Ib (cf. IV.4). Les largeurs à mi-hauteur sont plus élevées que celles rapportées pour la synthèse H(1), ce qui correspond à des tailles de domaine cohérent de l'ordre de 30 nm en fin de réaction, c'est-à-dire plus petit que pour la phase Ia. Sous un aspect qualitatif, il est surprenant d'observer l'évolution parallèle de taille apparente de nanoparticules et la taille du domaine cohérent (Figure IV.90).

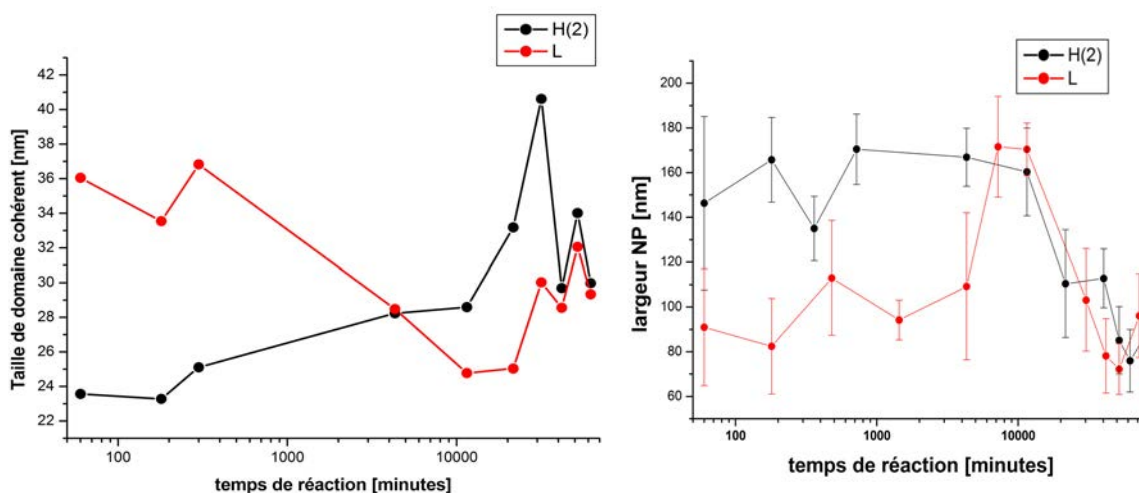


Figure IV.90 Taille de domaine cohérent des particules extraites à différents moments des synthèses H(2) et L obtenu par analyse Scherrer comparée à la taille apparente (MEB).

La comparaison laisse conclure que les deux grandeurs sont inversement proportionnelles. Le choix de la phase cristal liquide ne s'avère, aux temps longs, pas contraignant pour la croissance des nanocristallites. En comparant les spectres enregistrés de diffraction des rayons X sur poudre au cours du temps, on remarque que :

1. Les particules extraites après une heure de réaction en phase hexagonale présentent des pics systématiquement moins bien définis que ceux de la synthèse L, signe d'une croissance cristalline ralentie déjà constatée à partir des mesures en spectroscopie UV-visible (paragraphe IV.5.5.1) et les clichés de microscopie électronique.
2. Les intensités des pics à grands angles ($2\theta > 23^\circ$) diminuent avec le temps

Deux arguments peuvent être invoqués :

- a. Pendant l'avancement de la synthèse, la qualité cristalline se dégrade. En conséquence, la résolution du spectre de diffraction diminue avec l'augmentation de l'angle de diffraction. L'analyse de Scherrer contredit cette possibilité.
- b. Une pollution avec la phase Ib ou une transformation de la phase Ia en Ib a lieu, ce qui dégrade la résolution et/ou le pouvoir diffractant des échantillons.

Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cps*°2Th.]	Height [cps]	Integral width	Integral [rad]	width pos [rad]	domain size L [rad]
H43j							
10.2817	0.3269	3.02	8.77	0.34	0.01	0.09	25.74
10.9006	0.2764	8.82	26.53	0.33	0.01	0.10	26.67
18.1749	0.2554	2.94	11.36	0.26	0.00	0.16	34.54
						moyenne 3 premiers pics	28.98
H36j							
10.2582	0.2912	1.69	7.71	0.22	0.00	0.09	40.43
10.8982	0.2422	4.69	17.31	0.27	0.00	0.10	32.73
18.1733	0.2568	3.39	10.95	0.31	0.01	0.16	28.87
						moyenne 3 premiers pics	34.01
H 29j							
10.3087	0.3063	2.17	7.03	0.31	0.01	0.09	28.71
10.929	0.263	6.94	21.82	0.32	0.01	0.10	27.88
18.1799	0.2383	2.77	10.07	0.28	0.00	0.16	32.50
						moyenne 3 premiers pics	29.70
H 22j							
10.2699	0.2702	1.19	6.18	0.19	0.00	0.09	46.03
10.91	0.2509	6.15	24.12	0.25	0.00	0.10	34.78
18.1696	0.2057	1.89	8.68	0.22	0.00	0.16	41.05
						moyenne 3 premiers pics	40.62
H 15j							
10.1387	0.3494	0.64	2.82	0.23	0.00	0.09	39.05
10.7519	0.3018	2.44	9.6	0.25	0.00	0.09	34.88
18.1483	0.3719	1.91	5.47	0.35	0.01	0.16	25.60
						moyenne 3 premiers pics	33.18
H 8j							
10.2576	0.2405	8.82	18.67	0.47	0.01	0.09	18.76
10.8727	0.269	6	28.53	0.21	0.00	0.09	42.16
18.1657	0.3679	3.36	9.35	0.36	0.01	0.16	24.88
						moyenne 3 premiers pics	28.60
H 3j							
10.2443	0.2685	6.02	15.88	0.38	0.01	0.09	23.38

IV. Élaboration contrainte de nanoparticules dans des milieux inverses à base de tensioactif

10.8783	0.2588	6.13	23.09	0.27	0.00	0.09	33.40
18.1623	0.303	2.15	6.72	0.32	0.01	0.16	27.94
moyenne 3 premiers pics							28.24
H 5h							
10.2492	0.3592	0.74	2.11	0.35	0.01	0.09	25.27
10.854	0.3339	2.8	7.66	0.37	0.01	0.09	24.26
18.1935	0.3924	0.89	2.57	0.35	0.01	0.16	25.81
moyenne 3 premiers pics							25.11
H 3h							
10.3123	0.2489	0.5	3.6	0.14	0.00	0.09	63.81
10.9267	0.2835	2.22	8.53	0.26	0.00	0.10	34.07
18.1952	0.3099	2.05	5.79	0.35	0.01	0.16	25.25
moyenne 3 premiers pics							23.29
H 1h							
10.2554	0.3416	0.33	1.06	0.31	0.01	0.09	28.47
10.8143	0.4096	1	2.07	0.48	0.01	0.09	18.35
18.186	0.3563	0.58	1.55	0.37	0.01	0.16	23.89
moyenne 3 premiers pics							23.57

Tableau IV.15

Ajustement des profils des trois premiers pics des particules issues de la synthèse H(2) et taille de domaine cohérent.

Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cps*°2Th.]	Height [cps]	Integral width	Integral width [rad]	pos [rad]	domain size L [rad]
L50j							
10.2797	0.3322	1.62	4.13	0.39	0.01	0.09	22.59
10.8836	0.2562	3.71	11.59	0.32	0.01	0.09	27.70
18.2246	0.2378	1.6	6.75	0.24	0.00	0.16	37.71
moyenne 3 premiers pics							29.34
L 36j							
10.2846	0.241	1.31	6.06	0.22	0.00	0.09	41.00
10.9227	0.2508	6.97	22.47	0.31	0.01	0.10	28.59
18.2329	0.2846	3	8.91	0.34	0.01	0.16	26.55
moyenne 3 premiers pics							32.05
L 29j							
10.2535	0.3064	2.3	6.36	0.36	0.01	0.09	24.51
10.8597	0.2321	6.79	23.38	0.29	0.01	0.09	30.53
18.195	0.2489	2.46	8.43	0.29	0.01	0.16	30.63
moyenne 3 premiers pics							28.56
L 22j							
10.3038	0.2834	2.29	6.81	0.34	0.01	0.09	26.36
10.9133	0.2055	6.42	25.1	0.26	0.00	0.10	34.67
18.199	0.2566	2.76	8.97	0.31	0.01	0.16	29.05
moyenne 3 premiers pics							30.03
L 15j							
10.3595	0.3573	2.16	5.19	0.42	0.01	0.09	21.30
10.9311	0.2362	6.85	23.32	0.29	0.01	0.10	30.19
18.239	0.3166	2.72	7.19	0.38	0.01	0.16	23.63
moyenne 3 premiers pics							25.04
L 8j							
10.3927	0.3441	0.77	1.87	0.41	0.01	0.09	21.53
10.9584	0.2654	1.5	4.46	0.34	0.01	0.10	26.37
18.2435	0.278	0.95	2.81	0.34	0.01	0.16	26.44
moyenne 3 premiers pics							24.78
L 3j							
10.3335	0.3162	1.72	4.55	0.38	0.01	0.09	23.45
10.927	0.2173	4.19	15.38	0.27	0.00	0.10	32.55
18.1997	0.2595	1.95	6.43	0.30	0.01	0.16	29.48
moyenne 3 premiers pics							28.49
L 1j							

IV. Élaboration contrainte de nanoparticules dans des milieux inverses à base de tensioactif

10.2958	0.2391	0.3	1.01	0.30	0.01	0.09	29.84
10.9136	0.1641	0.69	3.56	0.19	0.00	0.10	45.75
18.2052	0.2538	0.46	1.47	0.31	0.01	0.16	28.57
moyenne 3 premiers pics							36.82
L3h							
10.1403	0.2256	0.52	2.11	0.25	0.00	0.09	35.96
10.7512	0.2539	1.95	6.11	0.32	0.01	0.09	27.78
18.14	0.2427	1.21	4.69	0.26	0.00	0.16	34.65
moyenne 3 premiers pics							33.54
L 1h							
10.1234	0.2462	0.41	1.46	0.28	0.00	0.09	31.56
10.7297	0.2405	1.11	3.73	0.30	0.01	0.09	29.79
18.1219	0.2315	0.73	3.37	0.22	0.00	0.16	41.26
moyenne 3 premiers pics							36.04

Tableau IV.16 Ajustement des profils des trois premiers pics des particules issues de la synthèse L et taille de domaine cohérent.

IV.5.4.4. Proposition de modèle de croissance dans les cristaux liquides (corrélation UV-Vis, SAXS, DRX)

Les résultats des différentes analyses réalisées permettent de proposer un scénario de nucléation croissance dans les milieux cristaux liquides. Le facteur limitant la nucléation est dans le cas des cristaux liquides la viscosité du milieu ralentissant très fortement la rencontre des réactifs et ainsi la nucléation. Cet effet est particulièrement sensible pour les phases hexagonales comme le montrent les analyses en spectroscopie UV-visible. Les particules subissent à des temps plus long des processus de réorganisation et de croissance qui donnent lieu à des morphologies très allongées, quel que soit la structure du cristal liquide. Une auto-organisation des nanoparticules en structures 1D extrêmement allongées a été mise en évidence pour les cristaux liquides hexagonaux. Les analyses par diffraction des rayons X montrent clairement que les particules sont multi-domaines, la taille de domaine cohérent étant bien en dessous de la taille extérieure des particules.

La diminution progressive des distances de répétition d_{Bragg} déterminées par SAXS montrent qu'aux temps longs une possible adsorption de molécules d'eau ou plus probablement de tensioactif à la surface des nanoparticules a lieu. Ceci affaiblit la composition du milieu en tensioactif et donc perturbe l'organisation structurale du milieu cristal liquide. Il n'est pas possible de conclure quant à la localisation des nanoparticules formées au sein de la phase cristal liquide, c'est-à-dire si les particules restent localisées dans les canaux ou couches hydrophiles, ou bien si les nanoparticules entourées de tensioactif se localisent dans la phase apolaire du milieu.

Il est important de mentionner que le matériau $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ présente en fonction des conditions de synthèse deux formes (phase Ia et Ib), ainsi qu'une troisième forme assez proche de formule $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$. Nous avons constaté que dans certaines conditions de synthèse, un mélange entre les phases Ia et Ib apparaissait, sans que nous puissions maîtriser la proportion de phase parasite Ib.

IV.5.5. Caractérisation de la transition dans les particules extraites

IV.5.5.1. Mesures magnétiques et spectroscopie Raman

Des mesures magnétiques et Raman en fonction de la température ont été conduites sur les particules extraites de la synthèse H(1) après deux mois de synthèse. Les résultats sont donnés sur la figure IV.91.

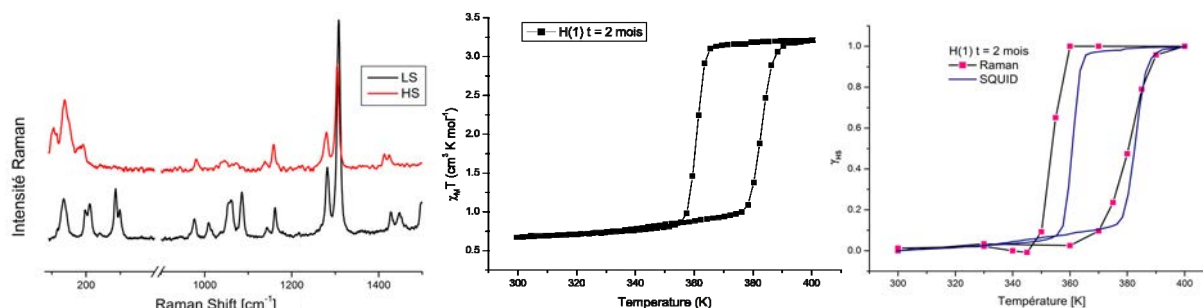


Figure IV.91

Caractérisation Raman (à gauche) et thermo-magnétiques (au milieu) des particules extraites après deux mois de la synthèse H(1). La figure à droite compare les boucles d'hystérèse obtenues par les deux techniques après conversion des signaux en fraction HS γ_{HS} .

Les spectres Raman des états BS à 300 K et HS à 400 K coïncident avec ceux obtenus sur les échantillons « précipitation 1 » et 1R4W10 (Figure IV.59), ce qui confirme la nature de la structure moléculaire élaborée dans la synthèse H(1). Les mesures magnétiques indiquent qu'une transition de spin avec large hystérèse est préservée. Toutefois, le domaine de bistabilité limité par les températures critiques de $T_{1/2} \uparrow = 383$ K et $T_{1/2} \downarrow = 361$ K est nettement diminué par rapport aux matériaux obtenus par précipitation ou voie micellaire, la largeur d'hystérèse est ici seulement de 22 K contre plus de 40 K pour tous les autres matériaux (précipitation et voie micellaire). Ceci est à mettre en relation avec les résultats de diffraction des rayons X, qui ont montré d'une part une possible pollution de la phase attendue Ia par une proportion non négligeable de phase Ib, et d'autre part une baisse notable de cristallinité des produits à 2 mois. On peut donc s'attendre à une modification des propriétés de transition de spin. Une fraction résiduelle d'environ 20% d'état HS à basse température est par ailleurs constatée, assez proche des valeurs obtenues pour les échantillons élaborés en milieu micellaire (paragraphe IV.4). La superposition des courbes de transition, une fois convertie en fraction HS γ_{HS} montre un décalage important entre les mesures Raman et magnétiques comme déjà observé précédemment.

IV.5.5.2. Mesures calorimétriques (DSC)

Les échantillons issus des phases H(2) et L prélevés à 1 heure, 8 jours, 29 jours et 43 jours (50 jours pour L) ont fait l'objet de mesures calorimétriques sur 5 cycles successifs de transition dans la gamme 300 K – 400 K. L'ensemble des valeurs extraites ($T_{1/2} \uparrow$, $T_{1/2} \downarrow$, $dH \uparrow$ et $dH \downarrow$) de ces mesures sont données dans l'annexe 11 (chapitre VI). Le tableau IV.17 résume certaines valeurs pertinentes.

Les températures $T_{1/2}\uparrow$ lors du premier cycle sont toutes assez proches des valeurs obtenues auparavant pour les échantillons par précipitation et synthèse en voie micellaire. En revanche, une nette augmentation des températures $T_{1/2}\downarrow$ est constatée, comme révélé par les mesures magnétiques et Raman ci-dessus.

Les températures de transition $T_{1/2}\uparrow$ et $T_{1/2}\downarrow$ évoluent toutes deux fortement en fonction des cycles parcourus, de l'ordre de 3 – 8 K et 2 – 4 K respectivement, mais toujours plus important pour la synthèse H(2) que L. Les échantillons prélevés à 29 jours présentent cependant des valeurs très différentes de l'ensemble des autres échantillons avec des variations de température de l'ordre de 10 K à la fois pour $T_{1/2}\uparrow$ et $T_{1/2}\downarrow$, et ce pour les 2 phases H(2) et L.

La largeur de la boucle d'hystérèse montre des différences très importantes d'un échantillon à l'autre (variation de 14 K à 27 K lors du premier cycle), mais une tendance à la diminution avec le nombre de cycle parcourus est presque toujours observée. L'échantillon prélevé à 29 jours se distingue encore ici avec une augmentation progressive de la largeur d'hystérèse.

	H(2) – 1 heure	H(2) – 8 jours	H(2) – 29 jours	H(2) – 43 jours
$T_{1/2}\uparrow$ 1 ^{er} cycle [K]	383.2	380.2	382.4	386.1
$T_{1/2}\downarrow$ 1 ^{er} cycle [K]	365.2	365.8	355.1	362.6
	L – 1 heure	L – 8 jours	L – 29 jours	L – 50 jours
$T_{1/2}\uparrow$ 1 ^{er} cycle [K]	381.1	378.9	381.9	385.6
$T_{1/2}\downarrow$ 1 ^{er} cycle [K]	361.9	363.8	364.3	364.8

	H(2) – 1 heure	H(2) – 8 jours	H(2) – 29 jours	H(2) – 43 jours
ΔT 1 ^{er} cycle [K]	18.0	14.4	27.3	23.5
ΔT 2 ^{ième} cycle [K]	14.8	11.7	27.6	20.9
ΔT 3 ^{ième} cycle [K]	14.6	11.5	28.4	20.3
ΔT 4 ^{ième} cycle [K]	14.3	11.2	29.4	20.0
ΔT 5 ^{ième} cycle [K]	14.3	11.1	30.4	19.8
	L – 1 heure	L – 8 jours	L – 29 jours	L – 50 jours
ΔT 1 ^{er} cycle [K]	19.2	15.2	17.6	20.8
ΔT 2 ^{ième} cycle [K]	19.3	13.6	15.6	16.8
ΔT 3 ^{ième} cycle [K]	19.4	14.4	23.3	15.6
ΔT 4 ^{ième} cycle [K]	19.4	15.0	24.6	15.5
ΔT 5 ^{ième} cycle [K]	19.3	15.0	25.3	15.2

Tableau IV.17 Températures caractéristiques de transition révélées par calorimétrie.

En conclusion, ces résultats montrent que les propriétés de transition de spin ne sont pas intrinsèques pour ce composé, mais que nombre de facteurs peuvent perturber et influencer le comportement de transition de spin ici, spécialement les températures de transition et donc largeur d'hystérèse.

IV.5.6. Conclusion

IV.5.6.1. Influence du template sur les propriétés morphologiques et physiques des particules

L'ensemble des caractérisations réalisées à la fois sur les matrices cristal liquide et sur les nanoparticules permettent de déceler certains traits généraux de ces croissances confinées en milieu à base de tensioactif.

Le milieu utilisé comme matrice pour la synthèse confinée peut tout d'abord jouer un rôle physique contraignant. Par nos analyses, nous avons vu que les réactifs (sel de fer et triazole) sont plutôt solubles en phase aqueuse et se localisent donc dans la phase polaire des micelles et des cristaux liquides. On pourrait donc s'attendre à ce que la morphologie de la phase polaire, plutôt sphérique pour les micelles inverses et canaux 1D ou couches 2D pour les cristaux liquides hexagonaux et lamellaires, imposent la morphologie des nanoparticules élaborées in situ. Ceci est partiellement vérifié car les nanoparticules en milieu micellaire inverse adoptent effectivement une morphologie assez isotrope (surtout pour les plus petites particules), alors que les cristaux liquides augmentent fortement le caractère anisotrope très allongé des particules. En revanche, les phases lamellaires ne donnent pas lieu à des nanoparticules de forme plaquette. Cet aspect contraignant n'est toutefois pas si simple car la taille des nanoparticules extraites est toujours bien supérieure à la taille estimée du cœur aqueux (diamètre des micelles, ou diamètre des canaux). On peut donc en conclure que lors de la croissance des nanoparticules, les systèmes organisés à base de tensioactif s'adaptent aux nanoparticules. Une modification des tailles de particules a été observée aux temps longs, avec un allongement et un affinement (diminution de la largeur) des particules, ce qui veut dire qu'au sein des matrices, les particules sont toujours susceptibles d'évoluer en termes de morphologie. Il serait intéressant de vérifier s'il est possible de contrôler et ajuster cette modification de morphologie. Nous avons vu dans le cas des milieux micellaires que la fraction massique en eau et la concentration des réactifs sont les paramètres clé permettant d'ajuster la taille et morphologie des particules. Un autre effet template intéressant a également été mis en évidence dans le cas des cristaux liquides hexagonaux par l'auto-organisation des nanoparticules allongées.

La matrice joue un deuxième rôle, qui est celui de limiter la cinétique de rencontre des réactifs et donc de ralentir la cinétique de nucléation. Ceci est particulièrement vrai pour les matrices cristal liquide très visqueuses, et encore plus pour les cristaux liquides hexagonaux comme en atteste nos mesures en spectroscopie UV-visible réalisées in situ lors de la croissance des particules. La bande de transition à 532nm caractéristique de la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans l'état BS n'apparaît que très lentement.

La détermination du diagramme de phase du milieu eau/tensioactif/décane est un préalable à l'élaboration rationnelle de nanoparticules en milieu confiné. Le choix à priori de la composition du milieu permet d'ajuster la taille et morphologie des particules. Nous avons

cependant montré que l'ajout des réactifs perturbe fortement les paramètres structuraux des SMO, telle que diamètre des micelles, rayons hydrophiles, épaisseurs de couche hydrophile, si bien que ces effets doivent être pris en compte pour définir les conditions de synthèse. Dans certain cas, une déstabilisation du milieu micellaire peut par exemple avoir lieu.

Pour ce qui concerne les propriétés de nanoparticules élaborées dans les différentes matrices, nous avons pu caractériser la conservation du phénomène de bistabilité, quelles que soient la morphologie et la taille des particules. Des différences sont tout de même apparues, spécialement au niveau de la largeur d'hystérèse, nettement plus faible pour les particules élaborées en milieu cristal liquide. Il n'est apparu aucun lien direct entre la taille, morphologie et largeur d'hystérèse. E. Coronado a montré par ses synthèses que l'hystérèse est perturbée par l'effet de taille des particules pour des tailles de particules plus réduites, de l'ordre de 6nm. Les objets élaborés dans notre travail sont bien au-delà de cette taille.

IV.5.6.2. Propriétés des nanohybrides cristaux liquides - nanoparticule

Les matériaux constitués de la matrice cristal liquide contenant des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ constituent de parfait exemples de matériaux nanohybrides. Nous avons en effet vu que la nucléation et la croissance des particules perturbe fortement les caractéristiques structurales des SMO utilisés comme milieu confinant. Il y a donc une réelle synergie structurale.

Il peut être envisageable d'utiliser les propriétés des cristaux liquides par exemple pour manipuler les nanoparticules. La réponse du cristal liquide à un champ électrique ou magnétique peut conceptuellement permettre d'orienter les nanoparticules au sein du nanohybride et par la même modifier ses propriétés en ajoutant un caractère anisotrope. Ces études prospectives sont hors du contexte du présent projet de thèse, mais peuvent s'avérer très prometteuses.

IV.6. Bibliographie

- [IV.1] Liveri T. (2006). Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems, Springer Verlag
- [IV.2] Zimny, K. (2007). Thèse de Master, Université Henri Poincaré Nancy I
- [IV.3] Atik, S. S., Thomas, J. K. (1981). Transport of photoproduced ions in water in oil microemulsions: Movement of ions from one water pool to another. *Journal of the American Chemical Society*, 103(12), 3543-3550.
- [IV.4] Natarajan, U., Handique, K., Mehra, A., Bellare, J. R., Khilar, K. C. (1996). Ultrafine metal particle formation in reverse micellar systems: Effects of intermicellar exchange on the formation of particles. *Langmuir*, 12(11), 2670-2678.
- [IV.5] Eastoe J., Warne B. (1996). Nanoparticle and polymer synthesis in microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1(6), 800-805
- [IV.6] Pileni, M. P. (1993). Reverse micelles as microreactors. *Journal of Physical Chemistry*, 97(27), 6961-6973.
- [IV.7] Uskokovi, V. (2007) Trends in Practical Colloid Science, Nova Science Publishers, Hauppauge, New York
- [IV.8] Zimny, K. (2010). Cristaux liquides, empreinte pour la préparation de matériaux mésoporeux organisés : application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I
- [IV.9] Benedicto, A. D., O'Brien, D. F. (1997). Bicontinuous cubic morphologies in block copolymers and amphiphile/water systems: Mathematical description through the minimal surfaces. *Macromolecules*, 30(11), 3395-3402.
- [IV.10] Dellinger, T. M., Braun, P. V. (2004). Lyotropic liquid crystals as nanoreactors for nanoparticle synthesis. *Chemistry of Materials*, 16(11), 2201-2207.
- [IV.11] Destrée, C., B. Nagy, J. (2006). Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126, 353-367.
- [IV.12] Galán-Mascarós, J. R., Coronado, E., Forment-Aliaga, A., Monrabal-Capilla, M., Pinilla-Cienfuegos, E., Ceolin, M. (2010). Tuning size and thermal hysteresis in bistable spin crossover nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, 49(12), 5706-5714.
- [IV.13] Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Monrabal-Capilla M., García-Martínez J., Pardo-Ibáñez P. (2007). Bistable Spin-Crossover Nanoparticles Showing Magnetic Thermal Hysteresis near Room Temperature. *Advanced Materials*, 19(10), 1359-1361
- [IV.14] Forestier, T., Kaiba, A., Pechev, S., Denux, D., Guionneau, P., Etrillard, C., Daro, N., Freysz, E., Létard, J.-F. (2009). Nanoparticles of $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz}_3)]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{NH}_2\text{-trz} = 2\text{-amino-1,2,4-triazole}$) prepared by the reverse micelle technique: Influence of particle and coherent domain sizes on spin-crossover properties. *Chemistry - A European Journal*, 15(25), 6122-6130.
- [IV.15] Forestier, T., Mornet, S., Daro, N., Nishihara, T., Mouri, S., Tanaka, K., Fouché, O., Freysz, E., Létard, J.-F. (2008). Nanoparticles of iron(II) spin-crossover. *Chemical Communications*, (36), 4327-4329.
- [IV.16] Volatron, F., Catala, L., Rivière, E., Gloter, A., Stéphan, O., Mallah, T. (2008). Spin-crossover coordination nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, 47(15), 6584-6586.
- [IV.17] Tokarev, A., Salmon, L., Guari, Y., Nicolazzi, W., Molnár, G., Bousseksou, A. (2010). Cooperative spin crossover phenomena in $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz}_3)(\text{tosylate})_2]$ nanoparticles. *Chemical Communications*, 46(42), 8011-8013.
- [IV.18] Aromí, G., Barrios, L. A., Roubeau, O., Gamez, P. (2011). Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(5-6), 485-546.
- [IV.19] Verelst, M., Sommier, L., Lecante, P., Mosset, A., Kahn, O. (1998). Structural study by wide-angle X-ray scattering of the spin transition molecular materials $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ and

- [Fe(NH₂trz)₃](NO₃)₂ (Htrz = 1,2,4-4H-triazole, trz = 1,2,4-triazolato). *Chemistry of Materials*, 10(4), 980-985.
- [IV.20] Michalowicz, A., Moscovici, J., Kahn, O. (1997). Polymeric Fe(II) spin cross over compounds: XAS structural results. *Journal De Physique IV*, 7(2 Part 1), C2-633-C2-635.
- [IV.21] Michalowicz, A., Moscovici, J., Ducourant, B., Cracco, D., Kahn, O. (1995). EXAFS and X-ray powder diffraction studies of the spin transition molecular materials [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂·H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4-triazolato). *Chemistry of Materials*, 7(10), 1833-1842.
- [IV.22] Michalowicz, A., Moscovici, J., Charton, J., Sandid, F., Benamrane, F., Garcia, Y. (2001). EXAFS and thermodynamics of Fe(II) spin transition polymeric compounds. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8(2), 701-703.
- [IV.23] Michalowicz, A., Moscovici, J., Garcia, Y., Kahn, O. (1999). Polymeric spin transition compounds: EXAFS and thermal behaviour. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6(3), 231-232.
- [IV.24] Yokoyama, T., Murakami, Y., Kiguchi, M., Komatsu, T., Kojima, N. (1998). Spin-crossover phase transition of a chain Fe(II) complex studied by x-ray-absorption fine-structure spectroscopy. *Physical Review B*, 58(21), 14238-14244.
- [IV.25] Dîrtu, M. M., Rotaru, A., Gillard, D., Linares, J., Codjovi, E., Tinant, B., Garcia, Y. (2009). Prediction of the spin transition temperature in Fe^{II} one-dimensional coordination polymers: An anion based database. *Inorganic Chemistry*, 48(16), 7838-7852.
- [IV.26] Garcia, Y., Van Koningsbruggen, P. J., Bravic, G., Guionneau, P., Chasseau, D., Cascarano, G. L., Moscovici, J., Lambert, K., Michalowicz, A., Kahn, O. (1997). Synthesis, crystal structure, EXAFS, and magnetic properties of catena-poly[μ-tris(4-(2-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole-N₁N₂)copper(II)] diper-chlorate trihydrate: Relevance with the structure of the iron(II) 1,2,4-triazole spin transition molecular materials. *Inorganic Chemistry*, 36(27), 6357-6365.
- [IV.27] Garcia, Y., Van Koningsbruggen, P. J., Bravic, G., Chasseau, D., Kahn, O. (2003). A Cu^{II} chain compound showing a ferromagnetic coupling through triple N₁N₂-1,2,4-triazole bridges. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2), 356-362.
- [IV.28] Urakawa, A., Van Beek, W., Monrabal-Capilla, M., Galán-Mascarós, J. R., Palin, L., Milanesio, M. (2011). Combined, modulation enhanced X-ray powder diffraction and raman spectroscopic study of structural transitions in the spin crossover material [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). *Journal of Physical Chemistry C*, 115(4), 1323-1329
- [IV.29] Roubeau, O., Castro, M., Burriel, R., Haasnoot, J. G., Reedijk, J. (2011). Calorimetric investigation of triazole-bridged Fe(II) spin-crossover one-dimensional materials: Measuring the cooperativity. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(12), 3003-3012.
- [IV.30] Garcia, Y., Van Koningsbruggen, P. J., Lapouyade, R., Rabardel, L., Kahn, O., Wieczorek, M., Bronisz, R., Ciunik, Z., Rudolf, M. F. (1998). Synthesis and spin-crossover characteristics of polynuclear 4-(2'-hydroxy-ethyl)-1,2,4-triazole Fe(II) molecular materials. [Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux moléculaires à transition de spin à base de 4-(2'-hydroxy-éthyl)-1,2,4-triazole] *Comptes Rendus De l'Academie Des Sciences - Series IIc: Chemistry*, 1(8), 523-532.
- [IV.31] Roubeau, O., Haasnoot, J. G., Codjovi, E., Varret, F., Reedijk, J. (2002). Spin transition regime in new one-dimensional polymeric iron(II) compounds. Importance of the water content for the thermal and optical properties. *Chemistry of Materials*, 14(6), 2559-2566.
- [IV.32] Kröber, J., Audière, J., Claude, R., Codjovi, E., Kahn, O., Haasnoot, J. G., Grolière, F., Jay, C., Bousseksou, A. (1994). Spin transitions and thermal hystereses in the molecular-based materials [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂·H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4 triazolato). *Chemistry of Materials*, 6(8), 1404-1412.
- [IV.33] Garcia, Y., Van Koningsbruggen, P. J., Lapouyade, R., Fournès, L., Rabardel, L., Kahn, O., Ksenofontov, V., Levchenko, G., Gütlich, P. (1998). Influences of temperature, pressure, and lattice solvents on the spin transition regime of the polymeric compound

- [Fe(hyetrz)₃]₂A₂·3H₂O (hyetrz = 4-(2'-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole and A⁻ = 3-nitrophenylsulfonate). *Chemistry of Materials*, 10(9), 2426-2433.
- [IV.34] Dîrtu, M. M., Neuhausen, C., Naik, A. D., Rotaru, A., Spinu, L., Garcia, Y. (2010). Insights into the origin of cooperative effects in the spin transition of [Fe(NH₂trz)₃](NO₃)₂: The role of supramolecular interactions evidenced in the crystal structure of [Cu(NH₂trz)₃](NO₃)₂·H₂O. *Inorganic Chemistry*, 49(12), 5723-5736.
- [IV.35] Roubeau, O., Alcazar Gomez, J. M., Balskus, E., Kolnaar, J. J. A., Haasnoot, J. G., Reedijk, J. (2001). Spin-transition behaviour in chains of FeII bridged by 4-substituted 1,2,4-triazoles carrying alkyl tails. *New Journal of Chemistry*, 25(1), 144-150.
- [IV.36] Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Létard J.-F., Chasseau D., (2004) Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [Fe(II)L_n(NCS)₂] Complexes. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Top. Curr. Chem., vol. 234, Springer-Verlag
- [IV.37] Smit, E., De Waal, D., Heyns, A. M. (2000). Spin-transition complexes [Fe(Htrz)₃](ClO₄)₂ and [Fe(NH₂trz)₃](ClO₄)₂. I. FT-IR spectra of a low pressure and a low temperature phase transition. *Materials Research Bulletin*, 35(10), 1697-1707.
- [IV.38] Sheludyakova, L. A., Lavrenova, L. G. (1997). IR spectral study of the 1A₁ ⇌ 5T₂ spin transition in iron(II) complexes with 1,2,4-triazole. *Journal of Structural Chemistry*, 38(5), 853-856.
- [IV.39] Haddad, M. S., Federer, W. D., Lynch, M. W., Hendrickson, D. N. (1981). Spin-crossover ferric complexes: Unusual effects of grinding and doping solids. *Inorganic Chemistry*, 20(1), 131-139.
- [IV.40] Smit, E., Manoun, B., De Waal, D. (2001). Low-wavenumber raman spectra of the spin-transition complexes [Fe(NH₂trz)₃](ClO₄)₂ and [Fe(Htrz)₃](ClO₄)₂. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32(5), 339-344.
- [IV.41] Ould Moussa, N., Ostrovskii, D., Garcia, V. M., Molnár, G., Tanaka, K., Gaspar, A. B., Real, J. A., Bousseksou, A. (2009). Bidirectional photo-switching of the spin state of iron(II) ions in a triazol based spin crossover complex within the thermal hysteresis loop. *Chemical Physics Letters*, 477(1-3), 156-159.
- [IV.42] Lee, S., Lee, J., Jeong, S., Park, I. , Kim, Y. , Jin, J. (2004). Processable magnetic plastics composites - spin crossover of PMMA/Fe(II)-complexes composites. *Synthetic Metals*, 142(1-3), 243-249.
- [IV.43] Martínez, V., Boldog, I., Gaspar, A. B., Ksenofontov, V., Bhattacharjee, A., Gütllich, P., Real, J. A. (2010). Spin crossover phenomenon in nanocrystals and nanoparticles of [Fe(3-fpy)₂M(CN)₄] (M^{II} = Ni, Pd, Pt) two-dimensional coordination polymers. *Chemistry of Materials*, 22(14), 4271-4281.
- [IV.44] Ramos, L., Fabre, P., Fruchter, L. (1999). Magnetic field induced instabilities of a doped lyotropic hexagonal phase. *European Physical Journal B*, 8(1), 67-72.
- [IV.45] Michaux, F. (2009). Contribution des tensioactifs fluorés à la synthèse de matériaux mésoporeux. Application à la conception d'un bioréacteur. Thèse Université Henri Poincaré Nancy I
- [IV.46] Surendran, G., Apostolescu, G., Tokumoto, M., Prouzet, E., Ramos, L., Beaunier, P., Kooyman, P. J., Etcheberry, A., Hynd, R. (2005). From self-assembly of platinum nanoparticles to nanostructured materials. *Small*, 1(10), 964-967.
- [IV.47] Surendran, G., Ramos, L., Pansu, B., Prouzet, E., Beaunier, P., Audonnet, F., Hynd, R. (2007). Synthesis of porous platinum nanoballs in soft templates. *Chemistry of Materials*, 19(21), 5045-5048.

V. Conclusion et Perspectives

Le premier chapitre expérimental a été dédié à l'étude systématique de l'influence de la dilution métallique sur les propriétés de transition de spin d'un point de vue cristallographique des composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Son contenu scientifique a été conçu dans un objectif de meilleure compréhension des mécanismes physiques qui se produisent au sein du réseau cristallin pendant un changement d'état de spin, et donc de proposer un modèle microscopique adapté. Les processus de photo-excitation et de relaxation à très basse température ont été étudiés en détail par diffraction des rayons X sur monocristal en fonction de la température et du temps.

Les mesures cristallographiques réalisées sur le composé pur $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et les composés dilués $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont montré un certain nombre de traits caractéristiques influencés par la dilution. Le processus de relaxation s'établit en deux étapes successives :

- (1) Une période de fluctuation – nucléation précède le basculement de l'état de spin et prépare le réseau cristallin aux changements structuraux qui accompagnent la transition. Le réseau HS s'avère suffisamment flexible afin d'accommoder les distorsions structurales.
- (2) Dans les matériaux non dilués, une séparation de phase est mise en évidence sur les clichés de diffraction par un dédoublement des pics de diffraction. Il y a formation de domaines de spin. Par croissance des domaines correspondant à l'état de spin final, l'ensemble du cristal est transformé. Les matériaux dilués ne présentant plus de séparation de phase, à l'exception du composé $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lors de l'expérience de photoexcitation.

La modélisation de la structure cristalline du composé $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en fonction de l'avancement de la relaxation a permis de mettre en évidence une anisotropie du processus. Cette observation est intimement liée à l'architecture bidimensionnelle en feuillets du réseau cristallin de ce matériau. Pendant une période de nucléation – fluctuation, la structure se réorganise dans un premier temps dans la direction perpendiculaire aux feuillets, avant de basculer vers son état final par un processus de conversion 2D dans le plan des feuillets. L'implication des liaisons faibles dans la direction inter-feuillet explique le caractère peu coopératif et l'évolution lente de la transformation suivant cet axe du réseau cristallin.

Cette anisotropie de transformation s'atténue avec la dilution. L'implication des ions de zinc, inertes sous la transition de spin, unifie l'évolution de la structure cristalline suivant les trois axes cristallins et rend la transition plus graduelle. Il retarde également la relaxation car le rayon

ionique du zinc est proche de celui du fer à l'état HS et maintient ainsi l'architecture cristalline dans l'état initial.

Nous avons également suivi le processus de photoexcitation. Nous avons constaté pour le matériau au fer pur une nucléation multiple, qui correspond à la fracturation temporaire du réseau cristallin. Il est du plus grand intérêt que les domaines sont désorientés autour uniquement deux des trois directions cristallines. Comme il était constaté lors de la relaxation, la direction inter-feuillet accueille l'inclinaison des domaines désorientés entre eux. Le réseau bidimensionnel des sites de transition se montre plus rigide.

Par une analyse fine des images de diffraction collectées au cours d'une irradiation lumineuse de l'échantillon à différentes puissances, nous avons montré l'existence d'un effet seuil dans les composés à taux de dilution $x = 0.7$ et $x = 0.8$. Plus le pourcentage d'ions de fer dans le composé est élevé, plus la puissance nécessaire pour la conversion envers l'état HS est élevée. L'augmentation du taux de dilution rend la courbe de transition plus graduelle. En cohérence avec l'interprétation des processus de relaxation dans les composés dilués basée sur la différence des rayons ioniques, la photoexcitation est facilitée par l'inclusion des ions de zinc dans la structure.

La diffraction des rayons X sur monocristal permet une analyse détaillée de la forme des pics de diffraction dans les trois directions de l'espace réciproque. Il faut néanmoins toujours garder à l'esprit que chaque échantillon monocristallin possède un caractère microstructural singulier (taux de dilution propre, défauts cristallins, taille apparente, mosaïcité). Des mesures de diffraction sur poudre seraient utiles afin de s'affranchir de cette influence, mais l'information sur la forme des pics de diffraction serait réduite à une seule dimension.

En résumé, cette étude cristallographie ouvre la voie à des études systématiques ultérieures sur des matériaux de dimensionnalité et d'empilement cristallin variés.

Des approches novatrices d'élaboration de nanoparticules à transition de spin du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ ont été présentées dans le chapitre IV.

Les matériaux microcristallins des composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été synthétisés par voie de précipitation et leur propriétés physico-chimiques ont été analysées. L'accent a été mis sur l'analyse de la structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$. À partir des mesures de diffraction des rayons X sur poudre, le modèle de la structure cristalline publiée récemment dans la littérature a été amélioré par un affinement Rietveld. Nous avons pu obtenir un modèle plus réaliste, qui se trouve en cohérence avec les caractéristiques structurales du composé.

La synthèse de particules de taille réduite s'est inscrite dans une recherche d'un possible lien entre les propriétés de transition de spin d'une particule et sa taille ou sa morphologie. Les systèmes inverses à base de tensioactif donnent une possibilité de restreindre l'environnement de réaction à une géométrie spécifique. A ce but, trois environnements différents de synthèse ont été choisis :

- (1) Les milieux micellaires inverses à base de tensioactif $R_{12}EO_4$ réduisent de façon tridimensionnelle le « nanoréacteur » dans lequel la réaction procède.
- (2) Une phase cristal liquide hexagonal inverse à base du tensioactif $R_{12}EO_3$ induit un confinement bidimensionnel de l'environnement, permettant une croissance potentiellement 1D des nano-objets in situ.
- (3) Une phase cristal liquide lamellaire, également à base du tensioactif $R_{12}EO_3$, restreint l'environnement de synthèse dans une seule dimension.

L'intérêt des deux tensioactifs choisis consiste au fait que deux molécules structurellement très proches permettent d'élaborer avec l'un des phases micellaires inverses, avec l'autre des phases de type cristal liquide. Le cristal liquide à viscosité élevée procure un environnement de réaction semi-rigide. Ainsi, la vitesse de réaction est restreinte et la dynamique du processus de cristallisation a pu être suivie.

L'élaboration des diagrammes ternaires caractérisant les différents milieux inverses à base de tensioactif est le premier pas envers une exploration systématique de différentes conditions de synthèse.

Deux séries de synthèses ont été entreprises en milieu micellaire. La première a fait intervenir un changement de sa composition ternaire (huile, eau, tensioactif) et de la concentration des réactifs. Au cours de la deuxième série, uniquement la composition ternaire a été variée et la concentration des réactifs en solution aqueuse a été gardée constante. Nous avons constaté une importante réduction de taille envers une morphologie sphérique pour les particules les plus petites. La taille des particules a été trouvée être inversement proportionnelle à la concentration des réactifs en solution aqueuse, ce qui représente donc le paramètre déterminant de la synthèse.

La deuxième approche d'élaboration a consisté à la nanocristallisation des particules en milieu cristal liquide et désigne la première synthèse de ce type rapportée. Les particules ainsi obtenues montrent une morphologie fortement anisotrope.

La caractérisation des phases cristal liquide par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a permis de comprendre en profondeur les étapes de synthèse et d'établir un modèle de croissance des particules au sein du milieu.

L'analyse de la cinétique de la réaction et la caractérisation des particules obtenues en fonction du temps de réaction montre clairement que la « brique élémentaire » du matériau est formée dès le début de la réaction (étape de nucléation), avant qu'une organisation structurale (étape de croissance) des particules ait lieu.

Un panel de méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques des particules à taille réduite a été utilisé. A travers la corrélation des résultats, il a été décelé que le large domaine de bistabilité, qui est particulier au composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$, est préservé pour toutes les particules obtenues. L'analyse fine des données de diffraction des rayons X a permis de prouver que les particules les plus petites possèdent également des domaines cristallins cohérents de taille diminuée. La caractérisation des propriétés de transition de spin des particules synthétisées en milieu micellaire a montré un léger rétrécissement de la boucle d'hystérèse proportionnel à la réduction de taille qui s'est trouvé en corrélation avec une diminution du changement d'enthalpie impliqué à la transition.

L'ensemble des caractérisations morphologiques et chimiques nous a permis de conclure sur un possible modèle de croissance de ces nanoparticules dans les milieux inverses à base de tensioactif. En terme de perspectives, il serait intéressant d'analyser les propriétés de transition de manière plus systématique et approfondie. Notamment les données calorimétriques permettraient de déterminer les différentes contributions calorimétriques au processus de transition pour chaque échantillon de particules de taille réduite. Ainsi, l'impact des vibrations intra- et intermoléculaires (qui sont en grande partie responsables de la coopérativité des transitions) propres à chaque échantillon pourrait être évalué.

Une telle analyse serait très délicate à réaliser parce que les particules sont polluées avec des résidus organiques provenant du milieu de synthèse et très probablement par une contribution polymorphique des différentes phases Ia,b du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$. Ceci empêche de déterminer les grandeurs calorimétriques qui sont reliées au poids de l'échantillon. Des processus de nettoyage ont été développés (traitement thermique ou lavage) afin d'enlever les polluants organiques. Cependant, ces traitements perturbent de façon non contrôlable le réseau cristallin.

Des synthèses dans des matrices rigides silicatées sont en cours au laboratoire. Contrairement à la matière molle, cette méthode d'élaboration permet un vrai confinement en taille de la particule.

En résumé, nous avons cherché au cours de ce travail à apporter une nouvelle dimension de compréhension des mécanismes impliqués lors d'une transition de spin. Nous espérons que ce travail incite des travaux ultérieurs à propos de ce sujet.

VI. Annexes

Annexe 1. Techniques d'analyse physico-chimiques	2
Annexe 2. Synthèse du ligand btr	5
Annexe 2. Tableau de synthèses effectuées des composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})$	7
Annexe 3. Analyses élémentaires des composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})$	8
Annexe 4. Facteurs d'accord de réduction de données et d'affinement structural	9
Annexe 5. Données cristallographiques pour les structure HS et BS des composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\text{H}_2\text{O}$ à 10K	10
Annexe 6. Données expérimentales et structurales de la relaxation et photoexcitation des composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})$	12
Annexe 7. Méthode d'affinement Rietveld	52
Annexe 8. Conditions de synthèse en voie micellaire inverse	58
Annexe 9. Mesures DLS	59
Annexe 10. Clichés MEB et statistiques de distribution de taille des synthèses 2RxWEy	60
Annexe 11. Résultats des mesures calorimétriques réalisées sur les échantillons synthétisés en milieu cristal liquide H(2) et L	64
Annexe 12. Résultat de l'analyse de type Scherrer pour les échantillons issus des synthèses en milieu micellaire inverse	65

Annexe 1. Techniques d'analyse physico-chimiques

Diffusion des rayons x aux petits angles (SAXS)

Le premier dispositif de diffusion des rayons x aux petits angles utilisé est un montage mis au point dans l'Équipe Physico Chimie des Colloïdes (UMR 7565, SRSMC). Il est équipé d'un tube à rayons X à la longueur d'onde du cuivre ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 0.1542 \text{ nm}$). Le faisceau des rayons X est focalisé par un miroir courbe recouvert d'or. Le détecteur est situé à 527mm du porte-échantillon. L'échantillon est placé entre deux feuilles de mica et exposé au faisceau des rayons X jusqu'à l'obtention d'un spectre de qualité suffisante (env. 20 minutes).

Le second dispositif SAXS est un appareil de type SAXSess (Anton Paar). Le faisceau en sortie du tube à rayons X est linéaire. La longueur d'onde est celle de la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 0.1542 \text{ nm}$). Les échantillons sous la forme cristal liquide sont placés dans une cellule de type « paste cell » qui s'adapte au porte échantillon. L'ensemble est intégré dans une chambre où le vide est réalisé pendant les mesures. Les expériences ont été réalisées à une température de 20°C. Les spectres sont enregistrés entre $0.07 < q < 4 \text{ nm}^{-1}$. Le vecteur d'onde q se déduit de l'angle de diffusion par $q = \sin \theta \cdot 4\pi/\lambda$. L'exposition des échantillons au faisceau de rayons X est effectuée pendant une seconde et répétée typiquement 300 fois afin d'améliorer la qualité du spectre. Le détecteur est une caméra CCD (Princeton Instruments, 2084 x 2084 pixels, taille d'un pixel $24 \times 24 \mu\text{m}^2$) qui est placé à une distance de 309 mm de l'échantillon. Les spectres bruts sont traités en utilisant le logiciel SAXSQuant (Anton Paar). Le cliché de diffusion 2D est intégré afin de réduire les intensités diffusées sur une dimension $I(q)$. Le bruit de fond et le signal diffusé provenant de la cellule vide sont soustraits, le spectre est ensuite déconvolué à l'aide du traitement développé par Lake¹ pour s'affranchir du faisceau linéaire (opération « desmearing »). L'erreur sur les distances de répétition est de 0.2 \AA .

Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière est une technique qui repose sur l'analyse des fluctuations temporelles de la lumière diffusée par des petites particules (de taille inférieure à la longueur d'onde du laser incident) en suspension dans un milieu liquide. Le mouvement

¹ J. A. Lake, Acta Cryst., 23, 191-194, 76, 1967

brownien maintient les particules en mobilité, leur vitesse de déplacement est autant plus élevée que les particules sont petites.

Cette technique procure, après modélisation du signal diffusé, des informations sur la taille des particules, telles que les micelles. Nous avons utilisé cette approche pour analyser les propriétés des milieux micellaires inverses.

Cette technique cerne la micelle comme une entité, c'est-à-dire le diamètre obtenu après modélisation du signal décrit le cœur aqueux avec son enveloppe de molécules de tensioactif. Il faut aussi souligner que le modèle mathématique utilisé pour le traitement des données brutes suppose une forme sphérique de l'objet diffusant. Par ailleurs, pour obtenir des résultats valables, ces mesures doivent être effectuées en milieu dilué, afin de s'affranchir des interactions intermicellaires.

Diffraction des rayons X sur poudre

Toutes les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été effectuées à température ambiante avec un diffractomètre X'Pert PRO à la longueur d'onde $\lambda_{\text{Cuivre}} = 1.5406 \text{ \AA}$ en configuration $K\alpha_1$ utilisant un monochromateur avant Ge(111) permettant d'éliminer la radiation $K\alpha_2$, et équipé d'un détecteur X'Celerator. Les mesures ont été réalisées en mode réflexion utilisant un porte échantillon tournant (spinner). Des fentes de Soller de 0.02 radians et des fentes de divergence programmables ont été choisies comme un bon compromis entre intensité diffractée et résolution angulaire pour tous les échantillons. Le pas de mesure a également été gardé constant pour tous les échantillons à 0.017° en 2θ .

Pour les mesures, la poudre sèche est déposée sur un porte échantillon de type "zero background" pour minimiser le bruit de fond, ou un porte échantillon en silicium afin d'utiliser les raies de Bragg du silicium comme standard interne à la mesure. Si ce dernier type de porte échantillon est utilisé, cela est mentionné dans la légende de la figure correspondante.

L'objet diffractant dont le cristal est composé est un domaine cohérent ; sa taille L ainsi que sa forme dépendent du matériau et de sa qualité cristalline. La loi de Scherrer [II.82] permet d'estimer la taille moyenne des domaines cohérents à partir des largeurs intégrales des pics de diffraction. Il ne faut pas confondre cette largeur intégrale à la largeur à mi-hauteur (en anglais « full width at half maximum », FWHM). La taille L du domaine cohérent de diffraction se

calcule selon
$$L = \frac{\lambda}{\beta_{[rad]} \cdot \cos \theta} .$$

Spectroscopie Raman en fonction de la température

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Jobin-Yvon T64000 (résolution spectrale 3 cm^{-1}) couplé à un détecteur CCD et un microscope optique de marque Olympus. Les échantillons ont été excités par un faisceau laser Argon à 514.5 nm . La puissance du laser d'excitation est d'environ 0.2 mW , ce qui conduit à une puissance de $0.1 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ à la surface de l'échantillon. Les spectres Raman ont été enregistrés entre 90 et 1500 cm^{-1} avec un temps d'acquisition de 2 minutes. Les échantillons ont été placés sur un block de chauffage d'un montage Linkam THMS600.

Mesures calorimétriques (DSC)

Les mesures calorimétriques ont été effectuées sur un appareil Mettler Toledo DSC1 travaillant de -150°C à 500°C équipé d'un capteur céramique DSC HSS7 haute sensibilité. Quelques mg d'échantillon sont placés dans un creuset en aluminium en essayant de maximiser le contact entre le porte-échantillon et la poudre, tout en évitant d'exercer du stress mécanique qui peut perturber les propriétés de transition.

Mesures thermogravimétriques

Les mesures de thermogravimétrie ont été effectuées sur un appareil TG/ATD 92-16.18 SETARAM. De l'air à 1 bar sous un flux d'environ 2 l/h est utilisé comme gaz porteur. Au début de chaque cycle de mesure, l'échantillon est stabilisé pendant une demi-heure à température ambiante.

Spectroscopie infrarouge

Les mesures en spectroscopie infrarouge ont été réalisées à l'aide de deux dispositifs. Nous avons effectué toutes les analyses sur un spectromètre Bruker Vector 22 dans la gamme de fréquences de 650 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} à $21 \pm 1^\circ\text{C}$ dans une chambre climatisée. Le logiciel Bruker OPUS 3.1 a été utilisé pour l'enregistrement et le traitement des spectres. Les analyses du paragraphe IV.4.2.3.2 ont été mesurées en réflexion sur une cellule diamant. L'angle incident sur la cellule diamant a été de 45° , l'indice de réfraction du cristal a été de 2.4.

Les spectres du paragraphe IV.4.4.2 ont été mesurés en transmission, l'échantillon a été dilué dans une matrice KBr à une concentration de 1%.

Annexe 2. Synthèse du ligand btr

Cette synthèse [II.3] doit être effectuée en trois étapes : (1) synthèse d'un cycle à partir d'hydrazine et d'acide formique, (2) synthèse du diformylhydrazine et (3) mélange des deux afin d'obtenir le btr.

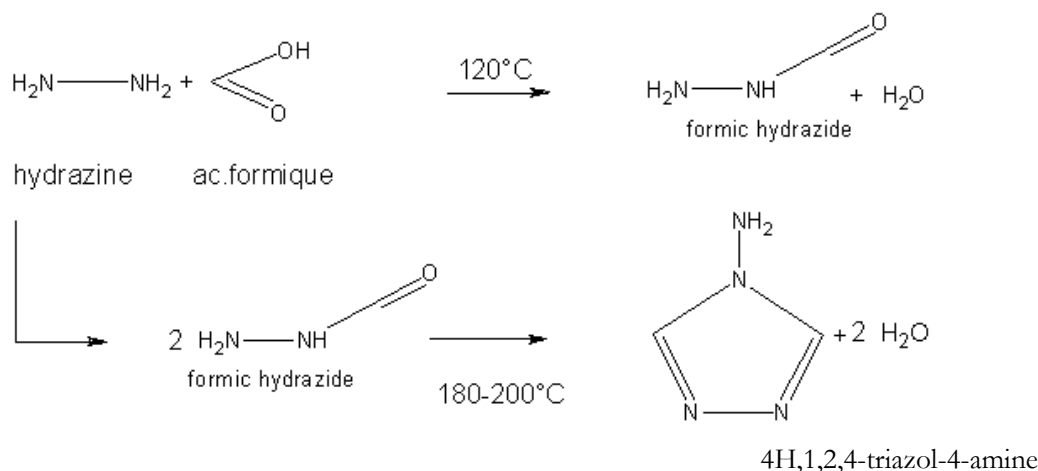
Synthèse du cycle : (4H-1,2,4-triazol-4-amine) :

Dans un bécher contenant 15 ml d'acide formique, une solution préparée préalablement de 20ml d'hydrazine et 4mL d'eau est ajouté goutte à goutte sous agitation. Cette partie de la réaction est exothermique et nécessite de travailler sous hotte.

L'addition terminée, le mélange est chauffé à 180-200°C sans cesser l'agitation.

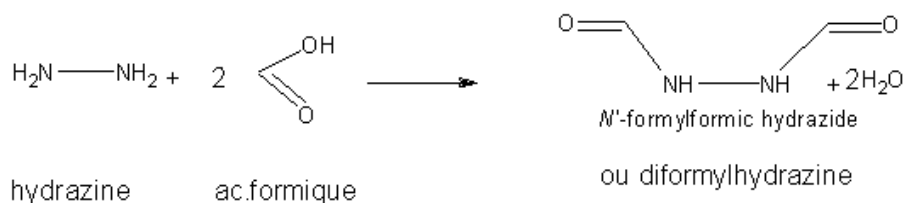
Pendant toute la durée de l'expérience, le contrôle du dégagement de vapeur d'eau marque la réaction des réactifs entre eux. Dès que l'évaporation cesse, on arrête le chauffage et laisse refroidir le produit synthétisé.

La perte d'eau symbolise le bon déroulement de la réaction, son avancement est contrôlable à travers la surveillance du volume associé à l'évaporation. On aura perdu lors de cette première étape $2 \times 7.2\text{mL}$ d'eau en plus des 4 ml initialement introduits, ce qui réduit le volume réactionnel en fin de réaction à environ $39 - (2 \times 7.2 + 4) = 20\text{ mL}$.



Synthèse de diformylhydrazine:

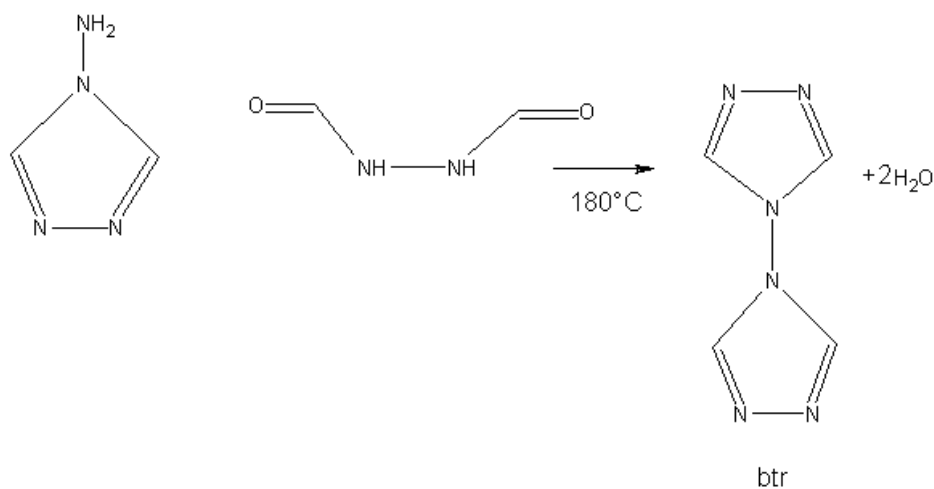
Dans un bécher contenant 15 ml d'acide formique, une solution préparée préalablement de 10 ml d'hydrazine dans 2 ml d'eau est ajouté goutte à goutte sous agitation. Le mélange est porté à 120°C jusqu'à l'absence d'évacuation de vapeur d'eau. En refroidissant, on observe la cristallisation instantanée d'un solide de couleur rosé pale. La perte d'eau à cette étape de la réaction se monte à 0,4 mole soit 7,2 ml et indique le bon déroulement de la réaction.

**Synthèse du btr :**

Mélanger le composé obtenu en 1 avec celui obtenu en 2 sous agitation. Le tout est chauffé à 180°C jusqu'à ce que l'évaporation de l'eau cesse. La perte d'eau à cette étape de la synthèse s'élève à 0.4 moles soit 7.2ml. Il est à noter qu'on perd $4 \times 7.2 + 6 = 34.8$ ml d'eau pendant toute la synthèse. Le volume final du mélange réactionnel doit être d'environ 20mL et doit avoir une teinte jaune. On laisse refroidir.

Une fois ce mélange refroidi, 25 ml d'éthanol et 10 ml d'éther sont ajoutés ; une émulsion se forme. On chauffe légèrement afin d'évaporer l'éther jusqu'à ce que la solution devienne limpide de teinte jaune orangée. On laisse refroidir une nuit.

Le solide obtenu est filtré sur fritté afin d'éliminer l'éthanol surnageant et lavé avec de l'éthanol afin d'éliminer la gance orangée, le btr étant insoluble dans l'alcool froid. Afin d'éliminer les impuretés, on solubilise le btr dans l'éthanol à une température de 60°C. Après, on filtre à chaud pour récupérer le btr on solution qu'on laisse recristalliser par évaporation de l'éthanol.



Annexe 2. Tableau de synthèses effectuées des composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})$

Les cristaux qui ont été utilisés pour les mesures proviennent toujours du même lot de synthèse. Ces lots de synthèse sont signalés par une typographie **en gras**.

Formule Date de synthèse	Conditions de synthèse Cristaux
$[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 21/10/2010	La solution obtenue est séparée en deux parties qui seront diluées une fois et 3 fois avec de l'eau à 70°C. Les deux solutions sont laissées cristalliser à température ambiante. A- dilution x1 : On obtient de petits cristaux B- dilution x3 : On obtient de gros cristaux
$\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 12/05/2010	Synthèse de base. La température de la salle est d'environ 15°C. On obtient des petits cristaux agglomérés après quelques jours (environ 3 jours)
$\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 27/05/2010	Dilution/2 Solutions chacune 20ml H ₂ O (chaque solution étape 1 et 3 dans 20ml H ₂ O) Après le mélange des deux solutions on a obtenu une solution légèrement trouble qu'on filtre par la suite. La température de la salle est d'environ 19°C. Le contenu du bécher est partagé en deux parties : -Une première partie qu'on laisse cristalliser à température ambiante (Bécher 1) -Une deuxième qu'on dilue encore une fois avant de la laisser cristalliser à température ambiante (Bécher 2). -Bécher 1 : On obtient des cristaux après quelques heures. -Bécher 2 : On obtient de gros cristaux après 2 jours Concentration/3 : Plus gros cristaux agglomérés Concentration /3 : Énormes cristaux isolés
$[\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 13/05/2010	Synthèse de base. pointe de spatule d'ascorbate de sodium Après le mélange des deux solutions on a obtenu une solution trouble qu'on filtre par la suite et on laisse cristalliser à température ambiante. La température de la salle est d'environ 15°C. On obtient des petits cristaux après quelques jours (environ 5 jours)
$[\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dilution/2 (chaque solution, étape 1 et 3, dans 20ml H ₂ O) La température de la salle est d'environ 19°C. Après le mélange des deux solutions on a obtenu une solution limpide. Plus gros cristaux agglomérés Concentration /2 après filtration des premiers cristaux formés = surnageant → Énormes cristaux isolés
$[\text{Fe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 06/10/2010	A/ Synthèse normale : On obtient de petits cristaux après quelques minutes B/ Synthèse avec une dilution x1 : On prend la moitié de la solution précédente qu'on dilue une fois et qu'on laisse cristalliser à température ambiante. On obtient de gros cristaux (quelques mm) après 24h
$[\text{Zn}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15/10/2010	La température de la salle est d'environ 15°C A - sans dilution : Formation de petits cristaux après quelques minutes B- dilution x1 : On prend la moitié de la solution précédente qu'on dilue une fois et qu'on laisse cristalliser à température ambiante. Formation de gros cristaux après quelques heures

Annexe 3. Analyses élémentaires des composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$

$\text{Fe}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ ($x=0.8$)	% _{calc}	% _{analysé}
Fe	9.6	9.8
Zn	2.8	2.4
C	25.9	26.2
N	42.2	44.7
S	13.8	13.3
H	2.2	2.2

$\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ ($x=0.71$)	% _{calc}	% _{analysé}
Fe	7.2	7.1
Zn	5.6	5.4
C	25.8	26.8
N	42.1	42.5
S	13.8	13.3
H	2.1	1.9

$\text{Fe}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$ ($x=0.31$)	% _{calc}	% _{analysé}
Fe	3.9	3.9
Zn	9.4	7.3
C	25.6	26.2
N	41.8	42.1
S	13.7	13.1
H	2.1	1.8

Annexe 4. Facteurs d'accord de réduction de données et d'affinement structural

Qualité des données (CRYSTALIS Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.48)

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_{\text{obs}}^2 - \langle F_{\text{obs}}^2 \rangle|}{\sum |F_{\text{obs}}^2|}$$

Qualité de l'affinement (SHELX [III.21])

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2]}{\sum [w(F_{\text{obs}}^2)^2]}}$$

$$R1 = \frac{\sum \| |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}| \|}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

où F_{obs} et F_{calc} sont les facteurs de structure observés et calculés respectivement

$$GoF \text{ (Goodness of Fit)} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2]}{n - p}}$$

où n est le nombre de réflexions et p le nombre de paramètres utilisés lors de l'affinement.

Le schéma de pondération est défini comme

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_{\text{obs}}^2) + (aP)^2 + bP} \quad \text{avec} \quad P = \frac{2F_{\text{calc}}^2 + \text{Max}(F_{\text{obs}}^2, 0)}{3}$$

Annexe 5. Données cristallographiques pour les structure HS et BS des composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 10K

	Zn(btr) ₂ (NCS) ₂	HS Fe _{0.3} Zn _{0.7} (btr) ₂ (NCS) ₂	HS Fe _{0.7} Zn _{0.3} (btr) ₂ (NCS) ₂	HS Fe _{0.8} Zn _{0.2} (btr) ₂ (NCS) ₂
Formule	C ₁₀ H ₁₀ N ₁₄ OS ₂ Zn	C ₁₀ H ₁₀ N ₁₄ OS ₂ Zn _{0.7} Fe _{0.3}	C ₁₀ H ₁₀ N ₁₄ OS ₂ Zn _{0.3} Fe _{0.7}	C ₁₀ H ₁₀ N ₁₄ OS ₂ Zn _{0.2} Fe _{0.8}
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c	C 2/c	C 2/c	C 2/c
a [Å]	10.8749(3)	10.8838(3)	10.8741(6)	10.8741(4)
b [Å]	12.9592(4)	13.0165(4)	13.0279(7)	13.0293(5)
c [Å]	13.0555(6)	13.0801(3)	13.0725(8)	13.1274(6)
β [°]	90.753(3)	90.837(2)	90.876(6)	90.856(4)
V [Å ³]	1839.75(12)	1852.84(8)	1851.72(19)	1859.70(13)
Z	4	4	4	4
Masse volumique [g/cm ³]	1.703	1.681	1.668	1.657
μ [1/mm]	1.599	1.434	1.23	1.158
T _{min} /T _{max}	0,819/0,906	0.693/0.887	0.829/0.909	0.720/0.948
Taille du cristal [mm]	0.397*0.332*0.144	0.373*0.119*0.095	0.206*0.136*0.094	0.411*0.236*0.047
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T[K]	10(5)	10(5)	10(5)	10(5)
θ _{max} [°]	29.35	31.76	31.82	31.92
(sin θ/λ) _{max}	0.69	0.74	0.74	0.74
Nbr. de réflexions totales	17755	12090	12063	12140
Nbr. de réflexions uniques	2486	3106	3114	3160
Complétude totale	0.982	0.983	0.981	0.982
Rint (I) (%)	0.0268	0.0264	0.0499	0.0294
Nbr. de paramètres	149	149	149	149
R1 (all data)	0.0204	0.0277	0.0444	0.0319
R1 [I > 2σ(I)]	0.0192	0.024	0.0292	0.0266
wR2	0.0511	0.0693	0.0534	0.0745
GoF (I)	1.06	1.088	1.088	1.14

	BS Fe _{0.3} Zn _{0.7} (btr) ₂ (NCS) ₂	BS Fe _{0.7} Zn _{0.3} (btr) ₂ (NCS) ₂	BS Fe _{0.8} Zn _{0.2} (btr) ₂ (NCS) ₂	BS Fe(btr) ₂ (NCS) ₂
Formule	C ₁₀ H ₁₀ N ₁₄ OS ₂ Zn _{0.7} Fe _{0.3}	C ₁₀ H ₁₀ N ₁₄ OS ₂ Zn _{0.3} Fe _{0.7}	C ₁₀ H ₁₀ N ₁₄ OS ₂ Zn _{0.2} Fe _{0.8}	C ₁₀ H ₁₀ N ₁₄ OS ₂ Fe
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c	C 2/c	C 2/c	C 2/c
a [Å]	10.9728(5)	11.0372(6)	11.0918(5)	11.1357(3)
b [Å]	12.8415(6)	12.7680(9)	12.6039(5)	12.5655(3)
c [Å]	12.9475(5)	12.8698(9)	12.7550(6)	12.7314(4)
β [°]	91.242(4)	91.590(6)	92.077(4)	92.152(3)
V [Å ³]	1823.96(14)	1813.0(2)	1781.97(14)	1780.20(8)
Z	4	4	4	4
Masse volumique [g/cm ³]	1.708	1.704	1.729	1.725
μ [1/mm]	1.456	1.256	1.209	1.119
T _{min} /T _{max}	0.688/0.885	0.822/0.917	0.423/0.950	0.759/0.902
Taille du cristal [mm]	0.373*0.119*0.095	0.228*0.144*0.089	0.411*0.235*0.044	0.417*0.190*0.117
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T[K]	10(5)	10(5)	10(5)	10(5)
θ _{max} [°]	31.81	31.82	31.66	27.84
(sin θ/λ) _{max}	0.74	0.74	0.74	0.66
Nbr. de réflexions totales	11871	11750	11043	5491
Nbr. de réflexions uniques	3067	3049	2965	2004
Complétude totale	0.982	0.982	0.981	0.980
R _{int} (I) (%)	0.0336	0.0698	0.0302	0.0232
Nbr. de paramètres	149	149	149	149
R1 (all data)	0.0374	0.0646	0.042	0.0312
R1 [I>2σ(I)]	0.03	0.0341	0.0303	0.0267
wR2	0.0801	0.0602	0.0785	0.0694
GoF (I)	1.075	1.05	1.074	1.102

Annexe 6. Données expérimentales et structurales de la relaxation et photoexcitation des composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})$

III.5 Relaxation FeBtr

# jeu	Temps [min]	Nbr. réflexions totales	de Nbr. réflexions uniques	de R1	R1 [I>2σ(I)]	wR2	GoF	Complétude
HS 1	0	4238	2198	0.036	0.0281	0.0694	1.037	0.838
HS 2	45	4243	2198	0.0366	0.0284	0.0701	1.054	0.839
HS 3	90	4227	2196	0.0383	0.0295	0.0739	1.049	0.838
HS 4	135	4221	2194	0.037	0.0281	0.0702	1.061	0.837
HS 5	180	4211	2193	0.0378	0.292	0.074	1.025	0.847
HS 6	225	4210	2193	0.0382	0.285	0.0733	1.014	0.847
HS 7	270	4217	2192	0.0394	0.294	0.0721	1.035	0.847
HS 8	315	4200	2189	0.0385	0.029	0.0719	1.004	0.845
HS 9	360	4182	2184	0.0414	0.031	0.0764	1.007	0.843
HS 10	405	4151	2181	0.0465	0.0337	0.0876	1.109	0.84
HS 11	450	4068	2168	0.0555	0.04	0.0936	1.007	0.839
HS 12	495	3925	2158	0.0845	0.0603	0.1737	1.051	0.835
HS 13	540	3788	2138	0.1348	0.0947	0.2868	1.072	0.832
HS 14	585	3684	2111	0.1742	0.1136	0.3351	1.009	0.832
BS 12	495	3610	2069	0.1781	0.1242	0.3421	1.003	0.824
BS 13	540	3620	2062	0.1374	0.0906	0.2699	1.071	0.826
BS 14	585	3704	2062	0.0993	0.0629	0.1856	1.056	0.828
BS 15	630	3772	2065	0.0762	0.043	0.1145	1.036	0.831
BS 16	675	3779	2067	0.0661	0.0386	0.1001	1.029	0.831
BS 17	720	3798	2064	0.0605	0.0355	0.0884	1.025	0.83
BS 18	765	3810	2064	0.0624	0.0362	0.0843	1.019	0.83
BS 19	810	3826	2063	0.057	0.0336	0.0804	1.002	0.829
BS 20	855	3826	2064	0.0534	0.0328	0.0804	1.028	0.83
BS 21	900	3825	2064	0.0564	0.0334	0.0831	1.017	0.83
BS 22	945	3831	2065	0.0558	0.0331	0.0808	1.021	0.83
BS 23	990	3819	2065	0.0535	0.0334	0.0838	1.024	0.83
BS 24	1035	3820	2065	0.0540	0.0332	0.0830	1.017	0.82

# jeu	Temps [min]	a	b	c	β	V
HS 1	0	10.8789(5)	13.0808(6)	13.1366(6)	90.855(4)	1869.21(15)
HS 2	45	10.8772(5)	13.0754(6)	13.1321(6)	90.877(5)	1867.47(15)
HS 3	90	10.8770(5)	13.0719(6)	13.1283(6)	90.892(5)	1866.4(15)
HS 4	135	10.8825(5)	13.0702(6)	13.1271(6)	90.896(5)	1866.92(16)
HS 5	180	10.8870(5)	13.0610(6)	13.1222(7)	90.896(5)	1866.41(16)
HS 6	225	10.8912(5)	13.0620(6)	13.1181(7)	90.902(5)	1865.96(13)
HS 7	270	10.8927(6)	13.0611(6)	13.1150(7)	90.918(5)	1865.64(16)
HS 8	315	10.8957(7)	13.0498(7)	13.1024(8)	90.903(6)	1862.76(19)
HS 9	360	10.9083(6)	13.0568(7)	13.0000(7)	90.929(5)	1867.15(17)
HS 10	405	10.9177(7)	13.0405(7)	13.0971(8)	90.935(6)	1864.42(19)
HS 11	450	10.9259(10)	13.0178(11)	13.0719(11)	90.920(8)	1859.0(3)
HS 12	495	10.9460(11)	13.0248(11)	13.0798(11)	90.953(9)	1864.5(3)
HS 13	540	10.9642(19)	13.012(2)	13.066(2)	90.921(15)	1863.9(5)
HS 14	585	11.001(4)	13.001(4)	13.032(4)	91.02(3)	1863.6(1.0)
BS 12	495	11.106(6)	12.637(4)	12.779(4)	92.29(4)	1792.1(1.3)
BS 13	540	11.168(3)	12.608(2)	12.748(2)	92.19(2)	1793.6(7)
BS 14	585	11.165(2)	12.6028(16)	12.7417(18)	92.160(15)	1791.7(5)
BS 15	630	11.1722(15)	12.5968(13)	12.7412(14)	92.103(12)	1791.9(4)
BS 16	675	11.1734(12)	12.5961(11)	12.7410(12)	92.103(10)	1792(3)
BS 17	720	11.1685(11)	12.5929(9)	12.7383(10)	92.118(8)	1790.3(3)
BS 18	765	11.1705(10)	12.5914(9)	12.7365(9)	92.117(8)	1790.2(2)
BS 19	810	11.1652(8)	12.5921(8)	12.7380(8)	92.138(7)	1789.6(2)
BS 20	855	11.1679(9)	12.5907(8)	12.7376(8)	92.134(7)	1789.8(2)
BS 21	900	11.1623(8)	12.5909(8)	12.7366(8)	92.144(7)	1788.8(2)
BS 22	945	11.1645(8)	12.5928(8)	12.7378(8)	92.142(7)	1789.6(2)
BS 23	990	11.1628(8)	12.5921(8)	12.7374(8)	92.146(7)	1789.1(2)
BS 24	1035	11.1631(10)	12.5910(9)	12.7321(9)	92.142(8)	1789.2(3)

# jeu	Temps [min]	$\text{HS} = 1 \rightarrow \text{BS} = 0$				
		a	b	c	β	V
HS 1	0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
HS 2	45	1.006(0)	0.989(0)	0.989(0)	0.983(1)	0.978(0)
HS 3	90	1.007(0)	0.982(0)	0.979(0)	0.971(1)	0.965(0)
HS 4	135	0.987(0)	0.978(0)	0.977(1)	0.968(1)	0.971(0)
HS 5	180	0.971(1)	0.960(1)	0.964(1)	0.968(1)	0.965(0)
HS 6	225	0.957(1)	0.962(1)	0.954(1)	0.963(1)	0.959(0)
HS 7	270	0.951(2)	0.960(1)	0.947(2)	0.951(1)	0.955(0)
HS 8	315	0.941(3)	0.937(1)	0.915(3)	0.963(2)	0.919(1)
HS 9	360	0.897(4)	0.951(1)	0.937(2)	0.943(1)	0.974(0)
HS 10	405	0.863(5)	0.918(2)	0.902(3)	0.938(2)	0.940(1)
HS 11	450	0.835(7)	0.872(4)	0.840(5)	0.949(4)	0.872(3)
HS 12	495	0.764(10)	0.886(3)	0.860(5)	0.924(5)	0.941(2)
HS 13	540	0.700(15)	0.860(6)	0.825(8)	0.949(9)	0.934(5)
HS 14	585	0.570(27)	0.837(10)	0.741(15)	0.872(21)	0.930(11)
BS 12	495	0.201(46)	0.095(25)	0.116(29)	-0.115(38)	0.036(20)
BS 13	540	-0.017(43)	0.036(22)	0.039(26)	-0.037(22)	0.055(12)
BS 14	585	-0.007(39)	0.025(21)	0.024(26)	-0.014(18)	0.031(10)
BS 15	630	-0.032(38)	0.013(21)	0.022(25)	0.030(15)	0.034(9)
BS 16	675	-0.036(37)	0.011(20)	0.022(25)	0.030(14)	0.035(7)
BS 17	720	-0.019(36)	0.005(20)	0.015(24)	0.019(12)	0.014(7)
BS 18	765	-0.026(36)	0.002(20)	0.011(24)	0.019(12)	0.012(6)
BS 19	810	-0.007(35)	0.003(20)	0.015(24)	0.003(12)	0.005(6)
BS 20	855	-0.017(35)	0.000(20)	0.014(24)	0.006(12)	0.007(6)
BS 21	900	0.003(34)	0.001(20)	0.011(24)	-0.002(12)	-0.005(6)
BS 22	945	-0.005(35)	0.005(20)	0.014(24)	0.000	0.005(6)
BS 23	990	0.001(34)	0.003(20)	0.013(24)	-0.003(12)	-0.001(6)
BS 24	1035	0	0	0	0	0

# jeu	Temps					Angle
	[min]	Fe-N _{CS}	Fe-N ₁₁	Fe-N ₂₁	<Fe-N>	Fe – N – CS
HS 1	0	2.1273(15)	2.1692(13)	2.1602(12)	2.1520(13)	149.71(12)
HS 2	45	2.124(15)	2.1684(13)	2.1591(13)	2.1510(14)	149.78(13)
HS 3	90	2.1247(16)	2.1671(14)	2.1571(13)	2.1500(14)	149.84(13)
HS 4	135	2.1216(15)	2.1659(13)	2.1555(13)	2.1480(14)	150.05(13)
HS 5	180	2.1221(16)	2.1656(14)	2.1557(13)	2.1480(14)	150.18(13)
HS 6	225	2.1199(16)	2.1629(14)	2.1518(13)	2.1450(14)	150.17(13)
HS 7	270	2.12(16)	2.1616(14)	2.1532(14)	2.1450(15)	150.18(14)
HS 8	315	2.1168(16)	2.1588(14)	2.1487(13)	2.1410(14)	150.4(13)
HS 9	360	2.1192(17)	2.159(15)	2.1486(15)	2.1420(16)	150.57(14)
HS 10	405	2.1158(19)	2.1508(16)	2.1434(16)	2.1370(17)	151(16)
HS 11	450	2.108(2)	2.144(2)	2.137(2)	2.1300(20)	151.58(19)
HS 12	495	2.106(3)	2.139(3)	2.126(3)	2.1240(30)	152.4(3)
HS 13	540	2.09(6)	2.127(6)	2.114(6)	2.1100(60)	153.5(5)
HS 14	585	2.04(9)	2.079(7)	2.082(7)	2.0670(77)	156.5(7)
BS 12	495	2.068(1)	2.025(7)	2.002(7)	2.0320(80)	156.2(8)
BS 13	540	1.995(7)	1.998(5)	1.978(5)	1.9900(57)	160.6(5)
BS 14	585	1.972(4)	1.978(3)	1.969(3)	1.9730(33)	161.7(3)
BS 15	630	1.963(3)	1.976(2)	1.970(2)	1.9700(23)	162.3(2)
BS 16	675	1.962(2)	1.974(2)	1.968(2)	1.9680(20)	162.4(2)
BS 17	720	1.957(2)	1.9738(19)	1.9687(18)	1.9670(19)	162.5(18)
BS 18	765	1.956(2)	1.9719(19)	1.9659(19)	1.9650(19)	162.9(18)
BS 19	810	1.956(2)	1.972(18)	1.9674(17)	1.9650(18)	162.67(17)
BS 20	855	1.9532(19)	1.9719(17)	1.9667(16)	1.9640(17)	162.74(16)
BS 21	900	1.950(2)	1.9732(18)	1.9672(17)	1.9630(18)	162.63(17)
BS 22	945	1.9534(19)	1.9721(17)	1.9666(16)	1.9640(17)	162.92(17)
BS 23	990	1.953(2)	1.9723(17)	1.9655(17)	1.9640(18)	162.71(17)
BS 24	1035	1.9531(2)	1.9724(17)	1.9660(17)	1.9640(18)	162.7(17)

# jeu	Temps [min]	Fe-N _{Cs}	Fe-N ₁₁	Fe-N ₂₁	<Fe-N>	Angle
		HS = 1 → BS = 0	HS = 1 → BS = 0	HS = 1 → BS = 0	HS = 1 → BS = = 0	Fe – N – C _S HS = 1 → BS = 0
HS 1	0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
HS 2	45	0.9811(4)	0.9959(1)	0.9943(6)	0.9908(3)	0.9946(9)
HS 3	90	0.9851(9)	0.9893(7)	0.9840(8)	0.9862(8)	0.9900(10)
HS 4	135	0.9673(7)	0.9832(3)	0.9758(9)	0.9758(6)	0.9738(14)
HS 5	180	0.9701(12)	0.9817(8)	0.9768(9)	0.9765(9)	0.9638(16)
HS 6	225	0.9575(14)	0.9680(10)	0.9567(12)	0.9609(12)	0.9646(16)
HS 7	270	0.9581(14)	0.9614(11)	0.9640(16)	0.9613(14)	0.9638(23)
HS 8	315	0.9397(18)	0.9472(13)	0.9408(14)	0.9427(15)	0.9469(20)
HS 9	360	0.9535(21)	0.9482(18)	0.9403(24)	0.9471(21)	0.9338(30)
HS 10	405	0.9340(36)	0.9065(29)	0.9135(34)	0.9174(33)	0.9007(53)
HS 11	450	0.8892(51)	0.8720(55)	0.8805(59)	0.8802(55)	0.8560(86)
HS 12	495	0.8777(111)	0.8465(110)	0.8239(119)	0.8484(114)	0.7929(185)
HS 13	540	0.7859(301)	0.7856(272)	0.7621(283)	0.7776(285)	0.7082(358)
HS 14	585	0.4989(531)	0.5417(360)	0.5973(359)	0.5476(411)	0.4773(563)
BS 12	495	0.6596(556)	0.2673(401)	0.1854(420)	0.3600(460)	0.5004(635)
BS 13	540	0.2405(468)	0.1301(321)	0.0618(336)	0.1407(373)	0.1617(480)
BS 14	585	0.1085(323)	0.0285(234)	0.0154(240)	0.0487(264)	0.0770(345)
BS 15	630	0.0568(276)	0.0183(185)	0.0206(187)	0.0310(214)	0.0308(278)
BS 16	675	0.0511(219)	0.0081(187)	0.0103(189)	0.0221(198)	0.0231(280)
BS 17	720	0.0224(225)	0.0071(182)	0.0139(178)	0.0142(194)	0.0154(266)
BS 18	765	0.0166(226)	-0.0025(183)	-0.0005(185)	0.0041(197)	-0.0154(273)
BS 19	810	0.0166(226)	-0.0020(178)	0.0072(174)	0.0069(192)	0.0023(261)
BS 20	855	0.0006(224)	-0.0025(173)	0.0036(169)	0.0005(187)	-0.0031(255)
BS 21	900	-0.0178(233)	0.0041(177)	0.0062(174)	-0.0019(193)	0.0054(261)
BS 22	945	0.0017(224)	-0.0015(173)	0.0031(169)	0.0011(187)	-0.0169(266)
BS 23	990	-0.0006(230)	-0.0005(173)	-0.0026(175)	-0.0012(191)	-0.0008(262)
BS 24	1035	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

MSDA # jeu	Temps [min]	Fe-N _{CS} [Å ²]	Fe-N ₁₁ [Å ²]	Fe-N ₂₁ [Å ²]
HS 1	0	0.0101(8)	0.0088(7)	0.0092(7)
HS 2	45	0.0104(8)	0.0085(7)	0.0090(7)
HS 3	90	0.0095(8)	0.0087(7)	0.0089(7)
HS 4	135	0.0099(8)	0.0082(7)	0.0088(7)
HS 5	180	0.0109(8)	0.0094(7)	0.0091(7)
HS 6	225	0.0118(8)	0.0101(7)	0.0093(7)
HS 7	270	0.0118(8)	0.0101(8)	0.0099(7)
HS 8	315	0.0119(8)	0.0106(7)	0.0100(7)
HS 9	360	0.0133(9)	0.0113(8)	0.0108(8)
HS 10	405	0.012(1)	0.0124(9)	0.0113(9)
HS 11	450	0.016(1)	0.015(1)	0.015(1)
HS 12	495	0.018(2)	0.022(2)	0.023(2)
HS 13	540	0.022(3)	0.030(3)	0.033(3)
HS 14	585	0.033(4)	0.035(4)	0.040(4)
BS 12	495	0.056(6)	0.025(4)	0.034(4)
BS 13	540	0.027(4)	0.022(3)	0.022(3)
BS 14	585	0.018(2)	0.018(2)	0.016(2)
BS 15	630	0.015(1)	0.013(1)	0.011(1)
BS 16	675	0.013(1)	0.010(1)	0.009(1)
BS 17	720	0.010(1)	0.009(1)	0.009(1)
BS 18	765	0.011(1)	0.009(1)	0.007(1)
BS 19	810	0.010(1)	0.0075(9)	0.008(1)
BS 20	855	0.010(1)	0.0071(9)	0.0078(9)
BS 21	900	0.010(1)	0.0083(9)	0.007(1)
BS 22	945	0.010(1)	0.0075(9)	0.0072(9)
BS 23	990	0.009(1)	0.0077(9)	0.008(1)
BS 24	1035	0.008(1)	0.0073(9)	0.007(1)

# jeu	Temps [min]	$h_{HS=1 \rightarrow BS=0}$ (h = 2, 4, 6, 8, -2, -8)	$k_{HS=1 \rightarrow BS=0}$ (k = 2, 4, 6, 10, -2, -4, -6, -10)	$l_{HS=1 \rightarrow BS=0}$ (l = 2, 6, 8, -2, -6, -8)	h, k, l moyennés HS = 1 \rightarrow BS = 0
1	0	1	1	1	1
2	45	0.9347(1092)	0.9670(446)	0.9592(366)	0.9536(635)
3	90	0.9391(664)	0.9784(507)	0.9638(296)	0.9605(489)
4	135	0.8804(748)	0.9697(758)	0.9163(358)	0.9221(622)
5	180	0.8327(1167)	0.9871(892)	0.9558(470)	0.9252(843)
6	225	0.8001(1067)	0.9809(961)	0.9325(638)	0.9045(889)
7	270	0.6836(1322)	0.9693(744)	0.9231(556)	0.8587(874)
8	315	0.6683(2074)	0.9660(1011)	0.8859(797)	0.8401(1294)
9	360	0.5910(2788)	0.9200(1157)	0.8649(470)	0.7920(1471)
10	405	0.5771(2728)	0.9155(1108)	0.8267(667)	0.7731(1501)
11	450	0.5649(2506)	0.8622(1222)	0.7203(416)	0.7158(1381)
12	495	0.4146(1182)	0.7433(1980)	0.5121(612)	0.5566(1258)
13	540	0.3486(1619)	0.5039(1507)	0.3748(562)	0.4091(1229)
14	585	0.2531(1716)	0.3367(1471)	0.2415(504)	0.2771(1230)
15	630	0.1771(2192)	0.1873(1332)	0.1392(528)	0.1679(1351)
16	675	0.0989(1411)	0.1080(840)	0.0803(570)	0.0957(940)
17	720	0.0601(1451)	0.0618(666)	0.0620(519)	0.0613(879)
18	765	0.0524(1003)	0.0431(823)	0.0514(559)	0.0490(795)
19	810	-0.0734(1082)	0.0179(439)	0.0087(548)	-0.0156(690)
20	855	-0.0112(1341)	0.0224(658)	0.0093(383)	0.0068(794)
21	900	-0.0960(395)	0.0317(463)	0.0160(450)	-0.0161(436)
22	945	-0.0215(1001)	0.0128(477)	0.0057(262)	-0.0010(580)
23	990	-0.0243(812)	0.0023(510)	0.0085(392)	-0.0045(571)
24	1035	0	0	0	0

III.6 Relaxation composés dilués

 $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

Temps [min]	a	b	c	β	V
0	10.935(3)	13.073(3)	13.065(4)	90.85(2)	1867.7(9)
10	10.9219(14)	13.0675(18)	13.087(3)	91.04(2)	1867.4(9)
20	10.9236(14)	13.0608(18)	13.08(3)	91.08(2)	1865.8(9)
30	10.93(15)	13.0551(19)	13.076(3)	91.11(2)	1865.5(9)
40	10.9365(14)	13.0486(19)	13.067(3)	91.17(2)	1864.3(8)
50	10.9438(13)	13.0389(18)	13.063(3)	91.20(2)	1863.7(9)
60	10.9492(15)	13.026(2)	13.054(3)	91.26(2)	1861.3(9)
70	10.9586(15)	13.009(2)	13.037(3)	91.34(2)	1858.0(9)
80	10.9709(16)	12.976(2)	13.021(4)	91.35(2)	1853(1)
90	10.9872(18)	12.936(3)	13.004(4)	91.42(2)	1848(1)
100	11.041(7)	12.83(7)	12.914(11)	91.51(7)	1829(2)
110	11.1389(19)	12.667(2)	12.793(3)	92.04(2)	1804(1)
120	11.1395(18)	12.665(2)	12.785(3)	92.05(2)	1803(1)
130	11.14(2)	12.667(2)	12.788(3)	92.02(2)	1803(1)
140	11.141(2)	12.662(2)	12.783(3)	92.05(2)	1802(1)
150	11.137(2)	12.663(2)	12.786(3)	92.04(2)	1802(1)
160	11.14(2)	12.664(2)	12.782(3)	92.03(2)	1802(1)
170	11.138(2)	12.664(2)	12.785(3)	92.07(2)	1802(1)
180	11.139(2)	12.663(2)	12.787(3)	92.06(2)	1803(1)
190	11.138(2)	12.663(2)	12.787(3)	92.04(2)	1802(1)

Réflexions considérées : 2-2-4, 2-2-5, 4-2-2, -111, 6-2-2, 4-2-2, 4-2-4, 1-1-3, 1-1-4, 463, 602, 422, -1-3-2, -1-1-1, 552, 462, -10 64, -111, 11-1, -261, -280, 08-2, -462, -150, 0-20

Temps [min]	Intensités diffractées normalisées	Paramètres de maille normalisés				
		$a_{\text{HS}} = 1 \rightarrow \text{BS} = 0$	$b_{\text{HS}} = 1 \rightarrow \text{BS} = 0$	$c_{\text{HS}} = 1 \rightarrow \text{BS} = 0$	$\beta_{\text{HS}} = 1 \rightarrow \text{BS} = 0$	$V_{\text{HS}} = 1 \rightarrow \text{BS} = 0$
0	1	1	1	1	1	1
10	1.0071(5343)	1.0645(95)	0.9866(28)	1.0791(56)	0.8403(54)	0.9954(1)
20	1.1348(8535)	1.0562(93)	0.9702(26)	1.0540(250)	0.8067(65)	0.9711(8)
30	0.9568(6339)	1.0246(80)	0.9563(22)	1.0396(46)	0.7815(73)	0.9665(10)
40	0.9858(7338)	0.9926(77)	0.9405(20)	1.0072(38)	0.7311(90)	0.9482(0)
50	0.8929(6112)	0.9567(73)	0.9168(19)	0.9928(34)	0.7059(99)	0.9391
60	0.9219(7741)	0.9300(57)	0.8854(10)	0.9604(26)	0.6555(116)	0.9026(28)
70	0.8031(8014)	0.8837(45)	0.8439(5)	0.8993(11)	0.5882(138)	0.8524(43)
80	0.7669(6517)	0.8232(25)	0.7634(4)	0.8417(40)	0.5798(141)	0.7763(80)
90	0.5971(7165)	0.7429(4)	0.6659(41)	0.7806(55)	0.5210(161)	0.7002(102)
100	0.3535(432)	0.4778(326)	0.4073(170)	0.4568(389)	0.4454(607)	0.4110(338)
110	0.1327(2932)	-0.0044(193)	0.0098(96)	0.0216(210)	0	0.0304(296)
120	0.1384(4035)	-0.0074(189)	0.0049(97)	-0.0072(218)	-0.0084(339)	0.0152(300)
130	0.042(2156)	-0.0099(199)	0.0098(96)	0.0036(215)	0.0168(330)	0.0152(300)
140	0.1241(3556)	-0.0148(201)	-0.0024(98)	-0.0144(219)	-0.0084(339)	0
150	0.052(3584)	0.0049(196)	0	-0.0036(217)	0	0
160	0.1165(3732)	-0.0099(199)	0.0024(97)	-0.0180(220)	0.0084(333)	0
170	0.1095(4085)	0	0.0024(97)	-0.0072(218)	-0.0252(345)	0
180	0.0706(3619)	-0.0049(198)	0	0	-0.0168(342)	0.0152(300)
190	0	0	0	0	0	0

Fe_{0.7}Zn_{0.3}(btr)₂(NCS)₂·H₂O

Temps [min]	a	b	c	β	V
0	10.9098(17)	13.066(4)	13.089(4)	90.81(02)	1865.7(8)
10	10.9109(16)	13.068(3)	13.090(3)	90.83(02)	1866.2(8)
20	10.9137(18)	13.067(4)	13.083(4)	90.82(02)	1865.6(8)
30	10.9178(18)	13.065(4)	13.082(4)	90.86(02)	1865.9(8)
40	10.9202(19)	13.061(4)	13.084(4)	90.87(02)	1865.9(8)
50	10.9230(19)	13.057(4)	13.081(4)	90.89(02)	1865.4(8)
60	10.926(2)	13.051(4)	13.077(4)	90.96(03)	1864.5(8)
70	10.9342(19)	13.048(4)	13.066(4)	90.92(02)	1863.9(9)
80	10.937(2)	13.044(4)	13.058(4)	90.93(03)	1862.6(9)
90	10.939(2)	13.035(4)	13.058(4)	90.97(03)	1861.7(9)
100	10.948(2)	13.024(4)	13.038(4)	91.00(03)	1858.9(9)
110	10.957(2)	13.009(5)	13.033(5)	91.05(03)	1857.4(9)
120	10.969(2)	12.997(4)	13.015(4)	91.08(03)	1855.2(10)
130	10.978(2)	12.985(4)	13.000(4)	91.17(03)	1852.9(10)
140	10.993(2)	12.955(4)	12.987(4)	91.22(03)	1849.0(9)
150	11.003(3)	12.932(5)	12.958(5)	91.24(03)	1843(1)
160	11.023(3)	12.872(3)	12.943(3)	91.38(03)	1837(1)
170	11.053(3)	12.831(6)	12.910(6)	91.50(03)	1830(1)
180	11.073(3)	12.794(6)	12.893(6)	91.58(03)	1826(1)
190	11.080(3)	12.782(6)	12.881(6)	91.59(03)	1824(1)
200	11.084(3)	12.770(5)	12.879(5)	91.63(03)	1822(1)
210	11.086(3)	12.770(6)	12.873(6)	91.63(03)	1822(1)
220	11.088(3)	12.774(3)	12.868(3)	91.64(03)	1822(1)
230	11.094(3)	12.767(7)	12.868(7)	91.71(04)	1822(1)
240	11.093(3)	12.766(6)	12.866(6)	91.68(03)	1821(1)
250	11.091(3)	12.765(6)	12.865(6)	91.66(03)	1821(1)
260	11.088(3)	12.765(5)	12.865(5)	91.64(03)	1820(1)
270	11.093(3)	12.761(5)	12.866(5)	91.68(03)	1821(1)
280	11.093(3)	12.764(6)	12.868(6)	91.68(03)	1821(1)
290	11.092(2)	12.765(5)	12.861(5)	91.66(03)	1820(1)

Réflexions considérées : 400, -400, 060, 06-6, 00-6, 202, -40-4, -22-2, -2-47, 7-1-1, 20-8

Temps [min]	Intensités diffractées normalisées	Paramètres de maille normalisés				
		$a_{HS=1 \rightarrow BS=0}$	$b_{HS=1 \rightarrow BS=0}$	$c_{HS=1 \rightarrow BS=0}$	$\beta_{HS=1 \rightarrow BS=0}$	$V_{HS=1 \rightarrow BS=0}$
0	1	1	1	1	1	1
10	0.9942(933)	0.9940(4)	1.0066(35)	1.0044(46)	0.9765(14)	1.0109(4)
20	0.9891(476)	0.9786(10)	1.0033(34)	0.9737(10)	0.9882(7)	0.9978(1)
30	0.9932(1427)	0.9561(14)	0.9967(32)	0.9693(12)	0.9412(35)	1.0044(2)
40	0.9836(928)	0.9429(23)	0.9834(4)	0.9781(9)	0.9294(42)	1.0044(2)
50	1.0268(1259)	0.9276(26)	0.9701(8)	0.9649(14)	0.9059(55)	0.9934(3)
60	0.9895(1105)	0.9111(35)	0.9502(13)	0.9474(21)	0.8235(222)	0.9737(10)
70	0.9667(1152)	0.8661(38)	0.9402(16)	0.8991(40)	0.8706(76)	0.9606(37)
80	0.9065(687)	0.8507(47)	0.9269(19)	0.8640(54)	0.8588(201)	0.9322(49)
90	0.8701(1487)	0.8397(49)	0.8970(27)	0.8640(54)	0.8118(228)	0.9125(56)
100	0.9398(2041)	0.7903(59)	0.8605(37)	0.7763(88)	0.7765(249)	0.8512(81)
110	0.8059(732)	0.7409(69)	0.8106(84)	0.7544(141)	0.7177(284)	0.8184(93)
120	0.7144(749)	0.6751(82)	0.7708(61)	0.6754(128)	0.6824(305)	0.7702(134)
130	0.7265(1165)	0.6257(93)	0.7309(105)	0.6097(154)	0.5765(367)	0.7199(154)
140	0.5948(918)	0.5434(109)	0.6312(131)	0.5526(177)	0.5177(401)	0.6346(166)
150	0.5095(848)	0.4885(175)	0.5548(185)	0.4254(271)	0.4941(415)	0.5033(239)
160	0.4528(798)	0.3787(198)	0.3555(238)	0.3597(209)	0.3294(512)	0.3720(291)
170	0.2616(437)	0.2141(231)	0.2193(307)	0.2149(398)	0.1882(595)	0.2188(352)
180	0.1428(783)	0.1043(253)	0.0964(340)	0.1404(427)	0.0941(651)	0.1313(386)
190	0.1147(1100)	0.0659(261)	0.0565(317)	0.0877(448)	0.0824(657)	0.0875(403)
200	0.009(1096)	0.0439(266)	0.0166(295)	0.0790(407)	0.0353(685)	0.0438(420)
210	-0.0190(1004)	0.0329(268)	0.0166(328)	0.0526(462)	0.0353(685)	0.0438(420)
220	0.0316(645)	0.0220(270)	0.0299(324)	0.0307(339)	0.0235(692)	0.0438(420)
230	0.0136(612)	-0.0110(277)	0.0066(364)	0.0307(514)	-0.0588(858)	0.0438(420)
240	-0.0143(853)	-0.0055(276)	0.0033(331)	0.0219(474)	-0.0235(720)	0.0219(429)
250	-0.0249(1328)	0.0055(273)	0	0.0175(476)	0	0.0219(429)
260	-0.0081(1117)	0.0220(270)	0	0.0175(432)	0.0235(692)	0
270	0.0007(535)	-0.0055(276)	-0.0133(336)	0.0219(430)	-0.0235(720)	0.0219(429)
280	0.0008(974)	-0.0055(276)	-0.0033(333)	0.0307(470)	-0.0235(720)	0.0219(429)
290	0	0	0	0	0	0

Fe_{0.3}Zn_{0.7}(btr)₂(NCS)₂·H₂O

Temps [min]	a	b	c	β	V
0	10.8969(15)	13.0427(15)	13.1292(14)	90.824(13)	1865.8(6)
10	10.8984(16)	13.0431(17)	13.1269(15)	90.800(14)	1865.8(6)
20	10.8998(16)	13.0430(17)	13.1269(16)	90.826(15)	1866.0(6)
30	10.9023(17)	13.0381(18)	13.1277(16)	90.835(15)	1865.8(6)
40	10.9010(17)	13.0421(19)	13.1276(17)	90.827(15)	1866.2(6)
50	10.9042(16)	13.0383(17)	13.1261(15)	90.845(14)	1866.0(6)
60	10.9066(18)	13.0350(20)	13.1239(18)	90.831(16)	1865.7(6)
70	10.9089(16)	13.0307(19)	13.1237(16)	90.867(15)	1865.3(6)
80	10.9085(16)	13.0343(19)	13.1182(16)	90.853(14)	1865.0(6)
90	10.9117(18)	13.0300(20)	13.1175(18)	90.880(16)	1864.9(6)
100	10.9146(17)	13.0270(20)	13.1156(17)	90.874(15)	1864.7(6)
110	10.9152(17)	13.0280(20)	13.1121(17)	90.884(15)	1864.3(6)
120	10.9174(17)	13.0260(20)	13.1094(17)	90.888(15)	1864.1(6)
130	10.9202(17)	13.0210(20)	13.1048(18)	90.894(16)	1863.1(6)
140	10.9228(18)	13.0170(20)	13.1032(18)	90.928(16)	1862.8(6)
150	10.9256(19)	13.0160(20)	13.0962(19)	90.947(17)	1862.1(7)
160	10.9278(18)	13.0100(20)	13.0948(19)	90.955(16)	1861.5(7)
170	10.9348(19)	13.0010(20)	13.0870(20)	90.960(17)	1860.2(7)
180	10.9341(17)	13.0050(20)	13.0789(19)	90.967(16)	1859.5(7)
190	10.9349(19)	13.0010(20)	13.0740(20)	90.978(17)	1858.4(7)
200	10.9400(20)	12.9950(20)	13.0700(20)	91.007(17)	1857.9(7)
210	10.9457(19)	12.9900(20)	13.0633(19)	91.024(16)	1857.1(7)
220	10.9528(18)	12.9810(20)	13.0534(19)	91.041(16)	1855.6(7)
230	10.9549(17)	12.9750(20)	13.0505(18)	91.047(15)	1854.7(7)
240	10.9592(18)	12.9670(20)	13.0455(18)	91.071(16)	1853.5(7)
250	10.9636(18)	12.9590(20)	13.0389(19)	91.088(16)	1852.2(6)
260	10.9681(18)	12.9520(20)	13.0300(18)	91.111(16)	1850.6(6)
270	10.9717(18)	12.9432(19)	13.0244(17)	91.138(15)	1849.2(6)
280	10.9800(20)	12.9320(20)	13.0158(19)	91.183(17)	1847.7(6)
290	10.9830(20)	12.9260(20)	13.0074(18)	91.186(17)	1846.2(6)
300	10.9940(20)	12.9054(19)	12.9896(15)	91.222(16)	1842.5(6)
310	10.9990(20)	12.8990(20)	12.9853(16)	91.270(16)	1842.0(6)
320	11.0065(19)	12.8882(19)	12.9828(14)	91.286(15)	1841.2(6)
330	11.0103(19)	12.8859(18)	12.9789(14)	91.295(14)	1840.9(6)
340	11.0147(19)	12.8787(19)	12.9763(14)	91.316(14)	1840.3(6)
350	11.0164(19)	12.8759(19)	12.9739(14)	91.334(14)	1839.8(7)
360	11.0170(19)	12.8740(20)	12.9716(15)	91.338(15)	1839.2(7)
370	11.0182(19)	12.8730(20)	12.9690(14)	91.336(14)	1839.0(7)
380	11.0210(20)	12.8660(20)	12.9686(16)	91.328(16)	1838.4(7)
390	11.0200(20)	12.8690(20)	12.9655(15)	91.362(15)	1838.3(7)
400	11.0228(18)	12.8675(19)	12.9656(14)	91.341(13)	1838.5(7)
410	11.0220(20)	12.8640(20)	12.9655(15)	91.350(15)	1837.8(7)
420	11.0232(19)	12.8640(20)	12.9652(14)	91.365(14)	1838.0(7)
430	11.0240(20)	12.8640(20)	12.9630(15)	91.366(15)	1837.7(7)
440	11.0250(20)	12.8660(20)	12.9646(14)	91.363(14)	1838.4(7)
450	11.0240(20)	12.8640(20)	12.9640(15)	91.373(15)	1837.9(7)
460	11.0260(20)	12.8590(20)	12.9636(15)	91.363(16)	1837.4(7)
470	11.0240(20)	12.8630(20)	12.9613(15)	91.363(15)	1837.3(7)
480	11.0250(20)	12.8610(20)	12.9617(15)	91.360(15)	1837.4(7)
490	11.0250(19)	12.8610(20)	12.9620(15)	91.354(14)	1837.4(7)
500	11.0260(20)	12.8610(20)	12.9612(15)	91.365(15)	1837.4(7)

Réflexions considérées : 133, 135, 154, 481, 044, 132, 133, 023, 350, 132, 153, 333, 133, 222, 314

Temps [min]	Intensités diffractées normalisées	Paramètres de maille normalisés				
		$a_{HS=1 \rightarrow BS=0}$	$b_{HS=1 \rightarrow BS=0}$	$c_{HS=1 \rightarrow BS=0}$	$\beta_{HS=1 \rightarrow BS=0}$	$V_{HS=1 \rightarrow BS=0}$
0	1	1	1	1	1	1
10	0.9896(1562)	0.9884(11)	1.0022(11)	0.9863(8)	1.0444(4)	1
20	0.9095(1469)	0.9775(14)	1.0017(11)	0.9863(14)	0.9963(39)	1.0070(3)
30	0.9589(1372)	0.9582(27)	0.9747(21)	0.9911(13)	0.9797(47)	1
40	0.9260(2028)	0.9682(24)	0.9967(23)	0.9905(20)	0.9945(40)	1.0141(6)
50	0.9485(1541)	0.9435(23)	0.9758(16)	0.9815(9)	0.9612(39)	1.0070(3)
60	0.9138(2060)	0.9249(44)	0.9576(36)	0.9685(29)	0.9871(62)	0.9965(2)
70	0.8560(1455)	0.9070(33)	0.9340(35)	0.9673(18)	0.9205(78)	0.9824(8)
80	0.8533(1479)	0.9101(32)	0.9538(31)	0.9345(23)	0.9464(46)	0.9718(13)
90	0.8817(1840)	0.8854(54)	0.9301(41)	0.9304(36)	0.8965(109)	0.9683(15)
100	0.8279(1862)	0.8629(53)	0.9136(44)	0.9190(32)	0.9076(85)	0.9613(18)
110	0.8228(1666)	0.8582(54)	0.9191(43)	0.8982(35)	0.8891(94)	0.9472(24)
120	0.7337(1515)	0.8412(59)	0.9081(45)	0.8821(38)	0.8817(98)	0.9401(27)
130	0.7763(1507)	0.8195(64)	0.8806(51)	0.8548(49)	0.8706(122)	0.9049(44)
140	0.7220(2303)	0.7994(78)	0.8586(55)	0.8452(51)	0.8078(155)	0.8944(48)
150	0.7035(1763)	0.7777(91)	0.8531(56)	0.8036(64)	0.7726(192)	0.8697(95)
160	0.6596(2443)	0.7607(88)	0.8200(62)	0.7952(65)	0.7579(181)	0.8486(105)
170	0.7438(1465)	0.7064(111)	0.7705(72)	0.7488(79)	0.7486(204)	0.8028(125)
180	0.6532(1248)	0.7119(94)	0.7925(67)	0.7006(81)	0.7357(192)	0.7782(137)
190	0.6614(1222)	0.7057(111)	0.7705(72)	0.6714(92)	0.7153(221)	0.7394(154)
200	0.5929(1529)	0.6662(129)	0.7375(78)	0.6476(97)	0.6617(249)	0.7218(163)
210	0.5687(1661)	0.6220(133)	0.7100(83)	0.6077(97)	0.6303(247)	0.6937(175)
220	0.5915(1519)	0.5670(141)	0.6604(93)	0.5488(108)	0.5989(263)	0.6408(200)
230	0.5150(1778)	0.5507(137)	0.6274(99)	0.5315(105)	0.5878(250)	0.6092(214)
240	0.4763(1343)	0.5174(146)	0.5834(108)	0.5018(110)	0.5434(292)	0.5669(233)
250	0.4455(2030)	0.4833(163)	0.5394(116)	0.4625(123)	0.5120(308)	0.5211(219)
260	0.3100(1460)	0.4485(173)	0.5008(124)	0.4095(126)	0.4695(330)	0.4648(245)
270	0.3330(2004)	0.4206(180)	0.4524(127)	0.3762(126)	0.4196(337)	0.4155(268)
280	0.3614(2161)	0.3563(213)	0.3908(145)	0.3250(146)	0.3364(417)	0.3627(292)
290	0.2824(1675)	0.3331(220)	0.3577(151)	0.2750(149)	0.3309(420)	0.3099(316)
300	0.1773(1371)	0.2479(243)	0.2444(168)	0.1690(149)	0.2643(436)	0.1796(376)
310	0.1037(1319)	0.2091(253)	0.2091(180)	0.1435(160)	0.1756(482)	0.1620(384)
320	0.1256(1176)	0.1510(261)	0.1497(186)	0.1286(150)	0.1460(479)	0.1338(396)
330	0.1640(1183)	0.1216(269)	0.1370(183)	0.1054(154)	0.1294(469)	0.1232(401)
340	0.0896(1393)	0.0875(278)	0.0974(196)	0.0899(157)	0.0906(489)	0.1021(411)
350	0.0915(1866)	0.0744(282)	0.0820(199)	0.0756(160)	0.0573(506)	0.0845(454)
360	0.1021(1627)	0.0697(291)	0.0715(206)	0.0619(168)	0.0499(529)	0.0634(464)
370	0.0851(1667)	0.0604(286)	0.0660(207)	0.0464(165)	0.0536(508)	0.0563(467)
380	0.0316(2055)	0.0387(299)	0.0275(215)	0.0440(177)	0.0684(538)	0.0352(477)
390	0.0940(2229)	0.0465(297)	0.0440(212)	0.0256(174)	0.0055(552)	0.0317(478)
400	0.1106(1708)	0.0248(288)	0.0358(208)	0.0262(168)	0.0444(495)	0.0387(475)
410	0.0697(1478)	0.0310(301)	0.0165(217)	0.0256(174)	0.0277(540)	0.0141(487)
420	0.0662(2083)	0.0217(296)	0.0165(217)	0.0238(169)	0	0.0211(483)
430	0.0698(1521)	0.0155(306)	0.0165(217)	0.0107(177)	-0.0018(555)	0.0106(488)
440	0.0164(1429)	0.0077(308)	0.0275(215)	0.0202(169)	0.0037(534)	0.0352(477)
450	0.0000(1893)	0.0155(306)	0.0165(217)	0.0167(176)	-0.0148(562)	0.0176(485)
460	0.0326(1448)	0	-0.0110(222)	0.0143(176)	0.0037(571)	0
470	0.0167(1533)	0.0155(306)	0.0110(218)	0.0006(178)	0.0037(553)	-0.0035(495)
480	0.0024(1879)	0.0077(308)	0	0.0030(178)	0.0092(550)	0
490	0.0520(1624)	0.0077(300)	0	0.0048(178)	0.0203(526)	0
500	0	0	0	0	0	0

III.8 Photoexcitation composés dilués

Fe_{0,8}Zn_{0,2}(btr)₂(NCS)₂ – Détection d'effet seuil

run_#	temps	run	laser_power	a	b	c	beta	V
1	0	1	0	11.124(5)	12.623(6)	12.754(4)	91.93(4)	1790(2)
2	2	1	0.5	11.125(5)	12.619(5)	12.759(4)	91.91(3)	1790(2)
3	4	2	0.5	11.120(6)	12.621(7)	12.768(5)	91.91(4)	1791(2)
4	6	3	0.5	11.126(5)	12.623(6)	12.752(4)	91.92(4)	1790(2)
5	8	4	0.5	11.128(5)	12.618(6)	12.765(5)	91.93(4)	1791(2)
6	10	5	0.5	11.126(5)	12.624(5)	12.765(4)	91.95(3)	1791(2)
7	12	6	0.5	11.124(5)	12.625(6)	12.756(4)	91.96(4)	1790(2)
8	14	7	0.5	11.117(7)	12.635(7)	12.757(5)	91.9(4)	1791(2)
9	16	8	0.5	11.127(6)	12.630(6)	12.750(5)	91.91(4)	1791(2)
10	18	9	0.5	11.122(8)	12.629(8)	12.748(6)	92.01(5)	1789(2)
11	20	10	0.5	11.122(8)	12.629(8)	12.748(6)	92.01(5)	1789(2)
12	22	11	0.5	11.128(8)	12.623(5)	12.754(4)	91.91(4)	1790(2)
13	24	12	0.5	11.120(5)	12.626(6)	12.751(4)	91.95(4)	1789(2)
14	26	13	0.5	11.125(6)	12.631(7)	12.746(5)	91.94(5)	1790(2)
15	28	14	0.5	11.123(6)	12.624(6)	12.747(5)	91.99(4)	1789(2)
16	30	15	0.5	11.122(5)	12.620(5)	12.753(4)	91.98(3)	1789(2)
17	32	16	0.5	11.122(5)	12.624(6)	12.753(4)	91.96(4)	1789(2)
18	34	17	0.5	11.123(7)	12.627(7)	12.746(6)	92.00(5)	1789(2)
19	36	18	0.5	11.127(7)	12.625(8)	12.745(6)	92.01(5)	1789(2)
20	38	19	0.5	11.121(5)	12.624(5)	12.753(4)	91.99(3)	1789(2)
21	40	20	0.5	11.121(5)	12.624(5)	12.753(4)	91.99(3)	1789(2)
22	42	21	0.5	11.116(5)	12.624(6)	12.759(4)	91.95(4)	1789(2)
23	44	22	0.5	11.123(6)	12.628(7)	12.744(5)	91.98(4)	1789(2)
24	46	23	0.5	11.121(5)	12.617(5)	12.754(4)	91.96(3)	1789(2)
25	48	24	0.5	11.122(5)	12.617(5)	12.754(4)	91.96(3)	1789(2)
26	50	25	0.5	11.116(5)	12.627(5)	12.757(4)	91.96(3)	1790(2)
27	52	26	0.5	11.120(5)	12.619(5)	12.756(4)	91.98(3)	1789(2)
28	54	27	0.5	11.119(5)	12.623(5)	12.752(4)	91.93(3)	1789(2)
29	56	28	0.5	11.118(8)	12.620(9)	12.767(7)	91.87(6)	1790(2)
30	58	29	0.5	11.114(6)	12.627(7)	12.759(5)	91.95(4)	1789(2)
31	60	30	0.5	11.121(5)	12.621(5)	12.753(4)	91.91(3)	1789(2)
32	62	1	1.2	11.116(5)	12.623(5)	12.756(4)	91.93(3)	1789(2)
33	64	2	1.2	11.120(5)	12.618(5)	12.756(4)	91.93(3)	1789(2)
34	66	3	1.2	11.117(5)	12.618(6)	12.766(4)	91.94(4)	1790(2)
35	68	4	1.2	11.115(5)	12.619(6)	12.762(5)	91.90(4)	1789(2)
36	70	5	1.2	11.119(7)	12.628(8)	12.737(6)	92.00(5)	1787(2)
37	72	6	1.2	11.115(6)	12.624(6)	12.746(5)	92.00(4)	1787(2)
38	74	7	1.2	11.116(5)	12.621(5)	12.753(4)	91.95(3)	1788(2)
39	76	8	1.2	11.117(5)	12.622(5)	12.755(4)	91.96(3)	1789(2)
40	78	9	1.2	11.117(5)	12.623(4)	12.754(4)	91.97(3)	1789(2)
41	80	10	1.2	11.117(4)	12.619(5)	12.753(4)	91.96(3)	1789(2)
42	82	11	1.2	11.116(4)	12.622(5)	12.752(5)	91.93(3)	1788(2)
43	84	12	1.2	11.114(5)	12.623(5)	12.754(4)	91.94(3)	1788(2)
44	86	13	1.2	11.114(5)	12.618(6)	12.754(4)	91.94(3)	1788(2)
45	88	14	1.2	11.115(4)	12.621(5)	12.758(4)	91.94(3)	1789(2)
46	90	15	1.2	11.116(4)	12.623(5)	12.755(4)	91.93(3)	1789(2)
47	92	16	1.2	11.117(4)	12.621(5)	12.754(4)	91.93(3)	1789(2)
48	94	17	1.2	11.115(4)	12.625(5)	12.757(4)	91.97(3)	1789(2)
49	96	18	1.2	11.116(5)	12.620(4)	12.755(4)	91.95(3)	1788(2)
50	98	19	1.2	11.115(5)	12.621(5)	12.755(4)	91.95(3)	1788(2)
51	100	20	1.2	11.115(4)	12.619(5)	12.761(4)	91.95(3)	1789(2)

Annexes

52	102	21	1.2	11.112(6)	12.621(5)	12.762(5)	91.91(4)	1789(2)
53	104	22	1.2	11.116(5)	12.623(5)	12.752(4)	91.96(3)	1788(2)
54	106	23	1.2	11.115(4)	12.621(5)	12.755(4)	91.93(3)	1788(2)
55	108	24	1.2	11.117(4)	12.619(5)	12.759(4)	91.96(3)	1789(2)
56	110	25	1.2	11.116(5)	12.620(5)	12.752(4)	91.95(3)	1788(2)
57	112	26	1.2	11.116(5)	12.623(5)	12.752(4)	91.95(3)	1788(2)
58	114	27	1.2	11.116(5)	12.619(5)	12.757(4)	91.93(3)	1788(2)
59	116	28	1.2	11.116(4)	12.619(5)	12.756(4)	91.97(3)	1788(2)
60	118	29	1.2	11.115(5)	12.618(6)	12.759(4)	91.93(3)	1788(2)
61	120	30	1.2	11.115(5)	12.618(5)	12.754(4)	91.96(3)	1788(2)
62	122	1	3	11.117(4)	12.618(5)	12.757(4)	91.99(3)	1788(2)
63	124	2	3	11.116(4)	12.621(4)	12.755(4)	91.96(3)	1788(2)
64	126	3	3	11.116(4)	12.620(4)	12.753(4)	91.98(3)	1788(2)
65	128	4	3	11.117(5)	12.620(5)	12.752(4)	91.96(3)	1788(2)
66	130	5	3	11.117(5)	12.626(5)	12.742(5)	91.99(3)	1787(2)
67	132	6	3	11.118(5)	12.622(5)	12.748(4)	91.99(3)	1788(2)
68	134	7	3	11.113(5)	12.624(5)	12.755(4)	91.94(3)	1788(2)
69	136	8	3	11.116(5)	12.629(5)	12.742(5)	91.99(3)	1788(2)
70	138	9	3	11.114(5)	12.622(5)	12.763(4)	91.95(4)	1789(2)
71	140	10	3	11.117(4)	12.619(4)	12.757(4)	91.96(3)	1789(2)
72	142	11	3	11.114(5))	12.622(5)	12.756(4)	91.94(3)	1788(2)
73	144	12	3	11.113(5)	12.623(5)	12.757(4)	91.97(3)	1789(2)
74	146	13	3	11.117(5)	12.622(5)	12.752(4)	91.93(3)	1788(2)
75	148	14	3	11.114(5)	12.624(5)	12.754(4)	91.92(3)	1788(2)
76	150	15	3	11.116(4)	12.622(5)	12.755(4)	92.00(3)	1789(2)
77	152	16	3	11.114(5)	12.620(5)	12.759(4)	91.97(3)	1788(2)
78	154	17	3	11.118(5)	12.620(5)	12.756(4)	91.97(3)	1789(2)
79	156	18	3	11.114(5)	12.617(5)	12.761(4)	91.98(3)	1788(2)
80	158	19	3	11.115(5)	12.619(5)	12.761(4)	91.95(4)	1789(2)
81	160	20	3	11.116(5)	12.620(5)	12.754(4)	91.97(3)	1788(2)
82	162	21	3	11.113(5)	12.626(5)	12.755(4)	91.96(3)	1789(2)
83	164	22	3	11.114(5)	12.621(5)	12.752(4)	91.94(3)	1788(2)
84	166	23	3	11.113(5)	12.621(5)	12.761(4)	91.94(3)	1789(2)
85	168	24	3	11.115(4)	12.627(4)	12.744(4)	91.97(3)	1788(2)
86	170	25	3	11.113(5)	12.622(5)	12.752(4)	91.96(3)	1788(2)
87	172	26	3	11.113(4)	12.622(5)	12.754(4)	91.93(3)	1788(2)
88	174	27	3	11.114(4)	12.620(5)	12.755(4)	91.94(3)	1788(2)
89	176	28	3	11.116(4)	12.622(5)	12.750(4)	91.99(3)	1788(2)
90	178	29	3	11.111(5)	12.626(5)	12.758(4)	91.92(4)	1789(2)
91	180	30	3	11.113(5)	12.623(5)	12.760(4)	91.93(3)	1789(2)
92	182	1	5.5	11.115(4)	12.619(5)	12.758(4)	91.94(3)	1788(2)
93	184	2	5.5	11.112(5)	12.626(5)	12.755(4)	91.96(3)	1788(2)
94	186	3	5.5	11.116(4)	12.620(5)	12.760(4)	91.93(3)	1789(2)
95	188	4	5.5	11.114(4)	12.624(5)	12.758(4)	91.96(3)	1789(2)
96	190	5	5.5	11.112(5)	12.628(5)	12.758(4)	91.97(3)	1789(2)
97	192	6	5.5	11.115(5)	12.625(5)	12.755(4)	91.96(4)	1789(2)
98	194	7	5.5	11.115(4)	12.622(5)	12.763(4)	91.94(3)	1790(2)
99	196	8	5.5	11.110(8)	12.636(9)	12.764(7)	91.89(5)	1791(2)
100	198	9	5.5	11.115(6)	12.619(7)	12.765(6)	91.99(5)	1789(2)
101	200	10	5.5	11.112(8)	12.637(9)	12.755(7)	91.94(6)	1790(2)
102	202	11	5.5	11.117(5)	12.628(5)	12.759(4)	91.95(3)	1790(2)
103	204	12	5.5	11.114(5)	12.628(4)	12.759(4)	92.00(3)	1790(2)
104	206	13	5.5	11.117(4)	12.621(5)	12.757(4)	91.98(3)	1789(2)
105	208	14	5.5	11.111(7)	12.638(7)	12.760(6)	91.89(5)	1791(2)
106	210	15	5.5	11.116(4)	12.626(5)	12.759(4)	91.97(3)	1790(2)
107	212	16	5.5	11.118(4)	12.623(5)	12.760(4)	91.97(3)	1790(2)

Annexes

108	214	17	5.5	11.112(5)	12.623(6)	12.768(4)	91.93(4)	1790(2)
109	216	18	5.5	11.113(5)	12.629(5)	12.76(4)	92.00(3)	1790(2)
110	218	19	5.5	11.112(5)	12.626(6)	12.765(4)	91.92(4)	1790(2)
111	220	20	5.5	11.118(5)	12.621(5)	12.764(4)	91.92(3)	1790(2)
112	222	21	5.5	11.116(5)	12.625(6)	12.759(4)	91.94(4)	1790(2)
113	224	22	5.5	11.116(5)	12.626(5)	12.759(4)	91.98(3)	1790(2)
114	226	23	5.5	11.115(5)	12.627(5)	12.760(4)	91.94(4)	1790(2)
115	228	24	5.5	11.115(7)	12.636(8)	12.755(6)	91.89(5)	1791(2)
116	230	25	5.5	11.112(5)	12.628(5)	12.761(4)	91.98(3)	1790(2)
117	232	26	5.5	11.112(5)	12.625(5)	12.765(4)	91.97(3)	1790(2)
118	234	27	5.5	11.116(5)	12.628(5)	12.756(5)	91.98(4)	1790(2)
119	236	28	5.5	11.115(4)	12.626(5)	12.763(4)	91.95(3)	1790(2)
120	238	29	5.5	11.115(4)	12.626(5)	12.762(4)	91.93(3)	1790(2)
121	240	30	5.5	11.115(5)	12.626(5)	12.762(4)	91.93(3)	1790(2)
122	242	1	7.5	11.115(5)	12.626(5)	12.759(4)	91.97(3)	1789(2)
123	244	2	7.5	11.116(5)	12.630(5)	12.754(4)	91.96(3)	1790(2)
124	246	3	7.5	11.117(5)	12.625(5)	12.760(4)	91.95(3)	1790(2)
125	248	4	7.5	11.116(5)	12.625(5)	12.758(4)	91.98(3)	1789(2)
126	250	5	7.5	11.115(5)	12.626(5)	12.760(4)	91.96(3)	1790(2)
127	252	6	7.5	11.115(5)	12.624(5)	12.764(4)	91.93(3)	1790(2)
128	254	7	7.5	11.116(5)	12.626(5)	12.760(4)	91.95(3)	1790(2)
129	256	8	7.5	11.112(5)	12.628(5)	12.761(4)	91.93(3)	1790(2)
130	258	9	7.5	11.118(5)	12.623(5)	12.758(4)	91.95(3)	1789(2)
131	260	10	7.5	11.116(5)	12.623(5)	12.765(4)	91.92(3)	1790(2)
132	262	11	7.5	11.115(4)	12.627(5)	12.763(4)	91.94(3)	1790(2)
133	264	12	7.5	11.117(4)	12.628(5)	12.762(4)	91.93(3)	1790(2)
134	266	13	7.5	11.116(5)	12.627(5)	12.761(4)	91.93(3)	1790(2)
135	268	14	7.5	11.116(4)	12.627(5)	12.757(4)	91.95(3)	1790(2)
136	270	15	7.5	11.116(4)	12.624(5)	12.761(4)	91.95(3)	1790(2)
137	272	16	7.5	11.116(5)	12.630(5)	12.761(4)	91.94(3)	1790(2)
138	274	17	7.5	11.120(4)	12.627(6)	12.754(4)	91.97(3)	1790(2)
139	276	18	7.5	11.119(4)	12.625(5)	12.760(4)	91.94(3)	1790(2)
140	278	19	7.5	11.118(4)	12.622(5)	12.762(4)	91.95(3)	1790(2)
141	280	20	7.5	11.117(4)	12.628(5)	12.756(4)	91.93(3)	1790(2)
142	282	21	7.5	11.117(5)	12.626(5)	12.754(4)	91.98(4)	1789(2)
143	284	22	7.5	11.116(5)	12.627(5)	12.760(4)	91.96(4)	1790(2)
144	286	23	7.5	11.115(4)	12.624(5)	12.762(4)	91.95(4)	1790(2)
145	288	24	7.5	11.118(4)	12.630(5)	12.756(4)	91.96(4)	1790(2)
146	290	25	7.5	11.116(4)	12.624(5)	12.763(4)	91.90(4)	1790(2)
147	292	26	7.5	11.114(4)	12.625(5)	12.764(4)	91.94(4)	1790(2)
148	294	27	7.5	11.117(4)	12.627(5)	12.763(4)	91.93(4)	1791(2)
149	296	28	7.5	11.117(4)	12.625(5)	12.761(4)	91.93(4)	1790(2)
150	298	29	7.5	11.116(4)	12.627(5)	12.762(4)	91.94(4)	1790(2)
151	300	30	7.5	11.114(4)	12.626(5)	12.764(4)	91.94(4)	1790(2)
152	302	1	10	11.117(4)	12.625(5)	12.757(4)	91.94(3)	1789(2)
153	304	2	10	11.115(4)	12.628(5)	12.762(4)	91.93(3)	1790(2)
154	306	3	10	11.115(5)	12.627(5)	12.765(4)	91.93(3)	1790(2)
155	308	4	10	11.117(4)	12.628(5)	12.758(4)	91.94(3)	1790(2)
156	310	5	10	11.115(5)	12.629(6)	12.757(4)	91.95(4)	1790(2)
157	312	6	10	11.120(4)	12.624(5)	12.765(4)	91.91(3)	1790(2)
158	314	7	10	11.115(5)	12.629(5)	12.760(4)	91.94(4)	1790(2)
159	316	8	10	11.115(4)	12.627(5)	12.763(4)	91.93(3)	1790(2)
160	318	9	10	11.115(4)	12.628(5)	12.762(4)	91.91(3)	1790(2)
161	320	10	10	11.115(5)	12.629(5)	12.767(4)	91.89(4)	1791(2)
162	322	11	10	11.118(4)	12.630(5)	12.762(4)	91.95(3)	1791(2)
163	324	12	10	11.115(5)	12.630(5)	12.763(4)	91.94(3)	1791(2)

Annexes

164	326	13	10	11.114(5)	12.628(5)	12.766(4)	91.91(3)	1791(2)
165	328	14	10	11.118(4)	12.630(5)	12.759(4)	91.96(3)	1791(2)
166	330	15	10	11.117(5)	12.631(5)	12.765(4)	91.91(3)	1791(2)
167	332	16	10	11.114(5)	12.635(5)	12.760(4)	91.93(3)	1791(2)
168	334	17	10	11.119(4)	12.636(5)	12.756(4)	91.94(3)	1791(2)
169	336	18	10	11.119(5)	12.628(6)	12.758(4)	91.93(4)	1790(2)
170	338	19	10	11.116(4)	12.633(5)	12.762(4)	91.91(4)	1791(2)
171	340	20	10	11.116(5)	12.633(6)	12.767(4)	91.88(4)	1792(2)
172	342	21	10	11.113(5)	12.632(5)	12.762(4)	91.90(4)	1790(2)
173	344	22	10	11.116(5)	12.635(5)	12.764(4)	91.90(3)	1792(2)
174	346	23	10	11.123(8)	12.626(10)	12.746(8)	92.08(6)	1789(2)
175	348	24	10	11.117(4)	12.626(5)	12.761(4)	91.94(3)	1790(2)
176	350	25	10	11.121(4)	12.628(5)	12.764(4)	91.95(3)	1791(2)
177	352	26	10	11.115(5)	12.630(5)	12.764(4)	91.91(3)	1791(2)
178	354	27	10	11.115(5)	12.634(5)	12.762(4)	91.90(4)	1791(2)
179	356	28	10	11.111(6)	12.632(6)	12.766(5)	91.86(4)	1791(2)
180	358	29	10	11.117(4)	12.634(5)	12.766(4)	91.91(3)	1792(2)
181	360	30	10	11.118(5)	12.630(6)	12.765(5)	91.90(4)	1791(2)
182	362	1	25	11.117(5)	12.627(5)	12.766(4)	91.92(3)	1791(2)
183	364	2	25	11.116(5)	12.634(5)	12.770(4)	91.87(4)	1792(2)
184	366	3	25	11.113(5)	12.645(7)	12.762(5)	91.91(4)	1792(2)
185	368	4	25	11.111(5)	12.646(6)	12.762(5)	91.95(3)	1792(2)
186	370	5	25	11.114(6)	12.634(6)	12.770(5)	91.93(4)	1792(2)
187	372	6	25	11.116(5)	12.641(5)	12.771(4)	91.93(3)	1793(2)
188	374	7	25	11.114(4)	12.645(6)	12.771(4)	91.91(3)	1794(2)
189	376	8	25	11.111(6)	12.645(7)	12.773(5)	91.91(4)	1793(2)
190	378	9	25	11.104(10)	12.655(9)	12.774(8)	91.97(6)	1794(2)
191	380	10	25	11.108(7)	12.648(8)	12.776(6)	91.86(5)	1794(2)
192	382	11	25	11.111(7)	12.652(8)	12.767(7)	91.90(5)	1794(2)
193	384	12	25	11.092(9)	12.656(9)	12.782(8)	91.83(5)	1793(2)
194	386	13	25	11.087(10)	12.643(8)	12.794(8)	91.79(6)	1793(2)
195	388	14	25	11.085(11)	12.650(11)	12.793(9)	91.82(6)	1793(3)
196	390	15	25	11.089(10)	12.656(11)	12.787(9)	91.84(6)	1794(2)
197	392	16	25	11.094(9)	12.646(11)	12.777(8)	91.90(5)	1792(2)
198	394	17	25	11.100(8)	12.656(9)	12.761(7)	91.92(5)	1792(2)
199	396	18	25	11.094(11)	12.667(14)	12.783(12)	91.82(8)	1795(3)
200	398	19	25	11.104(8)	12.656(9)	12.771(8)	91.87(6)	1794(2)
201	400	20	25	11.089(10)	12.649(12)	12.795(11)	91.81(7)	1794(3)
202	402	21	25	11.075(13)	12.667(14)	12.788(13)	91.85(9)	1793(3)
203	404	22	25	11.090(10)	12.666(11)	12.776(9)	91.86(6)	1794(3)
204	406	23	25	11.085(11)	12.661(11)	12.778(11)	91.79(7)	1792(3)
205	408	24	25	11.087(8)	12.655(9)	12.784(9)	91.78(6)	1793(3)
206	410	25	25	11.091(12)	12.665(14)	12.792(14)	91.80(9)	1796(3)
207	412	26	25	11.096(11)	12.657(13)	12.768(12)	91.75(8)	1792(2)
208	414	27	25	11.103(8)	12.653(10)	12.777(9)	91.86(6)	1794(2)
209	416	28	25	11.088(13)	12.675(14)	12.783(12)	91.81(9)	1793(3)
210	418	29	25	11.090(15)	12.676(18)	12.793(16)	91.82(11)	1798(4)
211	420	30	25	11.091(13)	12.662(13)	12.780(12)	91.87(10)	1794(3)
212	422	1	40	11.087(11)	12.665(15)	12.791(13)	91.82(8)	1795(3)
213	424	2	40	11.085(15)	12.677(18)	12.816(17)	91.73(11)	1800(4)
214	426	3	40	11.086(18)	12.67(20)	12.826(18)	91.86(13)	1800(4)
215	428	4	40	11.080(20)	12.70(20)	12.81(2)	91.91(15)	1802(4)
216	430	5	40	11.060(30)	12.74(30)	12.86(3)	91.87(19)	1811(5)
217	432	6	40	11.060(30)	12.72(30)	12.85(2)	92.00(18)	1807(5)
218	434	7	40	11.090(30)	12.72(30)	12.85(3)	92.0(2)	1811(6)
219	436	8	40	11.060(50)	12.77(40)	12.92(4)	91.6(3)	1824(6)

Annexes

220	438	9	40	11.060(60)	12.76(50)	12.97(4)	91.30(4)	1829(6)
221	440	10	40	11.04(5)	12.83(3)	13.00(3)	90.70(3)	1843(7)
222	442	11	40	10.99(6)	12.84(4)	13.03(4)	91.60(4)	1837(7)
223	444	12	40	11.02(5)	12.86(3)	13.04(3)	91.10(3)	1849(7)
224	446	13	40	10.96(6)	12.97(4)	12.99(4)	90.4(3)	1847(8)
225	448	14	40	10.96(4)	12.99(3)	13.02(3)	91.2(3)	1854(7)
226	450	15	40	10.97(2)	12.956(19)	13.068(19)	91.00(19)	1856(6)
227	452	16	40	10.932(17)	12.982(18)	13.085(12)	90.72(10)	1857(6)
228	454	17	40	10.913(19)	13.03(2)	13.047(13)	91.08(10)	1854(6)
229	456	18	40	10.903(15)	13.038(13)	13.074(10)	90.98(8)	1858(6)
230	458	19	40	10.918(19)	13.036(18)	13.071(12)	90.89(10)	1860(5)
231	460	20	40	10.890(18)	13.054(19)	13.076(12)	90.67(10)	1859(5)
232	462	21	40	10.893(12)	13.048(11)	13.092(8)	90.92(6)	1861(5)
233	464	22	40	10.858(15)	13.061(14)	13.093(12)	91.10(9)	1856(5)
234	466	23	40	10.866(13)	13.064(12)	13.098(10)	90.92(8)	1859(5)
235	468	24	40	10.872(13)	13.057(12)	13.097(11)	90.95(8)	1859(5)
236	470	25	40	10.882(13)	13.039(13)	13.095(11)	90.99(9)	1858(4)
237	472	26	40	10.87(6)	13.05(5)	13.11(3)	90.40(3)	1860(8)
238	474	27	40	10.88(2)	13.093(19)	13.066(16)	90.570(17)	1861(8)
239	476	28	40	10.85(2)	13.155(18)	13.081(14)	90.700(14)	1867(7)
240	478	29	40	10.89(3)	13.11(2)	13.104(17)	90.60(2)	1872(8)
241	480	30	40	10.87(3)	13.11(2)	13.1(2)	90.70(2)	1866(7)
242	482	1	60	10.82(3)	13.104(16)	13.2(2)	90.1(2)	1873(8)
243	484	2	60	10.88(3)	13.18(2)	13.092(18)	90.0(2)	1877(7)
244	486	3	60	10.84(2)	13.169(18)	13.097(16)	90.04(19)	1869(6)
245	488	4	60	10.89(3)	13.114(17)	13.09(2)	90.68(17)	1869(8)
246	490	5	60	10.85(3)	13.2(2)	13.129(16)	90.01(19)	1881(8)
247	492	6	60	10.86(2)	13.156(17)	13.114(13)	90.34(15)	1874(7)
248	494	7	60	10.84(2)	13.200(19)	13.140(15)	90.01(17)	1881(8)
249	496	8	60	10.87(3)	13.16(2)	13.113(18)	90.1(2)	1876(7)
250	498	9	60	10.82(2)	13.12(12)	13.19(2)	90.07(19)	1874(7)
251	500	10	60	10.83(2)	13.191(18)	13.134(13)	90.07(16)	1877(7)
252	502	11	60	10.84(2)	13.206(19)	13.132(14)	90.12(18)	1879(8)
253	504	12	60	10.87(2)	13.142(16)	13.117(14)	90.57(14)	1874(7)
254	506	13	60	10.84(3)	13.20(2)	13.141(17)	90.19(19)	1880(7)
255	508	14	60	10.83(3)	13.20(2)	13.118(15)	90.08(19)	1876(7)
256	510	15	60	10.86(2)	13.146(17)	13.122(13)	90.29(14)	1873(8)
257	512	16	60	10.84(3)	13.21(2)	13.142(15)	90.09(19)	1882(8)
258	514	17	60	10.85(2)	13.164(16)	13.108(14)	90.24(15)	1872(7)
259	516	18	60	10.83(2)	13.19(2)	13.122(15)	90.11(18)	1873(7)
260	518	19	60	10.87(2)	13.151(15)	13.124(15)	90.35(16)	1877(7)
261	520	20	60	10.89(2)	13.138(14)	13.123(14)	90.57(16)	1878(7)
262	522	21	60	10.87(3)	13.11(2)	13.12(2)	90.4(2)	1868(8)
263	524	22	60	10.83(2)	13.170(17)	13.133(17)	90.08(16)	1873(7)
264	526	23	60	10.85(2)	13.183(19)	13.104(19)	90.26(17)	1873(7)
265	528	24	60	10.84(3)	13.20(2)	13.123(20)	90.0(2)	1877(7)
266	530	25	60	10.88(3)	13.11(2)	13.131(20)	90.53(19)	1872(8)
267	532	26	60	10.87(3)	13.09(2)	13.118(17)	90.48(19)	1867(8)
268	534	27	60	10.86(3)	13.13(2)	13.121(17)	90.48(19)	1871(8)
269	536	28	60	10.92(3)	13.05(2)	13.129(19)	90.8(2)	1871(7)
270	538	29	60	10.89(3)	13.10(2)	13.12(2)	90.5(2)	1872(6)
271	540	30	60	10.89(3)	13.26(2)	13.103(15)	90.4(2)	1893(8)

run_#	temps	run	Laser power	abs = 0 → HS = 1	bBS = 0 → HS = 1	cBS = 0 → HS = 1	β BS = 0 → HS = 1	VBS = 0 → HS = 1
1	0	1	0	0	0	0	0	0
2	2	1	0.5	-0.0043(434)	-0.0063(175)	0.0143(221)	-0.0437(437)	0
3	4	2	0.5	0.0171(445)	-0.0031(202)	0.0401(236)	-0.0502(502)	0.0097(379)
4	6	3	0.5	-0.0085(440)	0	-0.0057(232)	-0.0513(513)	0
5	8	4	0.5	-0.0171(453)	-0.0078(192)	0.0315(241)	0	0.0097(379)
6	10	5	0.5	-0.0085(440)	0.0016(172)	0.0315(212)	-0.0478(478)	0.0097(379)
7	12	6	0.5	0	0.0031(187)	0.0057(226)	-0.0554(554)	0
8	14	7	0.5	0.0299(468)	0.0188(196)	0.0086(253)	-0.0492(492)	0.0097(379)
9	16	8	0.5	-0.0128(489)	0.0110(184)	-0.0115(264)	-0.0502(502)	0.0097(379)
10	18	9	0.5	0.0085(543)	0.0094(216)	-0.0172(296)	-0.0670(670)	-0.0097(398)
11	20	10	0.5	0.0085(543)	0.0094(216)	-0.0172(296)	-0.0670(670)	-0.0097(398)
12	22	11	0.5	-0.0171(453)	0	0	-0.0502(502)	0
13	24	12	0.5	0.0171(445)	0.0047(186)	-0.0086(234)	-0.0543(543)	-0.0097(398)
14	26	13	0.5	-0.0043(476)	0.0126(199)	-0.0229(270)	-0.0598(598)	0
15	28	14	0.5	0.0043(464)	0.0016(188)	-0.0201(269)	-0.0584(584)	-0.0097(398)
16	30	15	0.5	0.0085(415)	-0.0047(175)	-0.0029(231)	-0.0509(509)	-0.0097(398)
17	32	16	0.5	0.0085(415)	0.0016(188)	-0.0029(231)	-0.0554(554)	-0.0097(398)
18	34	17	0.5	0.0043(506)	0.0063(202)	-0.0229(299)	-0.0660(660)	-0.0097(398)
19	36	18	0.5	-0.0128(532)	0.0031(218)	-0.0258(301)	-0.0670(670)	-0.0097(398)
20	38	19	0.5	0.0128(408)	0.0016(172)	-0.0029(231)	-0.0519(519)	-0.0097(398)
21	40	20	0.5	0.0128(408)	0.0016(172)	-0.0029(231)	-0.0519(519)	-0.0097(398)
22	42	21	0.5	0.0342(376)	0.0016(188)	0.0143(221)	-0.0543(543)	-0.0097(398)
23	44	22	0.5	0.0043(464)	0.0078(201)	-0.0287(273)	-0.0574(574)	-0.0097(398)
24	46	23	0.5	0.0128(468)	-0.0094(177)	0	-0.0488(488)	-0.0097(398)
25	48	24	0.5	0.0085(415)	-0.0094(177)	0	-0.0488(488)	-0.0097(398)
26	50	25	0.5	0.0342(376)	0.0063(170)	0.0086(225)	-0.0488(488)	0
27	52	26	0.5	0.0171(402)	-0.0063(175)	0.0057(226)	-0.0509(509)	-0.0097(398)
28	54	27	0.5	0.0214(395)	0	-0.0057(232)	0	-0.0097(398)
29	56	28	0.5	0.0256(517)	-0.0047(237)	0.0372(295)	-0.0592(592)	0
30	58	29	0.5	0.0427(406)	0.0063(202)	0.0143(250)	-0.0543(543)	-0.0097(398)
31	60	30	0.5	0.0128(408)	-0.0031(174)	-0.0029(231)	-0.0437(437)	-0.0097(398)
32	62	1	1.2	0.0342(376)	0	0.0057(226)	0	-0.0097(398)
33	64	2	1.2	0.0171(402)	-0.0078(176)	0.0057(226)	0	-0.0097(398)
34	66	3	1.2	0.0299(383)	-0.0078(192)	0.0344(211)	-0.0533(533)	0
35	68	4	1.2	0.0385(370)	-0.0063(191)	0.0229(245)	-0.0492(492)	-0.0097(398)
36	70	5	1.2	0.0214(481)	0.0078(217)	-0.0487(313)	-0.0660(660)	-0.0291(417)
37	72	6	1.2	0.0385(413)	0.0016(188)	-0.0229(270)	-0.0595(595)	-0.0291(417)
38	74	7	1.2	0.0342(376)	-0.0031(174)	-0.0029(231)	-0.0478(478)	-0.0194(407)
39	76	8	1.2	0.0299(383)	-0.0016(173)	0.0029(228)	-0.0488(488)	-0.0097(398)
40	78	9	1.2	0.0299(383)	0	0	-0.0499(499)	-0.0097(398)
41	80	10	1.2	0.0299(340)	-0.0063(175)	-0.0029(231)	-0.0488(488)	-0.0097(398)
42	82	11	1.2	0.0342(333)	-0.0016(173)	-0.0057(261)	0	-0.0194(407)
43	84	12	1.2	0.0427(363)	0	0	-0.0468(468)	-0.0194(407)
44	86	13	1.2	0.0427(363)	-0.0078(192)	0	-0.0468(468)	-0.0194(407)
45	88	14	1.2	0.0385(327)	-0.0031(174)	0.0115(223)	-0.0468(468)	-0.0097(398)
46	90	15	1.2	0.0342(333)	0	0.0029(228)	0	-0.0097(398)
47	92	16	1.2	0.0299(340)	-0.0031(174)	0	0	-0.0097(398)
48	94	17	1.2	0.0385(327)	0.0031(171)	0.0086(225)	-0.0499(499)	-0.0097(398)
49	96	18	1.2	0.0342(376)	-0.0047(159)	0.0029(228)	-0.0478(478)	-0.0194(407)
50	98	19	1.2	0.0385(370)	-0.0031(174)	0.0029(228)	-0.0478(478)	-0.0194(407)
51	100	20	1.2	0.0385(327)	-0.0063(175)	0.0201(218)	-0.0478(478)	-0.0097(398)
52	102	21	1.2	0.0513(393)	-0.0031(174)	0.0229(245)	-0.0502(502)	-0.0097(398)

Annexes

53	104	22	1.2	0.0342(376)	0	-0.0057(232)	-0.0488(488)	-0.0194(407)
54	106	23	1.2	0.0385(327)	-0.0031(174)	0.0029(228)	0	-0.0194(407)
55	108	24	1.2	0.0299(340)	-0.0063(175)	0.0143(221)	-0.0488(488)	-0.0097(398)
56	110	25	1.2	0.0342(376)	-0.0047(175)	-0.0057(232)	-0.0478(478)	-0.0194(407)
57	112	26	1.2	0.0342(376)	0	-0.0057(232)	-0.0478(478)	-0.0194(407)
58	114	27	1.2	0.0342(376)	-0.0063(175)	0.0086(225)	0	-0.0194(407)
59	116	28	1.2	0.0342(333)	-0.0063(175)	0.0057(226)	-0.0499(499)	-0.0194(407)
60	118	29	1.2	0.0385(370)	-0.0078(192)	0.0143(221)	0	-0.0194(407)
61	120	30	1.2	0.0385(370)	-0.0078(176)	0	-0.0488(488)	-0.0194(407)
62	122	1	3	0.0299(340)	-0.0078(176)	0.0086(225)	-0.0519(519)	-0.0194(407)
63	124	2	3	0.0342(333)	-0.0031(158)	0.0029(228)	-0.0488(488)	-0.0194(407)
64	126	3	3	0.0342(333)	-0.0047(159)	-0.0029(231)	-0.0509(509)	-0.0194(407)
65	128	4	3	0.0299(383)	-0.0047(175)	-0.0057(232)	-0.0488(488)	-0.0194(407)
66	130	5	3	0.0299(383)	0.0047(171)	-0.0344(277)	-0.0519(519)	-0.0291(417)
67	132	6	3	0.0256(389)	-0.0016(173)	-0.0172(239)	-0.0519(519)	-0.0194(407)
68	134	7	3	0.0470(357)	0.0016(172)	0.0029(228)	-0.0468(468)	-0.0194(407)
69	136	8	3	0.0342(376)	0.0094(169)	-0.0344(277)	-0.0519(519)	-0.0194(407)
70	138	9	3	0.0427(363)	-0.0016(173)	0.0258(215)	-0.0543(543)	-0.0097(398)
71	140	10	3	0.0299(340)	-0.0063(160)	0.0086(225)	-0.0488(488)	-0.0097(398)
72	142	11	3	0.0427(363)	-0.0016(173)	0.0057(226)	-0.0468(468)	-0.0194(407)
73	144	12	3	0.0470(357)	0	0.0086(225)	-0.0499(499)	-0.0097(398)
74	146	13	3	0.0299(383)	-0.0016(173)	-0.0057(232)	0	-0.0194(407)
75	148	14	3	0.0427(363)	0.0016(172)	0	-0.0447(447)	-0.0194(407)
76	150	15	3	0.0342(333)	-0.0016(173)	0.0029(228)	-0.0529(529)	-0.0097(398)
77	152	16	3	0.0427(363)	-0.0047(175)	0.0143(221)	-0.0499(499)	-0.0194(407)
78	154	17	3	0.0256(389)	-0.0047(175)	0.0057(226)	-0.0499(499)	-0.0097(398)
79	156	18	3	0.0427(363)	-0.0094(177)	0.0201(218)	-0.0509(509)	-0.0194(407)
80	158	19	3	0.0385(370)	-0.0063(175)	0.0201(218)	-0.0543(543)	-0.0097(398)
81	160	20	3	0.0342(376)	-0.0047(175)	0	-0.0499(499)	-0.0194(407)
82	162	21	3	0.0470(357)	0.0047(171)	0.0029(228)	-0.0488(488)	-0.0097(398)
83	164	22	3	0.0427(363)	-0.0031(174)	-0.0057(232)	-0.0468(468)	-0.0194(407)
84	166	23	3	0.0470(357)	-0.0031(174)	0.0201(218)	-0.0468(468)	-0.0097(398)
85	168	24	3	0.0385(327)	0.0063(154)	-0.0287(245)	-0.0499(499)	-0.0194(407)
86	170	25	3	0.0470(357)	-0.0016(173)	-0.0057(232)	-0.0488(488)	-0.0194(407)
87	172	26	3	0.0470(314)	-0.0016(173)	0	0	-0.0194(407)
88	174	27	3	0.0427(321)	-0.0047(175)	0.0029(228)	-0.0468(468)	-0.0194(407)
89	176	28	3	0.0342(333)	-0.0016(173)	-0.0115(235)	-0.0519(519)	-0.0194(407)
90	178	29	3	0.0556(344)	0.0047(171)	0.0115(223)	-0.0513(513)	-0.0097(398)
91	180	30	3	0.0470(357)	0	0.0172(220)	0	-0.0097(398)
92	182	1	5.5	0.0385(327)	-0.0063(175)	0.0115(223)	-0.0468(468)	-0.0194(407)
93	184	2	5.5	0.0513(351)	0.0047(171)	0.0029(228)	-0.0488(488)	-0.0194(407)
94	186	3	5.5	0.0342(333)	-0.0047(175)	0.0172(220)	0	-0.0097(398)
95	188	4	5.5	0.0427(321)	0.0016(172)	0.0115(223)	-0.0488(488)	-0.0097(398)
96	190	5	5.5	0.0513(351)	0.0078(169)	0.0115(223)	-0.0499(499)	-0.0097(398)
97	192	6	5.5	0.0385(370)	0.0031(187)	0.0029(228)	-0.0554(554)	-0.0097(398)
98	194	7	5.5	0.0385(327)	-0.0016(173)	0.0258(215)	-0.0468(468)	0
99	196	8	5.5	0.0598(466)	0.0204(227)	0.0287(300)	-0.0547(547)	0.0097(379)
100	198	9	5.5	0.0385(413)	-0.0063(207)	0.0315(269)	-0.0650(650)	-0.0097(398)
101	200	10	5.5	0.0513(479)	0.0220(227)	0.0029(314)	-0.0664(664)	0
102	202	11	5.5	0.0299(383)	0.0078(169)	0.0143(221)	-0.0478(478)	0
103	204	12	5.5	0.0427(363)	0.0078(154)	0.0143(221)	-0.0529(529)	0
104	206	13	5.5	0.0299(340)	-0.0031(174)	0.0086(225)	-0.0509(509)	-0.0097(398)
105	208	14	5.5	0.0556(340)	0.0235(194)	0.0172(277)	-0.0547(547)	0.0097(379)
106	210	15	5.5	0.0342(333)	0.0047(171)	0.0143(221)	-0.0499(499)	0
107	212	16	5.5	0.0256(346)	0	0.0172(220)	-0.0499(499)	0
108	214	17	5.5	0.0513(351)	0	0.0401(207)	0	0

Annexes

109	216	18	5.5	0.0470(357)	0.0094(169)	0.0172(220)	-0.0529(529)	0
110	218	19	5.5	0.0513(351)	0.0047(186)	0.0315(212)	-0.0513(513)	0
111	220	20	5.5	0.0256(389)	-0.0031(174)	0.0287(214)	-0.0447(447)	0
112	222	21	5.5	0.0342(376)	0.0031(187)	0.0143(221)	-0.0533(533)	0
113	224	22	5.5	0.0342(376)	0.0047(171)	0.0143(221)	-0.0509(509)	0
114	226	23	5.5	0.0385(370)	0.0063(170)	0.0172(220)	-0.0533(533)	0
115	228	24	5.5	0.0385(455)	0.0204(211)	0.0029(285)	-0.0547(547)	0.0097(379)
116	230	25	5.5	0.0513(351)	0.0078(169)	0.0201(218)	-0.0509(509)	0
117	232	26	5.5	0.0513(351)	0.0031(171)	0.0315(212)	-0.0499(499)	0
118	234	27	5.5	0.0342(376)	0.0078(169)	0.0057(255)	-0.0574(574)	0
119	236	28	5.5	0.0385(327)	0.0047(171)	0.0258(215)	-0.0478(478)	0
120	238	29	5.5	0.0385(327)	0.0047(171)	0.0229(217)	0	0
121	240	30	5.5	0.0385(327)	0.0047(171)	0.0229(217)	0	0
122	242	1	7.5	0.0385(370)	0.0047(171)	0.0143(221)	-0.0499(499)	-0.0097(398)
123	244	2	7.5	0.0342(376)	0.0110(168)	0	-0.0488(488)	0
124	246	3	7.5	0.0299(383)	0.0031(171)	0.0172(220)	-0.0478(478)	0
125	248	4	7.5	0.0342(376)	0.0031(171)	0.0115(223)	-0.0509(509)	-0.0097(398)
126	250	5	7.5	0.0385(370)	0.0047(171)	0.0172(220)	-0.0488(488)	0
127	252	6	7.5	0.0385(370)	0.0016(172)	0.0287(214)	0	0
128	254	7	7.5	0.0342(376)	0.0047(171)	0.0172(220)	-0.0478(478)	0
129	256	8	7.5	0.0513(351)	0.0078(169)	0.0201(218)	0	0
130	258	9	7.5	0.0256(389)	0	0.0115(223)	-0.0478(478)	-0.0097(398)
131	260	10	7.5	0.0342(376)	0	0.0315(212)	-0.0447(447)	0
132	262	11	7.5	0.0385(327)	0.0063(170)	0.0258(215)	-0.0468(468)	0
133	264	12	7.5	0.0299(340)	0.0078(169)	0.0229(217)	0	0
134	266	13	7.5	0.0342(376)	0.0063(170)	0.0201(218)	0	0
135	268	14	7.5	0.0342(333)	0.0063(170)	0.0086(225)	-0.0478(478)	0
136	270	15	7.5	0.0342(333)	0.0016(172)	0.0201(218)	-0.0478(478)	0
137	272	16	7.5	0.0342(376)	0.0110(168)	0.0201(218)	-0.0468(468)	0
138	274	17	7.5	0.0171(359)	0.0063(186)	0	-0.0499(499)	0
139	276	18	7.5	0.0214(353)	0.0031(171)	0.0172(220)	-0.0468(468)	0
140	278	19	7.5	0.0256(346)	-0.0016(173)	0.0229(217)	-0.0478(478)	0
141	280	20	7.5	0.0299(340)	0.0078(169)	0.0057(226)	0	0
142	282	21	7.5	0.0299(383)	0.0047(171)	0	-0.0574(574)	-0.0097(398)
143	284	22	7.5	0.0342(376)	0.0063(170)	0.0172(220)	-0.0554(554)	0
144	286	23	7.5	0.0385(327)	0.0016(172)	0.0229(217)	-0.0543(543)	0
145	288	24	7.5	0.0256(346)	0.0110(168)	0.0057(226)	-0.0554(554)	0
146	290	25	7.5	0.0342(333)	0.0016(172)	0.0258(215)	-0.0492(492)	0
147	292	26	7.5	0.0427(321)	0.0031(171)	0.0287(214)	-0.0533(533)	0
148	294	27	7.5	0.0299(340)	0.0063(170)	0.0258(215)	0	0.0097(379)
149	296	28	7.5	0.0299(340)	0.0031(171)	0.0201(218)	0	0
150	298	29	7.5	0.0342(333)	0.0063(170)	0.0229(217)	-0.0533(533)	0
151	300	30	7.5	0.0427(321)	0.0047(171)	0.0287(214)	-0.0533(533)	0
152	302	1	10	0.0299(340)	0.0031(171)	0.0086(225)	-0.0468(468)	-0.0097(398)
153	304	2	10	0.0385(327)	0.0078(169)	0.0229(217)	0	0
154	306	3	10	0.0385(370)	0.0063(170)	0.0315(212)	0	0
155	308	4	10	0.0299(340)	0.0078(169)	0.0115(223)	-0.0468(468)	0
156	310	5	10	0.0385(370)	0.0094(185)	0.0086(225)	-0.0543(543)	0
157	312	6	10	0.0171(359)	0.0016(172)	0.0315(212)	-0.0437(437)	0
158	314	7	10	0.0385(370)	0.0094(169)	0.0172(220)	-0.0533(533)	0
159	316	8	10	0.0385(327)	0.0063(170)	0.0258(215)	0	0
160	318	9	10	0.0385(327)	0.0078(169)	0.0229(217)	-0.0437(437)	0
161	320	10	10	0.0385(370)	0.0094(169)	0.0372(209)	-0.0482(482)	0.0097(379)
162	322	11	10	0.0256(346)	0.0110(168)	0.0229(217)	-0.0478(478)	0.0097(379)
163	324	12	10	0.0385(370)	0.0110(168)	0.0258(215)	-0.0468(468)	0.0097(379)
164	326	13	10	0.0427(363)	0.0078(169)	0.0344(211)	-0.0437(437)	0.0097(379)

Annexes

165	328	14	10	0.0256(346)	0.0110(168)	0.0143(221)	-0.0488(488)	0.0097(379)
166	330	15	10	0.0299(383)	0.0126(168)	0.0315(212)	-0.0437(437)	0.0097(379)
167	332	16	10	0.0427(363)	0.0188(165)	0.0172(220)	0	0.0097(379)
168	334	17	10	0.0214(353)	0.0204(164)	0.0057(226)	-0.0468(468)	0.0097(379)
169	336	18	10	0.0214(395)	0.0078(185)	0.0115(223)	0	0
170	338	19	10	0.0342(333)	0.0157(166)	0.0229(217)	-0.0502(502)	0.0097(379)
171	340	20	10	0.0342(376)	0.0157(182)	0.0372(209)	-0.0472(472)	0.0194(369)
172	342	21	10	0.0470(357)	0.0141(167)	0.0229(217)	-0.0492(492)	0
173	344	22	10	0.0342(376)	0.0188(165)	0.0287(214)	-0.0427(427)	0.0194(369)
174	346	23	10	0.0043(549)	0.0047(249)	-0.0229(356)	-0.0807(807)	-0.0097(398)
175	348	24	10	0.0299(340)	0.0047(171)	0.0201(218)	-0.0468(468)	0
176	350	25	10	0.0128(365)	0.0078(169)	0.0287(214)	-0.0478(478)	0.0097(379)
177	352	26	10	0.0385(370)	0.0110(168)	0.0287(214)	-0.0437(437)	0.0097(379)
178	354	27	10	0.0385(370)	0.0173(166)	0.0229(217)	-0.0492(492)	0.0097(379)
179	356	28	10	0.0556(387)	0.0141(183)	0.0344(239)	-0.0451(451)	0.0097(379)
180	358	29	10	0.0299(340)	0.0173(166)	0.0344(211)	-0.0437(437)	0.0194(369)
181	360	30	10	0.0256(389)	0.0110(184)	0.0315(241)	-0.0492(492)	0.0097(379)
182	362	1	25	0.0299(383)	0.0063(170)	0.0344(211)	-0.0447(447)	0.0097(379)
183	364	2	25	0.0342(376)	0.0173(166)	0.0458(204)	-0.0461(461)	0.0194(369)
184	366	3	25	0.0470(357)	0.0345(190)	0.0229(245)	-0.0502(502)	0.0194(369)
185	368	4	25	0.0556(344)	0.0361(174)	0.0229(245)	-0.0478(478)	0.0194(369)
186	370	5	25	0.0427(406)	0.0173(181)	0.0458(233)	0	0.0194(369)
187	372	6	25	0.0342(376)	0.0283(161)	0.0487(203)	0	0.0291(360)
188	374	7	25	0.0427(321)	0.0345(174)	0.0487(203)	-0.0437(437)	0.0388(351)
189	376	8	25	0.0551(388)	0.0345(190)	0.0544(228)	-0.0502(502)	0.0291(360)
190	378	9	25	0.0855(513)	0.0502(215)	0.0573(313)	-0.0695(695)	0.0388(351)
191	380	10	25	0.0684(411)	0.0392(104)	0.0630(252)	-0.0516(516)	0.0388(351)
192	382	11	25	0.0556(430)	0.0455(201)	0.0372(295)	-0.0557(557)	0.0388(351)
193	384	12	25	0.1368(394)	0.0518(214)	0.0802(300)	-0.0486(486)	0.0291(360)
194	386	13	25	0.1581(405)	0.0314(207)	0.1146(281)	-0.0510(510)	0.0291(360)
195	388	14	25	0.1667(434)	0.0424(250)	0.1117(312)	-0.0541(541)	0.0291(457)
196	390	15	25	0.1496(417)	0.0518(246)	0.0946(321)	-0.0561(561)	0.0388(351)
197	392	16	25	0.1282(407)	0.0361(252)	0.0659(308)	-0.0557(557)	0.0194(369)
198	394	17	25	0.1026(402)	0.0518(214)	0.0201(304)	-0.0578(578)	0.0194(369)
199	396	18	25	0.1282(492)	0.0691(286)	0.0831(413)	-0.0672(672)	0.0485(438)
200	398	19	25	0.0855(3505)	0.0518(214)	0.0487(317)	-0.0592(592)	0.0388(351)
201	400	20	25	0.1496(417)	0.0408(266)	0.1175(366)	-0.0596(596)	0.0388(448)
202	402	21	25	0.2094(456)	0.0691(286)	0.0974(434)	-0.0768(768)	0.0291(457)
203	404	22	25	0.1453(424)	0.0675(239)	0.0630(338)	-0.0582(582)	0.0388(448)
204	406	23	25	0.1667(434)	0.0597(243)	0.0688(392)	-0.0575(575)	0.0194(467)
205	408	24	25	0.1581(319)	0.0502(215)	0.0860(326)	-0.0500(500)	0.0291(457)
206	410	25	25	0.1410(516)	0.0659(287)	0.1089(456)	-0.0716(716)	0.0583(429)
207	412	26	25	0.1197(505)	0.0534(276)	0.0401(437)	-0.0600(600)	0.0194(369)
208	414	27	25	0.0897(421)	0.0471(232)	0.0659(337)	-0.0582(582)	0.0388(351)
209	416	28	25	0.1538(539)	0.0816(281)	0.0831(413)	-0.0727(727)	0.0291(457)
210	418	29	25	0.1453(637)	0.0832(343)	0.1117(512)	-0.0868(868)	0.0777(507)
211	420	30	25	0.1410(558)	0.0612(273)	0.0745(418)	-0.0854(854)	0.0388(448)
212	422	1	40	0.1581(447)	0.0659(303)	0.1060(429)	-0.0672(672)	0.0485(438)
213	424	2	40	0.1667(605)	0.0848(342)	0.1777(505)	-0.0775(775)	0.0971(488)
214	426	3	40	0.1624(470)	0.0738(378)	0.2063(518)	-0.1039(1039)	0.0971(488)
215	428	4	40	0.1880(787)	0.1209(359)	0.1605(600)	-0.1221(1221)	0.1165(469)
216	430	5	40	0.2735(1087)	0.1837(490)	0.3037(809)	-0.1442(1442)	0.2039(482)
217	432	6	40	0.2735(1087)	0.1523(503)	0.2751(538)	-0.1510(1510)	0.1650(519)
218	434	7	40	0.1453(1278)	0.1523(503)	0.2751(824)	-0.1640(1640)	0.2039(579)
219	436	8	40	0.2735(1941)	0.2308(628)	0.4756(1002)	-0.1884(1884)	0.3301(456)
220	438	9	40	0.2735(2369)	0.2151(791)	0.6189(924)	0.0123(123)	0.3786(409)

Annexes

221	440	10	40	0.3590(1813)	0.3250(433)	0.7049(590)	0.0804(804)	0.5146(374)
222	442	11	40	0.5726(1921)	0.3407(583)	0.7908(830)	-0.0185(185)	0.4563(431)
223	444	12	40	0.4444(1686)	0.3721(413)	0.8195(528)	0.0393(393)	0.5728(318)
224	446	13	40	0.7009(1729)	0.5447(500)	0.6762(893)	-0.0654(654)	0.5534(434)
225	448	14	40	0.7009(875)	0.5761(330)	0.7622(559)	-0.1474(1474)	0.6214(271)
226	450	15	40	0.6581(84)	0.5228(179)	0.8997(169)	-0.0550(550)	0.6408(155)
227	452	16	40	0.8205(287)	0.5636(147)	0.9484(58)	0.0326(326)	0.6505(145)
228	454	17	40	0.9017(323)	0.6389(147)	0.8395(30)	-0.0044(44)	0.6214(173)
229	456	18	40	0.9444(558)	0.6515(32)	0.9169(98)	0.0190(190)	0.6602(136)
230	458	19	40	0.8803(291)	0.6484(112)	0.9083(36)	0.0151(151)	0.6796(20)
231	460	20	40	1.0000(513)	0.6766(11)6	0.9226(44)	0.0377(377)	0.6699(29)
232	462	21	40	0.9872(750)	0.6672(5)	0.9685(183)	0.0382(382)	0.6893(10)
233	464	22	40	1.1368(846)	0.6876(33)	0.9713(70)	0.0001(1)	0.6408(57)
234	466	23	40	1.1026(880)	0.6923(0)	0.9857(135)	0.0251(251)	0.6699(29)
235	468	24	40	1.0769(842)	0.6813(4)	0.9828(105)	0.0220(220)	0.6699(29)
236	470	25	40	1.0342(778)	0.6531(32)	0.9771(102)	0.0114(114)	0.6602(58)
237	472	26	40	1.0855(1154)	0.6703(606)	1.0201(419)	0.1111(1111)	0.6796(311)
238	474	27	40	1.0427(491)	0.7378(91)	0.8940(86)	0.1022(1022)	0.6893(302)
239	476	28	40	1.1709(683)	0.8352(36)	0.9370(6)	0.0908(908)	0.7476(148)
240	478	29	40	1.0000	0.7645(96)	1.0029(56)	0.0971(971)	0.7961(198)
241	480	30	40	1.0855(128)	0.7645(96)	0.9914(14)8	0.0869(869)	0.7379(157)
242	482	1	60	1.2991(447)	0.7551(37)	1.2779(8)	0.0308(308)	0.8058(189)
243	484	2	60	1.0427(64)	0.8744(51)	0.9685(103)	0.0410(410)	0.8447(54)
244	486	3	60	1.2137(747)	0.8571(27)	0.9828(38)	0.0434(434)	0.7670(32)
245	488	4	60	1.0000	0.7708(46)	0.9628(164)	-0.0091(91)	0.7670(226)
246	490	5	60	1.1709(256)	0.9058(38)	1.0745(12)	0.0465(465)	0.8835(113)
247	492	6	60	1.1282(619)	0.8367(20)	1.0315(74)	0.0388(388)	0.8155(82)
248	494	7	60	1.2137(747)	0.9058(23)	1.1060(58)	0.0596(596)	0.8835(113)
249	496	8	60	1.0855(128)	0.8430(64)	1.0287(70)	0.0308(308)	0.8350(63)
250	498	9	60	1.2991(875)	0.7802(36)	1.2493(8)	0.0404(404)	0.8155(82)
251	500	10	60	1.2564(811)	0.8917(13)	1.0888(106)	0.0600(600)	0.8447(54)
252	502	11	60	1.2137(747)	0.9152(19)	1.0831(74)	0.0418(418)	0.8641(132)
253	504	12	60	1.0855(555)	0.8148(13)	1.0401(50)	0.0218(218)	0.8155(82)
254	506	13	60	1.2137(320)	0.9058(38)	1.1089(2)	0.0281(281)	0.8738(25)
255	508	14	60	1.2564(384)	0.9058(38)	1.0430(23)	0.0393(393)	0.8350(63)
256	510	15	60	1.1282(619)	0.8210(26)	1.0544(87)	0.0505(505)	0.8058(189)
257	512	16	60	1.2137(320)	0.9215(32)	1.1117(61)	0.0383(383)	0.8932(104)
258	514	17	60	1.1709(683)	0.8493(1)	1.0143(36)	0.0491(491)	0.7961(101)
259	516	18	60	1.2564(811)	0.8901(45)	1.0544(30)	0.0428(428)	0.8058(91)
260	518	19	60	1.0855(555)	0.8289(9)	1.0602(33)	0.0313(313)	0.8447(54)
261	520	20	60	1.0000(427)	0.8085(16)	1.0573(60)	0.0087(87)	0.8544(44)
262	522	21	60	1.0855(128)	0.7645(96)	1.0487(117)	0	0.7573(236)
263	524	22	60	1.2564(811)	0.8587(11)	1.0860(11)	0.0590(590)	0.8058(91)
264	526	23	60	1.1709(683)	0.8791(34)	1.0029(113)	0.0340(340)	0.8058(91)
265	528	24	60	1.2137(320)	0.9058(38)	1.0573(112)	0.0410(410)	0.8447(54)
266	530	25	60	1.0427(64)	0.7645(96)	1.0802(100)	-0.0068(68)	0.7961(198)
267	532	26	60	1.0855(128)	0.7331(109)	1.0430(34)	-0.0017(17)	0.7476(245)
268	534	27	60	1.1282(192)	0.7959(83)	1.0516(29)	-0.0017(17)	0.7864(207)
269	536	28	60	0.8718(192)	0.6703(292)	1.0745(74)	-0.0410(410)	0.7864(110)
270	538	29	60	1.0000	0.7488(103)	1.0487(117)	-0.0103(103)	0.7961(4)
271	540	30	60	1	1	1	1	1

Fe_{0,8}Zn_{0,2}(btr)₂(NCS)₂ – Cinétique de photoexcitation à 40mW

Run	Temps	a	err(a)	b	err(b)	c	err(c)	β	err(β)	V	err(V)
1	0	11.148	0.005	12.623	0.005	12.784	0.007	91.99	0.03	1798	2
2	2	11.145	0.006	12.639	0.006	12.789	0.008	92.02	0.04	1800	2
3	4	11.139	0.006	12.639	0.006	12.798	0.007	91.99	0.04	1801	3
4	6	11.141	0.006	12.64	0.006	12.786	0.006	92.03	0.04	1800	3
5	8	11.128	0.006	12.646	0.007	12.794	0.007	91.9	0.04	1799	3
6	10	11.127	0.007	12.651	0.009	12.799	0.009	91.89	0.05	1801	3
7	12	11.145	0.007	12.639	0.008	12.792	0.008	92.01	0.05	1801	3
8	14	11.153	0.008	12.631	0.01	12.801	0.01	92.16	0.06	1802	3
9	16	11.144	0.007	12.64	0.01	12.792	0.009	91.97	0.05	1801	3
10	18	11.12	0.007	12.668	0.007	12.802	0.008	91.73	0.05	1803	3
11	20	11.118	0.007	12.666	0.007	12.798	0.007	91.83	0.06	1801	3
12	22	11.119	0.008	12.657	0.007	12.797	0.009	91.94	0.06	1800	3
13	24	11.134	0.009	12.654	0.008	12.784	0.01	91.91	0.07	1800	3
14	26	11.122	0.008	12.665	0.008	12.791	0.01	91.99	0.06	1801	3
15	28	11.126	0.009	12.658	0.009	12.784	0.011	91.96	0.07	1799	3
16	30	11.101	0.014	12.683	0.013	12.818	0.016	91.81	0.11	1804	3
17	32	11.118	0.012	12.655	0.01	12.796	0.012	91.84	0.09	1801	3
18	34	11.1	0.016	12.69	0.017	12.826	0.017	91.75	0.12	1806	4
19	36	11.111	0.016	12.691	0.015	12.818	0.016	91.8	0.11	1807	4
20	38	11.078	0.018	12.718	0.019	12.845	0.019	91.74	0.13	1809	4
21	40	11.087	0.017	12.685	0.019	12.86	0.02	91.82	0.13	1807	4
22	42	11.076	0.017	12.7	0.02	12.86	0.02	91.77	0.13	1808	4
23	44	11.09	0.02	12.71	0.03	12.87	0.02	91.73	0.14	1813	5
24	46	11.06	0.02	12.77	0.04	12.88	0.03	91.94	0.14	1818	6
25	48	11.06	0.02	12.76	0.03	12.95	0.03	91.6	0.02	1826	6
26	50	11.016	0.019	12.91	0.04	12.99	0.02	90.97	0.18	1847	6
27	52	11.02	0.02	12.9	0.05	13.04	0.02	91.06	0.18	1855	6
28	54	10.97	0.018	12.97	0.06	13.072	0.016	91.01	0.16	1860	5
29	56	10.954	0.015	13	0.05	13.094	0.013	90.79	0.11	1864	5
30	58	10.957	0.011	12.99	0.04	13.102	0.01	90.88	0.08	1864	5
31	60	10.948	0.015	13.01	0.05	13.085	0.013	90.71	0.11	1864	5
32	62	10.965	0.015	13	0.04	13.074	0.016	90.79	0.11	1864	5
33	64	10.921	0.01	13.035	0.013	13.079	0.01	90.74	0.07	1862	4
34	66	10.918	0.008	13.037	0.011	13.084	0.009	90.74	0.06	1862	4
35	68	10.924	0.008	13.04	0.013	13.081	0.009	90.76	0.06	1863	4
36	70	10.917	0.009	13.047	0.011	13.078	0.009	90.8	0.06	1863	4
37	72	10.917	0.009	13.052	0.014	13.09	0.008	90.78	0.06	1865	4
38	74	10.91	0.008	13.057	0.01	13.086	0.009	90.76	0.06	1864	4
39	76	10.915	0.007	13.051	0.007	13.093	0.008	90.81	0.05	1865	4
40	78	10.906	0.007	13.054	0.009	13.096	0.007	90.8	0.05	1864	4
41	80	10.9	0.009	13.061	0.01	13.091	0.009	90.7	0.06	1864	4
42	82	10.901	0.008	13.059	0.01	13.09	0.009	90.74	0.06	1863	4
43	84	10.912	0.006	13.059	0.008	13.093	0.007	90.75	0.05	1866	5
44	86	10.919	0.007	13.048	0.008	13.091	0.007	90.76	0.05	1865	5
45	88	10.901	0.008	13.058	0.01	13.096	0.01	90.7	0.06	1864	4
46	90	10.915	0.011	13.061	0.012	13.089	0.011	90.78	0.08	1866	5
47	92	10.919	0.008	13.07	0.01	13.092	0.009	90.74	0.06	1868	5
48	94	10.917	0.009	13.068	0.01	13.097	0.01	90.75	0.06	1868	5
49	96	10.912	0.009	13.068	0.01	13.1	0.009	90.77	0.06	1868	5
50	98	10.901	0.008	13.075	0.009	13.111	0.008	90.69	0.05	1868	5

Ru n	Temp s	$a_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(a_{BS=0 \rightarrow HS=1})$	$b_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(b_{BS=0 \rightarrow HS=1})$	$c_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(c_{BS=0 \rightarrow HS=1})$	$\beta_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(\beta_{BS=0 \rightarrow HS=1})$	$V_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(V_{BS=0 \rightarrow HS=1})$
1	0	0		0		0		0		0	
2	2	0.0121	0.0439	0.0354	0.0232	0.0153	0.0452	-0.0231	0.0553	0.0286	0.0543
3	4	0.0364	0.0426	0.0354	0.0232	0.0428	0.0408	0		0.0429	0.0671
4	6	0.0283	0.043	0.0376	0.0232	0.0061	0.0395	-0.0308	0.0557	0.0286	0.0686
5	8	0.081	0.0403	0.0509	0.025	0.0306	0.0414	0.0692	0.0496	0.0143	0.07
6	10	0.085	0.0441	0.0619	0.0291	0.0459	0.0468	0.0769	0.0568	0.0429	0.0671
7	12	0.0121	0.0479	0.0354	0.0277	0.0245	0.0447	-0.0154	0.0625	0.0429	0.0671
8	14	-0.0202	0.0537	0.0177	0.0326	0.052	0.0496	-0.1308	0.0773	0.0571	0.0657
9	16	0.0162	0.0477	0.0376	0.032	0.0245	0.0478	0.0154	0.0606	0.0429	0.0671
10	18	0.1134	0.0426	0.0996	0.0235	0.055	0.0433	0.2	0.0492	0.0714	0.0643
11	20	0.1215	0.0422	0.0951	0.0236	0.0428	0.0408	0.1231	0.0617	0.0429	0.0671
12	22	0.1174	0.0465	0.0752	0.0242	0.0398	0.0471	0.0385	0.0669	0.0286	0.0686
13	24	0.0567	0.0537	0.0686	0.0266	0		0.0615	0.0731	0.0286	0.0686
14	26	0.1053	0.0471	0.0929	0.0259	0.0214	0.051	0		0.0429	0.0671
15	28	0.0891	0.052	0.0774	0.0286	0		0.0231	0.0755	0.0143	0.07
16	30	0.1903	0.0669	0.1327	0.0357	0.104	0.0656	0.1385	0.0992	0.0857	0.0629
17	32	0.1215	0.0624	0.0708	0.031	0.0367	0.0564	0.1154	0.0852	0.0429	0.0671
18	34	0.1943	0.0748	0.1482	0.0441	0.1284	0.0675	0.1846	0.104	0.1143	0.0743
19	36	0.1498	0.0771	0.1504	0.0396	0.104	0.0656	0.1462	0.0987	0.1286	0.0729
20	38	0.2834	0.0782	0.2102	0.0466	0.1865	0.071	0.1923	0.111	0.1571	0.07
21	40	0.247	0.0761	0.1372	0.0488	0.2324	0.0719	0.1308	0.115	0.1286	0.0729
22	42	0.2915	0.0737	0.1704	0.05	0.2324	0.0719	0.1692	0.113	0.1429	0.0714
23	44	0.2348	0.0889	0.1925	0.0715	0.263	0.0705	0.2	0.119	0.2143	0.0786
24	46	0.3563	0.0825	0.3252	0.0895	0.2936	0.0997	0.0385	0.128	0.2857	0.0857
25	48	0.3563	0.0825	0.3031	0.068	0.5076	0.0899	0.3	0.02	0.4	0.0743
26	50	0.5344	0.069	0.635	0.0799	0.63	0.0537	0.7846	0.113	0.7	0.0443
27	52	0.5182	0.0739	0.6128	0.103	0.7829	0.0467	0.7154	0.118	0.8143	0.0329
28	54	0.7206	0.0552	0.7677	0.12	0.8807	0.0299	0.7538	0.0998	0.8857	0.0114
29	56	0.7854	0.0396	0.8341	0.0958	0.948	0.0177	0.9231	0.0509	0.9429	0.0057
30	58	0.7733	0.0241	0.8119	0.0744	0.9725	0.0074	0.8538	0.0321	0.9429	0.0057
31	60	0.8097	0.0384	0.8562	0.0952	0.9205	0.0189	0.9846	0.0471	0.9429	0.0057
32	62	0.7409	0.042	0.8341	0.0737	0.8869	0.0297	0.9231	0.0509	0.9429	0.0057
33	64	0.919	0.0124	0.9115	0.0116	0.9021	0.0106	0.9615	0.0178	0.9143	0.0057
34	66	0.9312	0.0036	0.9159	0.007	0.9174	0.0068	0.9615	0.0101	0.9143	0.0057
35	68	0.9069	0.0049	0.9226	0.0112	0.9083	0.0073	0.9462	0.011	0.9286	0.0071
36	70	0.9352	0.0075	0.9381	0.0063	0.8991	0.0077	0.9154	0.0129	0.9286	0.0071
37	72	0.9352	0.0075	0.9491	0.0126	0.9358	0.0029	0.9308	0.012	0.9571	0.01
38	74	0.9636	0.0019	0.9602	0.0034	0.9235	0.0066	0.9462	0.011	0.9429	0.0086
39	76	0.9433	0.0011	0.9469	0.0028	0.945	0.0025	0.9077	0.0057	0.9571	0.01
40	78	0.9798	0.003	0.9535	0.0014	0.9541	0.001	0.9154	0.0052	0.9429	0.0086
41	80	1.004	0.0038	0.969	0.0032	0.9388	0.0059	0.9923	0.0082	0.9429	0.0086
42	82	1	0	0.9646	0.0033	0.9358	0.006	0.9615	0.0101	0.9286	0.0071
43	84	0.9555	0.0058	0.9646	0.0011	0.945	0.0005	0.9538	0.0028	0.9714	0.0029
44	86	0.9271	0.0002	0.9403	0.0004	0.9388	0.0003	0.9462	0.0033	0.9571	0.0043
45	88	1	0	0.9624	0.0034	0.9541	0.0082	0.9923	0.0082	0.9429	0.0086
46	90	0.9433	0.0151	0.969	0.0076	0.9327	0.0123	0.9308	0.0273	0.9714	0.0029
47	92	0.9271	0.0038	0.9889	0.0026	0.9419	0.0057	0.9615	0.0101	1	0
48	94	0.9352	0.0075	0.9845	0.0027	0.9572	0.0081	0.9538	0.0105	1	0
49	96	0.9555	0.0064	0.9845	0.0027	0.9664	0.0046	0.9385	0.0115	1	0
50	98	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0

Fe_{0,7}Zn_{0,3}(btr)₂(NCS)₂ – Détection d'effet seuil

run_#	temps	run	laser_power	a	err(a)	b	err(b)	c	err(c)	β	err(β)	V	err(V)
1	0	1	0.5	11.096	0.013	12.717	0.017	12.867	0.012	91.55	0.09	1815	3
2	2	2	0.5	11.089	0.014	12.73	0.017	12.864	0.01	91.67	0.08	1815	3
3	4	3	0.5	11.053	0.011	12.753	0.017	12.875	0.013	91.52	0.09	1814	3
4	6	4	0.5	11.073	0.008	12.734	0.015	12.856	0.01	91.58	0.07	1812	3
5	8	5	0.5	11.075	0.014	12.744	0.017	12.878	0.012	91.5	0.09	1817	3
6	10	6	0.5	11.075	0.014	12.73	0.02	12.88	0.015	91.61	0.1	1815	3
7	12	7	0.5	11.094	0.013	12.726	0.015	12.849	0.01	91.53	0.07	1813	2
8	14	8	0.5	11.074	0.009	12.739	0.014	12.86	0.009	91.7	0.07	1813	3
9	16	9	0.5	11.076	0.011	12.736	0.013	12.866	0.011	91.57	0.07	1814	2
10	18	10	0.5	11.084	0.011	12.729	0.016	12.861	0.013	91.61	0.08	1814	3
11	20	11	0.5	11.056	0.013	12.756	0.015	12.874	0.008	91.67	0.08	1815	2
12	22	12	0.5	11.057	0.008	12.741	0.016	12.871	0.013	91.56	0.08	1813	2
13	24	13	0.5	11.063	0.009	12.76	0.014	12.853	0.012	91.68	0.08	1814	2
14	26	14	0.5	11.074	0.011	12.739	0.008	12.884	0.012	91.53	0.08	1817	3
15	28	15	0.5	11.076	0.008	12.728	0.011	12.872	0.011	91.62	0.07	1814	2
16	30	16	0.5	11.065	0.011	12.751	0.014	12.869	0.013	91.61	0.09	1815	3
17	32	17	0.5	11.062	0.013	12.747	0.016	12.882	0.012	91.81	0.1	1815	2
18	34	18	0.5	11.076	0.012	12.737	0.014	12.872	0.012	91.58	0.08	1815	3
19	36	19	0.5	11.065	0.012	12.749	0.014	12.869	0.012	91.57	0.09	1815	3
20	38	20	0.5	11.062	0.01	12.751	0.016	12.851	0.014	91.41	0.09	1812	3
21	40	21	0.5	11.069	0.007	12.733	0.01	12.864	0.01	91.6	0.06	1812	2
22	42	22	0.5	11.071	0.006	12.739	0.012	12.869	0.01	91.62	0.06	1814	2
23	44	23	0.5	11.058	0.012	12.74	0.012	12.877	0.012	91.62	0.08	1814	2
24	46	24	0.5	11.063	0.011	12.736	0.01	12.882	0.011	91.63	0.07	1814	2
25	48	25	0.5	11.072	0.01	12.743	0.013	12.864	0.012	91.65	0.08	1814	2
26	50	26	0.5	11.052	0.014	12.747	0.016	12.891	0.011	91.7	0.09	1815	2
27	52	27	0.5	11.06	0.011	12.741	0.013	12.887	0.009	91.59	0.07	1815	2
28	54	28	0.5	11.067	0.007	12.734	0.012	12.874	0.01	91.64	0.06	1814	2
29	56	29	0.5	11.075	0.011	12.722	0.013	12.875	0.01	91.55	0.07	1813	2
30	58	30	0.5	11.052	0.012	12.751	0.013	12.88	0.011	91.67	0.07	1814	2
31	60	31	0.5	11.052	0.009	12.746	0.013	12.881	0.01	91.73	0.07	1814	3
32	62	32	0.5	11.056	0.009	12.746	0.013	12.883	0.006	91.62	0.06	1815	2
33	64	33	0.5	11.07	0.008	12.731	0.012	12.87	0.011	91.65	0.06	1813	2
34	66	34	0.5	11.084	0.01	12.708	0.009	12.892	0.009	91.56	0.09	1815	3
35	68	35	0.5	11.054	0.008	12.747	0.013	12.87	0.011	91.6	0.07	1813	2
36	70	36	0.5	11.081	0.008	12.725	0.009	12.879	0.01	91.54	0.07	1815	3
37	72	37	0.5	11.067	0.011	12.73	0.014	12.882	0.008	91.61	0.06	1814	3
38	74	38	0.5	11.063	0.012	12.737	0.01	12.875	0.009	91.59	0.06	1814	2
39	76	39	0.5	11.071	0.008	12.736	0.013	12.866	0.009	91.6	0.06	1813	2
40	78	40	0.5	11.061	0.007	12.732	0.012	12.877	0.009	91.55	0.06	1813	2
41	80	41	0.5	11.057	0.008	12.749	0.012	12.877	0.008	91.59	0.06	1814	2
42	82	42	0.5	11.069	0.007	12.722	0.013	12.882	0.008	91.62	0.06	1813	2
43	84	43	0.5	11.065	0.007	12.737	0.012	12.865	0.009	91.63	0.05	1813	2
44	86	44	0.5	11.074	0.007	12.72	0.007	12.882	0.009	91.55	0.06	1814	2
45	88	45	0.5	11.046	0.008	12.751	0.012	12.886	0.01	91.6	0.07	1814	2
46	90	1	1	11.073	0.012	12.708	0.014	12.883	0.011	91.45	0.08	1812	3
47	92	2	1	11.045	0.012	12.742	0.014	12.896	0.011	91.57	0.08	1814	2
48	94	3	1	11.072	0.01	12.731	0.013	12.89	0.013	91.49	0.09	1816	2
49	96	4	1	11.071	0.011	12.718	0.014	12.9	0.011	91.52	0.08	1816	2
50	98	5	1	11.069	0.01	12.726	0.01	12.895	0.007	91.51	0.06	1816	2
51	100	6	1	11.074	0.012	12.715	0.016	12.902	0.013	91.54	0.08	1816	3
52	102	7	1	11.065	0.009	12.735	0.013	12.893	0.01	91.55	0.07	1816	2
53	104	8	1	11.062	0.008	12.731	0.01	12.895	0.008	91.54	0.06	1815	2
54	106	9	1	11.058	0.01	12.733	0.012	12.9	0.011	91.48	0.07	1816	2

Annexes

55	108	10	1	11.064	0.009	12.734	0.012	12.898	0.011	91.52	0.07	1817	2
56	110	11	1	11.04	0.009	12.763	0.014	12.909	0.008	91.46	0.08	1818	3
57	112	12	1	11.041	0.01	12.752	0.011	12.917	0.01	91.56	0.07	1818	2
58	114	13	1	11.062	0.011	12.727	0.014	12.914	0.012	91.49	0.08	1818	2
59	116	14	1	11.062	0.01	12.74	0.012	12.889	0.008	91.53	0.07	1816	2
60	118	15	1	11.056	0.007	12.743	0.01	12.91	0.011	91.54	0.07	1818	2
61	120	16	1	11.084	0.012	12.722	0.017	12.903	0.014	91.44	0.09	1819	2
62	122	17	1	11.054	0.011	12.735	0.013	12.918	0.012	91.49	0.08	1818	2
63	124	18	1	11.058	0.009	12.744	0.007	12.915	0.006	91.49	0.07	1819	3
64	126	19	1	11.056	0.008	12.745	0.012	12.909	0.009	91.54	0.06	1818	3
65	128	20	1	11.056	0.012	12.73	0.014	12.925	0.014	91.55	0.08	1818	3
66	130	21	1	11.044	0.011	12.749	0.013	12.93	0.014	91.56	0.08	1820	3
67	132	22	1	11.055	0.01	12.743	0.013	12.907	0.011	91.52	0.07	1818	3
68	134	23	1	11.043	0.012	12.751	0.015	12.911	0.014	91.53	0.08	1817	3
69	136	24	1	11.062	0.007	12.756	0.011	12.899	0.009	91.43	0.06	1819	2
70	138	25	1	11.052	0.008	12.75	0.011	12.904	0.008	91.45	0.07	1818	2
71	140	26	1	11.051	0.009	12.765	0.013	12.902	0.006	91.5	0.06	1819	2
72	142	27	1	11.041	0.011	12.761	0.013	12.916	0.012	91.5	0.07	1819	3
73	144	28	1	11.045	0.012	12.76	0.014	12.923	0.014	91.55	0.09	1821	3
74	146	29	1	11.042	0.01	12.748	0.014	12.946	0.012	91.57	0.07	1822	2
75	148	30	1	11.043	0.01	12.755	0.012	12.919	0.009	91.55	0.06	1819	2
76	150	31	1	11.043	0.009	12.762	0.013	12.92	0.011	91.52	0.07	1820	3
77	152	32	1	11.038	0.015	12.73	0.017	12.956	0.013	91.46	0.09	1820	2
78	154	33	1	11.023	0.01	12.786	0.011	12.931	0.011	91.54	0.07	1822	2
79	156	34	1	11.025	0.012	12.774	0.015	12.92	0.012	91.54	0.08	1819	3
80	158	35	1	11.033	0.017	12.75	0.02	12.941	0.018	91.45	0.11	1819	3
81	160	36	1	11.041	0.007	12.784	0.011	12.914	0.01	91.47	0.06	1822	3
82	162	37	1	11.072	0.013	12.73	0.02	12.923	0.016	91.34	0.11	1822	3
83	164	38	1	11.03	0.009	12.764	0.012	12.942	0.011	91.49	0.07	1822	3
84	166	39	1	11.074	0.013	12.705	0.011	12.946	0.016	91.43	0.1	1821	3
85	168	40	1	11.025	0.011	12.778	0.013	12.94	0.012	91.52	0.08	1822	3
86	170	41	1	11.041	0.014	12.769	0.017	12.938	0.015	91.43	0.1	1823	3
87	172	42	1	11.023	0.009	12.758	0.008	12.945	0.009	91.49	0.07	1823	3
88	174	43	1	11.023	0.011	12.771	0.008	12.955	0.013	91.57	0.09	1823	3
89	176	44	1	11.04	0.014	12.741	0.017	12.945	0.016	91.52	0.1	1820	3
90	178	45	1	11.03	0.012	12.756	0.015	12.955	0.013	91.51	0.09	1822	3
91	180	46	1	11.024	0.01	12.78	0.012	12.94	0.011	91.52	0.07	1822	3
92	182	1	2	11.033	0.01	12.77	0.017	12.947	0.014	91.63	0.09	1823	3
93	184	2	2	11.026	0.04	12.799	0.014	12.935	0.011	91.51	0.08	1825	3
94	186	3	2	11.034	0.012	12.771	0.014	12.957	0.012	91.5	0.08	1825	3
95	188	4	2	11.025	0.007	12.787	0.012	12.94	0.01	91.49	0.07	1824	2
96	190	5	2	11.03	0.011	12.781	0.014	12.946	0.011	91.49	0.08	1824	3
97	192	6	2	11.017	0.01	12.795	0.013	12.945	0.01	91.53	0.07	1824	2
98	194	7	2	11.012	0.014	12.784	0.017	12.947	0.013	91.46	0.09	1822	3
99	196	8	2	11.023	0.012	12.768	0.015	12.954	0.009	91.42	0.08	1823	2
100	198	9	2	11.034	0.009	12.772	0.013	12.945	0.011	91.3	0.06	1824	2
101	200	10	2	11.05	0.012	12.744	0.017	12.956	0.013	91.21	0.08	1824	3
102	202	11	2	11.021	0.013	12.78	0.015	12.967	0.012	91.44	0.08	1826	3
103	204	12	2	11.011	0.012	12.804	0.014	12.962	0.011	91.24	0.08	1827	3
104	206	13	2	11.023	0.014	12.779	0.016	12.977	0.015	91.32	0.11	1827	3
105	208	14	2	11.003	0.013	12.815	0.015	12.989	0.013	91.24	0.09	1831	3
106	210	15	2	11.029	0.011	12.794	0.011	12.96	0.014	91.32	0.08	1828	3
107	212	16	2	11.006	0.011	12.803	0.013	12.983	0.011	91.42	0.08	1829	3
108	214	17	2	10.989	0.014	12.834	0.018	12.986	0.014	91.38	0.1	1831	3
109	216	18	2	11.005	0.01	12.818	0.008	12.988	0.012	91.26	0.08	1832	3
110	218	19	2	10.987	0.012	12.845	0.01	12.969	0.013	91.39	0.09	1830	3

Annexes

111	220	20	2	11.002	0.012	12.805	0.016	12.995	0.013	91.37	0.09	1830	3
112	222	21	2	10.985	0.011	12.837	0.014	12.976	0.012	91.44	0.1	1829	3
113	224	22	2	10.986	0.011	12.834	0.015	12.993	0.011	91.29	0.08	1831	3
114	226	23	2	10.99	0.011	12.836	0.015	12.99	0.011	91.26	0.08	1832	3
115	228	24	2	10.99	0.014	12.822	0.01	13.021	0.014	91.12	0.1	1834	3
116	230	25	2	10.992	0.012	12.835	0.01	12.997	0.011	91.2	0.08	1833	3
117	232	26	2	11.003	0.014	12.808	0.017	13.018	0.012	91	0.1	1834	3
118	234	27	2	10.987	0.015	12.822	0.018	13.019	0.012	91.05	0.09	1834	3
119	236	28	2	10.993	0.015	12.81	0.017	13.032	0.013	91	0.1	1835	3
120	238	29	2	10.971	0.015	12.84	0.016	13.034	0.014	91.06	0.1	1836	3
121	240	30	2	10.987	0.018	12.826	0.018	13.038	0.016	91.07	0.11	1837	3
122	242	31	2	10.974	0.015	12.823	0.019	13.041	0.014	90.95	0.1	1835	3
123	244	32	2	10.979	0.013	12.832	0.015	13.031	0.013	91.04	0.1	1836	3
124	246	33	2	10.954	0.014	12.856	0.013	13.043	0.014	91.08	0.1	1837	3
125	248	34	2	10.999	0.014	12.82	0.019	13.044	0.01	90.93	0.09	1839	3
126	250	35	2	10.987	0.015	12.823	0.019	13.056	0.013	90.96	0.1	1839	3
127	252	36	2	10.974	0.013	12.833	0.017	13.055	0.013	90.91	0.09	1838	3
128	254	37	2	10.972	0.009	12.836	0.015	13.03	0.011	90.91	0.07	1835	3
129	256	38	2	10.992	0.011	12.832	0.017	13.043	0.011	90.97	0.08	1839	3
130	258	39	2	10.979	0.012	12.824	0.017	13.053	0.012	90.9	0.09	1838	3
131	260	40	2	10.975	0.012	12.86	0.017	13.03	0.008	91.12	0.08	1839	3
132	262	41	2	10.958	0.008	12.866	0.013	13.045	0.01	91.11	0.08	1839	3
133	264	42	2	10.97	0.013	12.826	0.017	13.087	0.013	90.97	0.09	1841	3
134	266	43	2	10.955	0.012	12.861	0.016	13.042	0.011	91.14	0.08	1837	3
135	268	44	2	10.974	0.013	12.848	0.017	13.055	0.011	91.02	0.09	1840	3
136	270	1	5.2	10.967	0.011	12.871	0.016	13.053	0.011	91.04	0.08	1840	3
137	272	2	5.2	10.963	0.009	12.868	0.015	13.05	0.01	91.07	0.07	1841	3
138	274	3	5.2	10.924	0.011	12.92	0.016	13.06	0.011	91.01	0.09	1843	3
139	276	4	5.2	10.939	0.01	12.89	0.02	13.081	0.011	91	0.09	1844	3
140	278	5	5.2	10.944	0.011	12.898	0.013	13.075	0.011	90.89	0.08	1845	3
141	280	6	5.2	10.916	0.013	12.936	0.015	13.075	0.01	91.02	0.08	1846	3
142	282	7	5.2	10.939	0.012	12.89	0.013	13.092	0.011	90.85	0.08	1846	3
143	284	8	5.2	10.932	0.011	12.909	0.016	13.092	0.009	90.96	0.07	1847	3
144	286	9	5.2	10.927	0.009	12.928	0.011	13.079	0.01	90.9	0.07	1847	3
145	288	10	5.2	10.936	0.009	12.921	0.012	13.087	0.01	90.93	0.07	1849	3
146	290	11	5.2	10.935	0.011	12.924	0.014	13.099	0.011	90.89	0.07	1851	3
147	292	12	5.2	10.93	0.009	12.916	0.015	13.106	0.009	90.87	0.06	1850	3
148	294	13	5.2	10.928	0.008	12.942	0.011	13.073	0.008	90.97	0.06	1849	3
149	296	14	5.2	10.927	0.011	12.941	0.013	13.091	0.011	90.85	0.07	1851	2
150	298	15	5.2	10.931	0.009	12.943	0.012	13.094	0.009	90.9	0.07	1852	3
151	300	16	5.2	10.911	0.011	12.979	0.014	13.088	0.01	90.98	0.07	1853	2
152	302	17	5.2	10.917	0.008	12.966	0.013	13.077	0.011	91.11	0.07	1851	2
153	304	18	5.2	10.906	0.008	12.984	0.01	13.101	0.011	90.91	0.07	1855	2
154	306	19	5.2	10.925	0.009	12.958	0.012	13.084	0.009	90.87	0.06	1852	2
155	308	20	5.2	10.923	0.009	12.963	0.012	13.099	0.008	90.91	0.06	1855	2
156	310	21	5.2	10.928	0.008	12.934	0.011	13.088	0.01	90.95	0.06	1854	2
157	312	22	5.2	10.926	0.009	12.959	0.013	13.084	0.01	90.91	0.07	1852	2
158	314	23	5.2	10.91	0.008	12.97	0.012	13.108	0.01	90.96	0.06	1855	2
159	316	24	5.2	10.92	0.008	12.965	0.011	13.103	0.01	90.95	0.06	1855	2
160	318	25	5.2	10.912	0.008	12.988	0.011	13.086	0.01	90.99	0.06	1854	2
161	320	26	5.2	10.908	0.009	12.977	0.012	13.113	0.008	90.94	0.06	1856	2
162	322	27	5.2	10.912	0.01	12.961	0.011	13.118	0.011	90.9	0.07	1855	2
163	324	28	5.2	10.898	0.011	12.976	0.014	13.127	0.012	90.82	0.08	1856	2
164	326	29	5.2	10.9	0.01	12.976	0.015	13.123	0.011	90.85	0.07	1856	2
165	328	30	5.2	10.909	0.011	12.977	0.015	13.121	0.011	90.88	0.08	1857	2
166	330	31	5.2	10.889	0.008	12.991	0.012	13.125	0.009	90.83	0.07	1857	2

Annexes

167	332	32	5.2	10.883	0.009	12.989	0.011	13.13	0.011	91.07	0.07	1857	2
168	334	33	5.2	10.884	0.008	12.986	0.014	13.129	0.01	90.91	0.07	1855	2
169	336	34	5.2	10.912	0.008	12.969	0.008	13.124	0.007	90.83	0.06	1857	2
170	338	35	5.2	10.892	0.011	12.974	0.017	13.151	0.012	90.75	0.09	1858	2
171	340	36	5.2	10.899	0.011	12.987	0.014	13.13	0.01	90.85	0.08	1858	2
172	342	37	5.2	10.882	0.012	13.008	0.011	13.129	0.01	90.9	0.08	1858	2
173	344	38	5.2	10.877	0.008	13.009	0.011	13.129	0.009	90.97	0.07	1857	2
174	346	39	5.2	10.897	0.01	13.002	0.011	13.127	0.008	90.88	0.07	1860	2
175	348	40	5.2	10.902	0.009	12.999	0.012	13.125	0.009	90.94	0.07	1860	2
176	350	41	5.2	10.903	0.011	12.99	0.014	13.136	0.007	90.78	0.08	1860	2
177	352	42	5.2	10.884	0.009	13.023	0.011	13.129	0.008	90.97	0.07	1861	2
178	354	43	5.2	10.903	0.01	12.999	0.011	13.123	0.007	90.88	0.07	1860	2
179	356	44	5.2	10.902	0.008	12.994	0.011	13.142	0.008	90.88	0.06	1861	2
180	358	1	7.5	10.896	0.007	13.013	0.008	13.122	0.006	90.82	0.05	1861	2
181	360	3	7.5	10.893	0.007	13.015	0.009	13.127	0.007	90.88	0.06	1861	2
182	362	5	7.5	10.872	0.011	13.044	0.011	13.149	0.01	90.86	0.08	1865	2
183	364	7	7.5	10.882	0.007	13.039	0.008	13.115	0.007	91.07	0.06	1861	2
184	366	9	7.5	10.886	0.008	13.029	0.01	13.134	0.007	90.94	0.06	1863	2
185	368	11	7.5	10.887	0.008	13.024	0.009	13.129	0.008	90.89	0.07	1861	2
186	370	13	7.5	10.888	0.007	13.019	0.008	13.135	0.005	90.85	0.06	1862	2
187	372	15	7.5	10.861	0.01	13.046	0.01	13.141	0.01	90.95	0.08	1862	2
188	374	17	7.5	10.881	0.008	13.038	0.009	13.131	0.008	90.95	0.06	1863	2
189	376	19	7.5	10.886	0.008	13.029	0.01	13.147	0.007	90.85	0.06	1864	2
190	378	21	7.5	10.868	0.009	13.042	0.01	13.136	0.008	90.9	0.08	1862	2
191	380	23	7.5	10.88	0.007	13.036	0.007	13.134	0.006	90.92	0.05	1863	2
192	382	25	7.5	10.877	0.009	13.043	0.008	13.124	0.007	91.02	0.06	1862	2
193	384	27	7.5	10.908	0.009	13.015	0.012	13.124	0.009	90.85	0.07	1863	2
194	386	29	7.5	10.876	0.009	13.04	0.008	13.132	0.007	90.93	0.07	1862	2
195	388	31	7.5	10.885	0.012	13.034	0.014	13.12	0.012	90.89	0.1	1861	2
196	390	33	7.5	10.871	0.008	13.035	0.009	13.143	0.009	90.93	0.07	1862	2
197	392	35	7.5	10.881	0.008	13.031	0.008	13.128	0.008	90.94	0.06	1861	2
198	394	37	7.5	10.881	0.01	13.029	0.009	13.131	0.008	90.77	0.07	1861	2
199	396	39	7.5	10.858	0.009	13.059	0.01	13.144	0.009	90.98	0.08	1863	2
200	398	41	7.5	10.881	0.009	13.044	0.01	13.127	0.009	90.99	0.07	1863	2
201	400	43	7.5	10.879	0.007	13.04	0.008	13.125	0.008	90.95	0.06	1862	2
202	402	1	10	10.881	0.008	13.026	0.008	13.127	0.007	90.89	0.07	1861	2
203	404	3	10	10.876	0.009	13.028	0.01	13.134	0.007	90.87	0.06	1861	2
204	406	5	10	10.87	0.008	13.03	0.01	13.145	0.007	90.81	0.06	1862	2
205	408	7	10	10.891	0.009	13.021	0.009	13.133	0.007	90.84	0.07	1862	2
206	410	9	10	10.891	0.008	13.01	0.009	13.141	0.005	90.73	0.05	1862	2
207	412	11	10	10.903	0.007	13.023	0.009	13.11	0.008	90.73	0.06	1861	2
208	414	13	10	10.89	0.01	13.021	0.01	13.139	0.007	90.82	0.07	1863	2
209	416	15	10	10.878	0.012	13.042	0.012	13.133	0.01	90.9	0.09	1863	2
210	418	17	10	10.888	0.009	13.015	0.011	13.138	0.007	90.86	0.06	1862	2
211	420	19	10	10.898	0.01	13.007	0.009	13.137	0.007	90.69	0.07	1862	2
212	422	21	10	10.887	0.007	13.028	0.009	13.127	0.008	90.86	0.06	1862	2
213	424	23	10	10.929	0.013	12.976	0.014	13.132	0.011	90.52	0.11	1862	2
214	426	25	10	10.898	0.008	13.008	0.009	13.134	0.006	90.74	0.06	1862	2
215	428	27	10	10.881	0.009	13.039	0.011	13.13	0.007	90.88	0.07	1863	2
216	430	29	10	10.888	0.009	13.012	0.009	13.142	0.007	90.75	0.06	1862	2
217	432	31	10	10.884	0.01	13.026	0.01	13.141	0.007	90.8	0.07	1863	2
218	434	33	10	10.897	0.01	13.013	0.012	13.13	0.009	90.61	0.08	1862	2
219	436	35	10	10.889	0.008	13.022	0.008	13.142	0.006	90.79	0.06	1863	2
220	438	37	10	10.897	0.008	13.017	0.01	13.133	0.006	90.77	0.06	1863	2
221	440	39	10	10.887	0.008	13.027	0.008	13.133	0.006	90.82	0.06	1862	2
222	442	41	10	10.889	0.008	13.022	0.01	13.146	0.008	90.79	0.07	1864	2

Annexes

223	444	43	10	10.89	0.009	13.025	0.009	13.125	0.007	90.89	0.07	1861	2
224	446	45	10	10.889	0.009	13.012	0.01	13.141	0.008	90.77	0.07	1862	2
225	448	47	10	10.9	0.008	13.013	0.009	13.128	0.006	90.8	0.06	1862	2

Run	Temps	P_{LASER}	a	err	b	err	c	err	β	err	Err	
			$\text{BS} = 0 \rightarrow$ $\text{HS} = 1$	$(\text{a}_{\text{BS} = 0 \rightarrow}$ $\text{HS} = 1)$	$\text{BS} = 0 \rightarrow$ $\text{HS} = 1$	$(\text{b}_{\text{BS} = 0 \rightarrow}$ $\text{HS} = 1)$	$\text{BS} = 0 \rightarrow \text{HS}$ $= 1$	$(\text{c}_{\text{BS} = 0 \rightarrow}$ $\text{HS} = 1)$	$\text{BS} = 0 \rightarrow$ $\text{HS} = 1$	$(\beta_{\text{BS} = 0}$ $\rightarrow \text{HS} =$ $1)$	$\text{BS} = 0 \rightarrow$ $\text{HS} = 1$	$(\text{V}_{\text{BS} = 0}$ $\rightarrow \text{HS} = 1)$
1	0	0.5	0		0		0		0		0	
2	2	0.5	0.0357	0.1339	0.0439	0.111	-0.0115	0.0851	-0.16	0.2587	0	
3	4	0.5	0.2194	0.0989	0.1216	0.1042	0.0307	0.0937	0.04	0.232	-0.0213	0.1299
4	6	0.5	0.1173	0.0946	0.0574	0.1031	-0.0421	0.0872	-0.04	0.221	-0.0638	0.134
5	8	0.5	0.1071	0.126	0.0912	0.1069	0.0421	0.089	0.0667	0.227	0.0426	0.123
6	10	0.5	0.1071	0.126	0.0439	0.1211	0.0498	0.1	-0.08	0.269	0	
7	12	0.5	0.0102	0.132	0.0304	0.1054	-0.069	0.089	0.0267	0.208	-0.0426	0.111
8	14	0.5	0.1122	0.1	0.0743	0.0982	-0.0268	0.0823	-0.2	0.253	-0.0426	0.132
9	16	0.5	0.102	0.112	0.0642	0.0957	-0.0038	0.0884	-0.0267	0.219	-0.0213	0.109
10	18	0.5	0.0612	0.116	0.0405	0.1079	-0.023	0.0974	-0.08	0.243	-0.0213	0.13
11	20	0.5	0.2041	0.111	0.1318	0.0965	0.0268	0.0748	-0.16	0.259	0	
12	22	0.5	0.199	0.0858	0.0811	0.1044	0.0153	0.0947	-0.0133	0.229	-0.0426	0.111
13	24	0.5	0.1684	0.0942	0.1453	0.092	-0.0536	0.0957	-0.1733	0.261	-0.0213	0.109
14	26	0.5	0.1122	0.11	0.0743	0.0779	0.0651	0.0875	0.0267	0.221	0.0426	0.123
15	28	0.5	0.102	0.0962	0.0372	0.0913	0.0192	0.0868	-0.0933	0.232	-0.0213	0.109
16	30	0.5	0.1582	0.106	0.1149	0.0946	0.0077	0.0953	-0.08	0.256	0	
17	32	0.5	0.1735	0.114	0.1014	0.1026	0.0575	0.088	-0.3467	0.323	0	
18	34	0.5	0.102	0.117	0.0676	0.0988	0.0192	0.0906	-0.04	0.235	0	
19	36	0.5	0.1582	0.111	0.1081	0.0952	0.0077	0.0914	-0.0267	0.245	0	
20	38	0.5	0.1735	0.0988	0.1149	0.1014	-0.0613	0.1038	0.1867	0.203	-0.0638	0.134
21	40	0.5	0.1378	0.0873	0.0541	0.0865	-0.0115	0.0851	-0.0667	0.213	-0.0638	0.113
22	42	0.5	0.1276	0.0833	0.0743	0.0914	0.0077	0.0838	-0.0933	0.219	-0.0213	0.109
23	44	0.5	0.1939	0.107	0.0777	0.0911	0.0383	0.0893	-0.0933	0.245	-0.0213	0.109
24	46	0.5	0.1684	0.104	0.0642	0.0856	0.0575	0.0842	-0.1067	0.235	-0.0213	0.109
25	48	0.5	0.1224	0.104	0.0878	0.0936	-0.0115	0.0927	-0.1333	0.253	-0.0213	0.109
26	50	0.5	0.2245	0.114	0.1014	0.1026	0.092	0.0818	-0.2	0.28	0	
27	52	0.5	0.1837	0.103	0.0811	0.0942	0.0766	0.0752	-0.0533	0.224	0	
28	54	0.5	0.148	0.0862	0.0574	0.0929	0.0268	0.0824	-0.12	0.224	-0.0213	0.109
29	56	0.5	0.1071	0.111	0.0169	0.0999	0.0307	0.0822	0		-0.0426	0.111
30	58	0.5	0.2245	0.104	0.1149	0.0913	0.0498	0.0847	-0.16	0.245	-0.0213	0.109
31	60	0.5	0.2245	0.0882	0.098	0.0927	0.0536	0.0806	-0.24	0.261	-0.0213	0.13
32	62	0.5	0.2041	0.0904	0.098	0.0927	0.0613	0.0647	-0.0933	0.219	0	
33	64	0.5	0.1327	0.0929	0.0473	0.0938	0.0115	0.0873	-0.1333	0.227	-0.0426	0.111
34	66	0.5	0.0612	0.111	-0.0304	0.0905	0.0958	0.0739	-0.0133	0.243	0	
35	68	0.5	0.2143	0.0842	0.1014	0.0924	0.0115	0.0873	-0.0667	0.227	-0.0426	0.111
36	70	0.5	0.0765	0.0989	0.027	0.0855	0.046	0.0811	0.0133	0.211	0	
37	72	0.5	0.148	0.107	0.0439	0.1009	0.0575	0.0727	-0.08	0.216	-0.0213	0.13
38	74	0.5	0.1684	0.11	0.0676	0.0853	0.0307	0.0783	-0.0533	0.211	-0.0213	0.109
39	76	0.5	0.1276	0.0935	0.0642	0.0957	-0.0038	0.0807	-0.0667	0.213	-0.0426	0.111
40	78	0.5	0.1786	0.0829	0.0507	0.0935	0.0383	0.0778	0		-0.0426	0.111
41	80	0.5	0.199	0.0858	0.1081	0.0885	0.0383	0.074	-0.0533	0.211	-0.0213	0.109
42	82	0.5	0.1378	0.0873	0.0169	0.0999	0.0575	0.0727	-0.0933	0.219	-0.0426	0.111
43	84	0.5	0.1582	0.0851	0.0676	0.092	-0.0077	0.081	-0.1067	0.208	-0.0426	0.111
44	86	0.5	0.1122	0.09	0.0101	0.0802	0.0575	0.0765	0		-0.0213	0.109
45	88	0.5	0.2551	0.0798	0.1149	0.0879	0.0728	0.0793	-0.0667	0.227	-0.0213	0.109
46	90	1	0.1173	0.115	-0.0304	0.1074	0.0613	0.0839	0.1333	0.2	-0.0638	0.134
47	92	1	0.2602	0.0997	0.0845	0.0973	0.1111	0.0805	-0.0267	0.232	-0.0213	0.109
48	94	1	0.1224	0.104	0.0473	0.0972	0.0881	0.0897	0.08	0.224	0.0213	0.104
49	96	1	0.1276	0.109	0.0034	0.1044	0.1264	0.0794	0.04	0.219	0.0213	0.104
50	98	1	0.1378	0.103	0.0304	0.0885	0.1073	0.0654	0.0533	0.189	0.0213	0.104
51	100	1	0.1122	0.116	-0.0068	0.1121	0.1341	0.0865	0.0133	0.224	0.0213	0.125
52	102	1	0.1582	0.0953	0.0608	0.096	0.0996	0.0774	0		0.0213	0.104

Annexes

53	104	1	0.1735	0.0886	0.0473	0.0871	0.1073	0.0692	0.0133	0.197	0	
54	106	1	0.1939	0.0966	0.0541	0.0932	0.1264	0.0794	0.0933	0.195	0.0213	0.104
55	108	1	0.1633	0.0948	0.0574	0.0929	0.1188	0.0799	0.04	0.205	0.0426	0.102
56	110	1	0.2857	0.0816	0.1554	0.0911	0.1609	0.0655	0.12	0.203	0.0638	0.121
57	112	1	0.2806	0.0873	0.1182	0.0842	0.1916	0.0711	-0.0133	0.216	0.0638	0.0996
58	114	1	0.1735	0.104	0.0338	0.1018	0.1801	0.0795	0.08	0.211	0.0638	0.0996
59	116	1	0.1735	0.0988	0.0777	0.0911	0.0843	0.0708	0.0267	0.208	0.0213	0.104
60	118	1	0.2041	0.0802	0.0878	0.0835	0.1648	0.0768	0.0133	0.211	0.0638	0.0996
61	120	1	0.0612	0.121	0.0169	0.1134	0.1379	0.0901	0.1467	0.211	0.0851	0.0973
62	122	1	0.2143	0.0995	0.0608	0.096	0.1954	0.0785	0.08	0.211	0.0638	0.0996
63	124	1	0.1939	0.0915	0.0912	0.0731	0.1839	0.0563	0.08	0.197	0.0851	0.119
64	126	1	0.2041	0.0853	0.0946	0.0897	0.1609	0.0694	0.0133	0.197	0.0638	0.121
65	128	1	0.2041	0.106	0.0439	0.1009	0.2222	0.0843	0		0.0638	0.121
66	130	1	0.2653	0.094	0.1081	0.0919	0.2414	0.083	-0.0133	0.229	0.1064	0.116
67	132	1	0.2092	0.0949	0.0878	0.0936	0.1533	0.0776	0.04	0.205	0.0638	0.121
68	134	1	0.2704	0.0986	0.1149	0.098	0.1686	0.088	0.0267	0.221	0.0426	0.123
69	136	1	0.1735	0.0835	0.1318	0.083	0.1226	0.072	0.16	0.168	0.0851	0.0973
70	138	1	0.2245	0.0831	0.1115	0.0848	0.1418	0.0669	0.1333	0.187	0.0638	0.0996
71	140	1	0.2296	0.0876	0.1622	0.0871	0.1341	0.0597	0.0667	0.187	0.0851	0.0973
72	142	1	0.2806	0.0924	0.1486	0.0883	0.1877	0.079	0.0667	0.2	0.0851	0.119
73	144	1	0.2602	0.0997	0.1453	0.092	0.2146	0.0848	0		0.1277	0.114
74	146	1	0.2755	0.0878	0.1047	0.0955	0.3027	0.0711	-0.0267	0.219	0.1489	0.0905
75	148	1	0.2704	0.0884	0.1284	0.0867	0.1992	0.0667	0		0.0851	0.0973
76	150	1	0.2704	0.0833	0.152	0.088	0.2031	0.0741	0.04	0.205	0.1064	0.116
77	152	1	0.2959	0.111	0.0439	0.111	0.341	0.0723	0.12	0.216	0.1064	0.0951
78	154	1	0.3724	0.0774	0.2331	0.0741	0.2452	0.0712	0.0133	0.211	0.1489	0.0905
79	156	1	0.3622	0.0887	0.1926	0.0912	0.2031	0.0779	0.0133	0.224	0.0851	0.119
80	158	1	0.3214	0.119	0.1115	0.1152	0.2835	0.0954	0.1333	0.24	0.0851	0.119
81	160	1	0.2806	0.072	0.2264	0.0747	0.1801	0.0719	0.1067	0.179	0.1489	0.112
82	162	1	0.1224	0.12	0.0439	0.1211	0.2146	0.0925	0.28	0.211	0.1489	0.112
83	164	1	0.3367	0.0762	0.1588	0.084	0.2874	0.0683	0.08	0.197	0.1489	0.112
84	166	1	0.1122	0.121	-0.0405	0.0982	0.3027	0.0864	0.16	0.2213	0.1277	0.1141
85	168	1	0.3622	0.0836	0.2061	0.0832	0.2797	0.0727	0.04	0.219	0.1489	0.112
86	170	1	0.2806	0.108	0.1757	0.0994	0.272	0.0847	0.16	0.221	0.1702	0.11
87	172	1	0.3724	0.0723	0.1385	0.0723	0.2989	0.0598	0.08	0.197	0.1702	0.11
88	174	1	0.3724	0.0825	0.1824	0.0684	0.3372	0.0725	-0.0267	0.245	0.1702	0.11
89	176	1	0.2857	0.107	0.0811	0.1077	0.2989	0.0867	0.04	0.245	0.1064	0.116
90	178	1	0.3367	0.0915	0.1318	0.0965	0.3372	0.0725	0.0533	0.229	0.1489	0.112
91	180	1	0.3673	0.078	0.2128	0.0793	0.2797	0.0688	0.04	0.205	0.1489	0.112
92	182	2	0.3214	0.0829	0.1791	0.0991	0.3065	0.0785	-0.1067	0.261	0.1702	0.11
93	184	2	0.3571	0.0842	0.277	0.0804	0.2605	0.0702	0.0533	0.216	0.2128	0.105
94	186	2	0.3163	0.0937	0.1824	0.0887	0.3448	0.0682	0.0667	0.213	0.2128	0.105
95	188	2	0.3622	0.0632	0.2365	0.0772	0.2797	0.065	0.08	0.1973	0.1915	0.086
96	190	2	0.3367	0.0864	0.2162	0.0857	0.3027	0.0672	0.08	0.2107	0.1915	0.1073
97	192	2	0.4031	0.0742	0.2635	0.0782	0.2989	0.0637	0.0267	0.208	0.1915	0.086
98	194	2	0.4286	0.0918	0.2264	0.095	0.3065	0.0746	0.12	0.216	0.1489	0.1118
99	196	2	0.3724	0.0876	0.1723	0.093	0.3333	0.0575	0.1733	0.192	0.1702	0.0883
100	198	2	0.3163	0.0784	0.1858	0.085	0.2989	0.0675	0.3333	0.1333	0.1915	0.086
101	200	2	0.2347	0.1024	0.0912	0.1069	0.341	0.0723	0.4533	0.136	0.1915	0.1073
102	202	2	0.3827	0.0917	0.2128	0.0894	0.3831	0.0655	0.1467	0.1973	0.234	0.1028
103	204	2	0.4337	0.0811	0.2939	0.0789	0.364	0.063	0.4133	0.144	0.2553	0.1005
104	206	2	0.3724	0.0978	0.2095	0.0931	0.4215	0.0744	0.3067	0.2053	0.2553	0.1005
105	208	2	0.4745	0.0818	0.3311	0.079	0.4674	0.0635	0.4133	0.1573	0.3404	0.0914
106	210	2	0.3418	0.0858	0.2601	0.0717	0.3563	0.075	0.3067	0.1653	0.2766	0.0982
107	212	2	0.4592	0.0733	0.2905	0.0758	0.4444	0.0575	0.1733	0.192	0.2979	0.096
108	214	2	0.5459	0.0793	0.3953	0.0835	0.4559	0.0682	0.2267	0.208	0.3404	0.0914
109	216	2	0.4643	0.0676	0.3412	0.0545	0.4636	0.06	0.3867	0.1493	0.3617	0.0892
110	218	2	0.5561	0.068	0.4324	0.0532	0.3908	0.0688	0.2133	0.1973	0.3191	0.0937
111	220	2	0.4796	0.0762	0.2973	0.0854	0.4904	0.062	0.24	0.192	0.3191	0.0937
112	222	2	0.5663	0.0618	0.4054	0.0691	0.4176	0.0632	0.1467	0.224	0.2979	0.096
113	224	2	0.5612	0.0623	0.3953	0.0734	0.4828	0.0548	0.3467	0.1573	0.3404	0.0914
114	226	2	0.5408	0.0645	0.402	0.0728	0.4713	0.0556	0.3867	0.1493	0.3617	0.0892

Annexes

115	228	2	0.5408	0.0798	0.3547	0.0601	0.59	0.0589	0.5733	0.1387	0.4043	0.0847
116	230	2	0.5306	0.0707	0.3986	0.0562	0.4981	0.0538	0.4667	0.1333	0.383	0.0869
117	232	2	0.4745	0.0869	0.3074	0.0879	0.5785	0.0521	0.7333	0.1067	0.4043	0.0847
118	234	2	0.5561	0.0833	0.3547	0.0871	0.5824	0.0518	0.6667	0.1067	0.4043	0.0847
119	236	2	0.5255	0.0866	0.3142	0.0873	0.6322	0.0522	0.7333	0.1067	0.4255	0.0824
120	238	2	0.6378	0.0745	0.4155	0.075	0.6398	0.0555	0.6533	0.1227	0.4468	0.0801
121	240	2	0.5561	0.0986	0.3682	0.0859	0.6552	0.0621	0.64	0.1387	0.4681	0.0779
122	242	2	0.6224	0.0762	0.3581	0.0902	0.6667	0.0536	0.8	0.0933	0.4255	0.0824
123	244	2	0.5969	0.0687	0.3885	0.074	0.6284	0.0525	0.68	0.1173	0.4468	0.0801
124	246	2	0.7245	0.0601	0.4696	0.0601	0.6743	0.0531	0.6267	0.128	0.4681	0.0779
125	248	2	0.4949	0.0847	0.348	0.0911	0.6782	0.0375	0.8267	0.0747	0.5106	0.0733
126	250	2	0.5561	0.0833	0.3581	0.0902	0.7241	0.0458	0.7867	0.096	0.5106	0.0733
127	252	2	0.6224	0.066	0.3919	0.0804	0.7203	0.0461	0.8533	0.0693	0.4894	0.0756
128	254	2	0.6327	0.0445	0.402	0.0728	0.6245	0.0451	0.8533	0.0427	0.4255	0.0824
129	256	2	0.5306	0.0656	0.3885	0.0807	0.6743	0.0416	0.7733	0.072	0.5106	0.0733
130	258	2	0.5969	0.0636	0.3615	0.0831	0.7126	0.0428	0.8667	0.0667	0.4894	0.0756
131	260	2	0.6173	0.0614	0.4831	0.0724	0.6245	0.0336	0.5733	0.112	0.5106	0.0733
132	262	2	0.7041	0.0317	0.5034	0.0571	0.682	0.0373	0.5867	0.1093	0.5106	0.0733
133	264	2	0.6429	0.0638	0.3682	0.0825	0.8429	0.0377	0.7733	0.0853	0.5532	0.0688
134	266	2	0.7194	0.0505	0.4865	0.0688	0.6705	0.0419	0.5467	0.1173	0.4681	0.0779
135	268	2	0.6224	0.066	0.4426	0.076	0.7203	0.0384	0.7067	0.0987	0.5319	0.0711
136	270	5.2	0.6582	0.0519	0.5203	0.0658	0.7126	0.039	0.68	0.0907	0.5319	0.0711
137	272	5.2	0.6786	0.0395	0.5101	0.0633	0.7011	0.0359	0.64	0.0853	0.5532	0.0688
138	274	5.2	0.8776	0.0284	0.6858	0.0512	0.7395	0.0371	0.72	0.096	0.5957	0.0643
139	276	5.2	0.801	0.0315	0.5845	0.0737	0.8199	0.0316	0.7333	0.0933	0.617	0.062
140	278	5.2	0.7755	0.0394	0.6115	0.0476	0.7969	0.0332	0.88	0.0507	0.6383	0.0598
141	280	5.2	0.9184	0.0343	0.7399	0.0431	0.7969	0.0293	0.7067	0.0853	0.6596	0.0575
142	282	5.2	0.801	0.0417	0.5845	0.05	0.8621	0.0287	0.9333	0.04	0.6596	0.0575
143	284	5.2	0.8367	0.0328	0.6486	0.0545	0.8621	0.021	0.7867	0.056	0.6809	0.0552
144	286	5.2	0.8622	0.0199	0.7128	0.032	0.8123	0.0283	0.8667	0.04	0.6809	0.0552
145	288	5.2	0.8163	0.0248	0.6892	0.0374	0.8429	0.0262	0.8267	0.048	0.7234	0.0507
146	290	5.2	0.8214	0.0344	0.6993	0.0433	0.8889	0.0268	0.88	0.0373	0.766	0.0462
147	292	5.2	0.8469	0.0215	0.6723	0.0491	0.9157	0.0173	0.9067	0.0187	0.7447	0.0484
148	294	5.2	0.8571	0.0153	0.7601	0.0278	0.7893	0.0222	0.7733	0.0453	0.7234	0.0507
149	296	5.2	0.8622	0.0301	0.7568	0.0349	0.8582	0.0289	0.9333	0.0267	0.766	0.049
150	298	5.2	0.8418	0.022	0.7635	0.0309	0.8697	0.0205	0.8667	0.04	0.7872	0.0439
151	300	5.2	0.9439	0.0213	0.8851	0.027	0.8467	0.0259	0.76	0.0613	0.8085	0.0204
152	302	5.2	0.9133	0.0093	0.8412	0.0275	0.8046	0.0326	0.5867	0.096	0.766	0.0249
153	304	5.2	0.9694	0.0033	0.902	0.012	0.8966	0.0263	0.8533	0.0427	0.8511	0.0158
154	306	5.2	0.8724	0.0188	0.8142	0.0265	0.8314	0.0231	0.9067	0.0187	0.7872	0.0226
155	308	5.2	0.8827	0.0177	0.8311	0.025	0.8889	0.0153	0.8533	0.0293	0.8511	0.0158
156	310	5.2	0.8571	0.0153	0.7331	0.0302	0.8467	0.0259	0.8	0.04	0.8298	0.0181
157	312	5.2	0.8673	0.0193	0.8176	0.0295	0.8314	0.027	0.8533	0.0427	0.7872	0.0226
158	314	5.2	0.949	0.0055	0.8547	0.0229	0.9234	0.0206	0.7867	0.0427	0.8511	0.0158
159	316	5.2	0.898	0.0109	0.8378	0.021	0.9042	0.0219	0.8	0.04	0.8511	0.0158
160	318	5.2	0.9388	0.0066	0.9155	0.0142	0.8391	0.0264	0.7467	0.0507	0.8298	0.0181
161	320	5.2	0.9592	0.0095	0.8784	0.0208	0.9425	0.0116	0.8133	0.0373	0.8723	0.0136
162	322	5.2	0.9388	0.0168	0.8243	0.0222	0.9617	0.0218	0.8667	0.04	0.8511	0.0158
163	324	5.2	1.0102	0.0142	0.875	0.0279	0.9962	0.0233	0.9733	0.032	0.8723	0.0136
164	326	5.2	1	0.0102	0.875	0.0312	0.9808	0.0205	0.9333	0.0267	0.8723	0.0136
165	328	5.2	0.9541	0.0202	0.8784	0.031	0.9732	0.021	0.8933	0.048	0.8936	0.0113
166	330	5.2	1.0561	0.006	0.9257	0.0167	0.9885	0.0123	0.96	0.0213	0.8936	0.0113
167	332	5.2	1.0867	0.0042	0.9189	0.0139	1.0077	0.0186	0.64	0.0853	0.8936	0.0113
168	334	5.2	1.0816	0.0087	0.9088	0.0249	1.0038	0.0151	0.8533	0.0427	0.8511	0.0158
169	336	5.2	0.9388	0.0066	0.8514	0.0097	0.9847	0.0049	0.96	0.008	0.8936	0.0113
170	338	5.2	1.0408	0.0109	0.8682	0.0386	1.0881	0.0169	1.0667	0.0267	0.9149	0.0091
171	340	5.2	1.0051	0.0148	0.9122	0.0246	1.0077	0.0148	0.9333	0.04	0.9149	0.0091
172	342	5.2	1.0918	0.0106	0.9831	0.0082	1.0038	0.0151	0.8667	0.0533	0.9149	0.0091
173	344	5.2	1.1173	0.0126	0.9865	0.0079	1.0038	0.0112	0.7733	0.0587	0.8936	0.0113
174	346	5.2	1.0153	0.0086	0.9628	0.01	0.9962	0.0079	0.8933	0.0347	0.9574	0.0045
175	348	5.2	0.9898	0.0062	0.9527	0.0143	0.9885	0.0123	0.8133	0.0507	0.9574	0.0045
176	350	5.2	0.9847	0.0169	0.9223	0.0237	1.0307	0.0017	1.0267	0.0213	0.9574	0.0045

Annexes

177	352	5.2	1.0816	0.0036	1.0338	0.0038	1.0038	0.0074	0.7733	0.0587	0.9787	0.0023
178	354	5.2	0.9847	0.0118	0.9527	0.0109	0.9808	0.0052	0.8933	0.0347	0.9574	0.0045
179	356	5.2	0.9898	0.0011	0.9358	0.0124	1.0536	0.004	0.8933	0.0213	0.9787	0.0023
180	358	7.5	1.0204	0.0073	1	0.0034	0.977	0.0016	0.9733	0.008	0.9787	0.0023
181	360	7.5	1.0357	0.0089	1.0068	0.0006	0.9962	0.0041	0.8933	0.0213	0.9787	0.0023
182	362	7.5	1.1429	0	1.1047	0.0024	1.0805	0.0098	0.92	0.0427	1.0638	0.0068
183	364	7.5	1.0918	0.0149	1.0878	0.0111	0.9502	0.0073	0.64	0.072	0.9787	0.0023
184	366	7.5	1.0714	0.0077	1.0541	0.0014	1.023	0.0022	0.8133	0.0373	1.0213	0.0023
185	368	7.5	1.0663	0.0071	1.0372	0.0033	1.0038	0.0074	0.88	0.0373	0.9787	0.0023
186	370	7.5	1.0612	0.0117	1.0203	0.0052	1.0268	0.0057	0.9333	0.0133	1	
187	372	7.5	1.199	0.0111	1.1115	0.0064	1.0498	0.0119	0.8	0.0667	1	
188	374	7.5	1.0969	0.0104	1.0845	0.0074	1.0115	0.0069	0.8	0.04	1.0213	0.0023
189	376	7.5	1.0714	0.0077	1.0541	0.0014	1.0728	0.0012	0.9333	0.0133	1.0426	0.0045
190	378	7.5	1.1633	0.0124	1.098	0.0052	1.0307	0.0055	0.8667	0.0533	1	
191	380	7.5	1.102	0.016	1.0777	0.0136	1.023	0.0016	0.84	0.0187	1.0213	0.0023
192	382	7.5	1.1173	0.0075	1.1014	0.0123	0.9847	0.0049	0.7067	0.0587	1	
193	384	7.5	0.9592	0.0095	1.0068	0.0095	0.9847	0.0126	0.9333	0.0267	1.0213	0.0023
194	386	7.5	1.1224	0.008	1.0912	0.0114	1.0153	0.0028	0.8267	0.048	1	
195	388	7.5	1.0765	0.0122	1.0709	0.0107	0.9693	0.0251	0.88	0.0773	0.9787	0.0023
196	390	7.5	1.148	0.0159	1.0743	0.0065	1.0575	0.0075	0.8267	0.048	1	
197	392	7.5	1.0969	0.0104	1.0608	0.0087	1	0.0077	0.8133	0.0373	0.9787	0.0023
198	394	7.5	1.0969	0.0002	1.0541	0.0047	1.0115	0.0069	1.04	0.0053	0.9787	0.0023
199	396	7.5	1.2143	0.0179	1.1554	0.0103	1.0613	0.0073	0.76	0.0747	1.0213	0.0023
200	398	7.5	1.0969	0.0053	1.1047	0.0058	0.9962	0.0118	0.7467	0.064	1.0213	0.0023
201	400	7.5	1.1071	0.0166	1.0912	0.0114	0.9885	0.0085	0.8	0.04	1	
202	402	10	1.0969	0.0104	1.0439	0.0072	0.9962	0.0041	0.88	0.0373	0.9787	0.0023
203	404	10	1.1224	0.008	1.0507	0.0011	1.023	0.0022	0.9067	0.0187	0.9787	0.0023
204	406	10	1.1531	0.0164	1.0574	0.0017	1.0651	0.0007	0.9867	0.0027	1	
205	408	10	1.0459	0.0002	1.027	0.0024	1.0192	0.0025	0.9467	0.024	1	
206	410	10	1.0459	0.0049	0.9899	0.0009	1.0498	0.0073	1.0933	0.032	1	
207	412	10	0.9847	0.0035	1.0338	0.003	0.931	0.0124	1.0933	0.0187	0.9787	0.0023
208	414	10	1.051	0.0047	1.027	0.001	1.0421	0.0009	0.9733	0.0187	1.0213	0.0023
209	416	10	1.1122	0.0084	1.098	0.0015	1.0192	0.014	0.8667	0.0667	1.0213	0.0023
210	418	10	1.0612	0.0015	1.0068	0.0062	1.0383	0.0012	0.92	0.016	1	
211	420	10	1.0102	0.0091	0.9797	0.0018	1.0345	0.0015	1.1467	0.016	1	
212	422	10	1.0663	0.0122	1.0507	0.0045	0.9962	0.0079	0.92	0.016	1	
213	424	10	0.852	0.0414	0.875	0.0279	1.0153	0.0181	1.3733	0.008	1	
214	426	10	1.0102	0.0011	0.9831	0.0015	1.023	0.0016	1.08	0.016	1	
215	428	10	1.0969	0.0053	1.0878	0.001	1.0077	0.0033	0.8933	0.0347	1.0213	0.0023
216	430	10	1.0612	0.0015	0.9966	0.0003	1.0536	0.0001	1.0667	0.0133	1	
217	432	10	1.0816	0.0015	1.0439	0.0005	1.0498	0.0004	1	0.0133	1.0213	0.0023
218	434	10	1.0153	0.0086	1	0.0101	1.0077	0.011	1.2533	0.024	1	
219	436	10	1.0561	0.006	1.0304	0.006	1.0536	0.0037	1.0133	0.0027	1.0213	0.0023
220	438	10	1.0153	0.0016	1.0135	0.0022	1.0192	0.0013	1.04	0.008	1.0213	0.0023
221	440	10	1.0663	0.0071	1.0473	0.0075	1.0192	0.0013	0.9733	0.0053	1	
222	442	10	1.0561	0.006	1.0304	0.0007	1.069	0.0029	1.0133	0.0107	1.0426	0.0045
223	444	10	1.051	0.0004	1.0405	0.0036	0.9885	0.0046	0.88	0.0373	0.9787	0.0023
224	446	10	1.0561	0.0009	0.9966	0.0037	1.0498	0.0042	1.04	0.0053	1	
225	448	10	1		1		1		1		1	

Fe_{0.7}Zn_{0.3}(btr)₂(NCS)₂ – Cinétique de photoexcitation à 5mW

Run	Temps	a	err(a)	b	err(b)	c	err(c)	β	err(β)	V	err(V)
1	0	11.078	0.008	12.746	0.011	12.841	0.011	91.76	0.08	1812	2
2	2	11.088	0.007	12.754	0.01	12.836	0.01	91.81	0.07	1814	2
3	4	11.083	0.005	12.745	0.009	12.849	0.01	91.73	0.06	1814	2
4	6	11.073	0.005	12.765	0.01	12.846	0.01	91.79	0.06	1815	2
5	8	11.071	0.01	12.76	0.013	12.865	0.015	91.6	0.1	1817	2
6	10	11.07	0.006	12.755	0.01	12.856	0.01	91.73	0.06	1814	2

Annexes

7	12	11.068	0.006	12.768	0.01	12.871	0.011	91.73	0.07	1818	2
8	14	11.066	0.007	12.754	0.009	12.87	0.011	91.65	0.07	1816	2
9	16	11.053	0.007	12.767	0.011	12.889	0.011	91.59	0.08	1818	2
10	18	11.066	0.007	12.761	0.01	12.877	0.01	91.66	0.07	1818	2
11	20	11.058	0.007	12.758	0.011	12.887	0.011	91.64	0.08	1817	2
12	22	11.054	0.009	12.764	0.014	12.901	0.013	91.62	0.1	1820	2
13	24	11.063	0.007	12.762	0.011	12.893	0.011	91.64	0.08	1819	2
14	26	11.053	0.008	12.795	0.014	12.884	0.012	91.75	0.09	1821	2
15	28	11.058	0.007	12.771	0.01	12.884	0.01	91.6	0.07	1819	2
16	30	11.047	0.007	12.789	0.012	12.883	0.011	91.72	0.07	1819	2
17	32	11.062	0.008	12.792	0.011	12.887	0.013	91.58	0.09	1823	2
18	34	11.038	0.011	12.786	0.016	12.903	0.017	91.49	0.12	1820	2
19	36	11.052	0.009	12.787	0.013	12.889	0.013	91.55	0.1	1821	2
20	38	11.046	0.007	12.791	0.014	12.897	0.013	91.57	0.09	1821	2
21	40	11.047	0.01	12.804	0.014	12.897	0.016	91.59	0.11	1824	2
22	42	11.038	0.009	12.807	0.012	12.909	0.015	91.59	0.11	1824	2
23	44	11.033	0.01	12.816	0.014	12.903	0.016	91.75	0.11	1824	2
24	46	11.014	0.009	12.816	0.017	12.94	0.012	91.65	0.11	1825	2
25	48	11.029	0.009	12.828	0.013	12.92	0.019	91.68	0.1	1827	2
26	50	11.011	0.01	12.793	0.015	12.969	0.012	91.54	0.12	1826	2
27	52	11.029	0.009	12.822	0.012	12.937	0.016	91.61	0.1	1829	2
28	54	11.019	0.01	12.826	0.013	12.93	0.02	91.62	0.11	1827	2
29	56	11.015	0.01	12.829	0.015	12.94	0.02	91.63	0.11	1828	2
30	58	11.02	0.008	12.823	0.013	12.93	0.015	91.53	0.08	1826	2
31	60	11.018	0.01	12.823	0.015	12.96	0.02	91.6	0.09	1831	2
32	62	11.007	0.007	12.837	0.012	12.958	0.019	91.52	0.09	1830	2
33	64	11.006	0.01	12.85	0.014	12.94	0.02	91.65	0.12	1829	2
34	66	11.008	0.008	12.843	0.014	12.953	0.018	91.49	0.09	1831	2
35	68	11.002	0.008	12.883	0.016	12.92	0.02	91.65	0.12	1830	3
36	70	10.993	0.007	12.827	0.013	12.897	0.011	91.47	0.09	1831	2
37	72	11.008	0.009	12.839	0.013	12.97	0.02	91.43	0.11	1833	2
38	74	10.974	0.012	12.876	0.017	12.97	0.03	91.37	0.15	1832	2
39	76	10.986	0.009	12.876	0.01	12.94	0.02	91.55	0.11	1830	2
40	78	11.002	0.009	12.854	0.012	12.972	0.018	91.46	0.1	1834	2
41	80	10.985	0.009	12.871	0.015	12.98	0.02	91.45	0.1	1835	2
42	82	10.988	0.012	12.864	0.019	12.99	0.02	91.56	0.13	1835	2
43	84	10.998	0.009	12.882	0.012	12.963	0.016	91.38	0.1	1836	2
44	86	10.993	0.011	12.892	0.017	12.96	0.03	91.5	0.14	1837	2
45	88	10.987	0.01	12.889	0.015	12.97	0.02	91.52	0.11	1837	2
46	90	10.989	0.01	12.891	0.015	12.99	0.02	91.47	0.12	1839	2
47	92	10.952	0.011	12.92	0.02	13.013	0.018	91.21	0.13	1841	2
48	94	10.954	0.011	12.904	0.017	13.016	0.016	91.41	0.12	1839	2
49	96	10.967	0.009	12.912	0.014	13.008	0.019	91.37	0.1	1842	2
50	98	10.97	0.009	12.916	0.014	12.995	0.018	91.35	0.1	1841	2
51	100	10.967	0.01	12.931	0.015	12.989	0.018	91.49	0.1	1841	2
52	102	10.964	0.009	12.923	0.014	13.023	0.018	91.24	0.1	1845	2
53	104	10.957	0.01	12.918	0.013	13.04	0.02	91.32	0.1	1845	2
54	106	10.95	0.007	12.934	0.011	13.031	0.016	91.33	0.08	1845	2
55	108	10.938	0.012	12.931	0.014	13.061	0.019	91.24	0.13	1847	2
56	110	10.945	0.008	12.94	0.012	13.037	0.014	91.15	0.08	1846	2
57	112	10.947	0.008	12.937	0.011	13.042	0.014	91.3	0.09	1847	2
58	114	10.936	0.009	12.953	0.009	13.054	0.014	91.29	0.09	1849	2
59	116	10.945	0.008	12.941	0.012	13.051	0.013	91.21	0.08	1848	2
60	118	10.94	0.008	12.962	0.012	13.043	0.011	91.24	0.09	1849	2
61	120	10.93	0.008	12.959	0.012	13.055	0.011	91.36	0.08	1849	2
62	122	10.93	0.008	12.955	0.012	13.079	0.013	91.17	0.08	1852	2

Annexes

63	124	10.942	0.007	12.984	0.01	13.031	0.012	91.21	0.08	1851	2
64	126	10.924	0.007	12.968	0.013	13.077	0.012	91.05	0.09	1852	2
65	128	10.929	0.009	12.971	0.012	13.082	0.015	91.16	0.09	1854	2
66	130	10.918	0.008	12.985	0.008	13.079	0.01	91.18	0.08	1854	2
67	132	10.925	0.008	12.971	0.011	13.087	0.012	91.14	0.08	1854	2
68	134	10.924	0.007	12.991	0.01	13.077	0.01	91.18	0.07	1855	2
69	136	10.919	0.006	12.988	0.01	13.089	0.013	91.19	0.08	1856	2
70	138	10.903	0.008	12.977	0.013	13.114	0.014	91.22	0.1	1855	2
71	140	10.908	0.006	13.007	0.01	13.08	0.013	91.34	0.08	1855	2
72	142	10.915	0.008	13.008	0.01	13.093	0.011	91.14	0.09	1859	2
73	144	10.917	0.006	13.008	0.009	13.083	0.009	91.25	0.07	1857	2
74	146	10.904	0.006	13.009	0.01	13.101	0.01	91.27	0.08	1858	2
75	148	10.919	0.006	13.016	0.009	13.07	0.009	91.26	0.07	1857	2
76	150	10.913	0.008	13.023	0.01	13.076	0.009	91.25	0.08	1858	2
77	152	10.914	0.006	13.013	0.008	13.099	0.008	91.23	0.06	1860	2
78	154	10.915	0.005	13.018	0.006	13.089	0.009	91.12	0.03	1859	2
79	156	10.912	0.007	13.016	0.01	13.102	0.013	91.24	0.09	1860	2
80	158	10.92	0.006	13.041	0.009	13.066	0.009	91.07	0.06	1860	2
81	160	10.907	0.006	13.034	0.008	13.087	0.008	91.16	0.07	1860	2
82	162	10.904	0.007	13.029	0.001	13.119	0.01	91.27	0.07	1863	2
83	164	10.906	0.006	13.03	0.0008	13.09	0.007	91.2	0.06	1860	2
84	166	10.904	0.008	13.032	0.01	13.103	0.01	91.22	0.08	1862	2
85	168	10.902	0.005	13.031	0.008	13.155	0.007	91.17	0.06	1863	2
86	170	10.91	0.007	13.015	0.01	13.102	0.01	91.07	0.07	1860	2
87	172	10.902	0.007	13.023	0.011	13.115	0.011	91.16	0.09	1862	2
88	174	10.904	0.006	13.028	0.008	13.104	0.008	91.13	0.07	1861	2
89	176	10.901	0.006	13.027	0.007	13.107	0.009	91.12	0.07	1861	2
90	178	10.906	0.006	13.021	0.009	13.122	0.009	91.06	0.07	1863	2
91	180	10.899	0.006	13.0227	0.01	13.108	0.009	91.22	0.07	1861	2
92	182	10.906	0.006	13.036	0.009	13.106	0.011	91.07	0.07	1863	2
93	184	10.896	0.006	13.04	0.008	13.11	0.009	91.13	0.06	1862	2
94	186	10.906	0.007	13.031	0.009	13.111	0.01	91.09	0.08	1863	2
95	188	10.903	0.005	13.035	0.008	13.108	0.007	91.13	0.06	1863	2

Ru	Temp	$a_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(a_{BS=0 \rightarrow HS=1})$	$b_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(b_{BS=0 \rightarrow HS=1})$	$c_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(c_{BS=0 \rightarrow HS=1})$	$\beta_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(\beta_{BS=0 \rightarrow HS=1})$	$V_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(V_{BS=0 \rightarrow HS=1})$
n	s										
1	0	0		0		0		0		0	
2	2	-0.0578	0.0914	0.0271	0.0693	-0.0187	0.0798	-0.0781	0.2527	0.0385	0.074
3	4	-0.0289	0.0775	-0.0034	0.068	0.0299	0.076	0.0469	0.2078	0.0385	0.074
4	6	0.0289	0.0728	0.0644	0.0666	0.0187	0.0769	-0.0469	0.2297	0.0577	0.0725
5	8	0.0405	0.101	0.0475	0.078	0.0896	0.09	0.25	0.223	0.0962	0.0695
6	10	0.0462	0.0772	0.0305	0.069	0.056	0.074	0.0469	0.2078	0.0385	0.074
7	12	0.0578	0.0762	0.0746	0.0659	0.1119	0.0733	0.0469	0.223	0.1154	0.068
8	14	0.0694	0.0811	0.0271	0.0659	0.1082	0.0736	0.1719	0.194	0.0769	0.071
9	16	0.1445	0.075	0.0712	0.0695	0.1791	0.0681	0.2656	0.188	0.1154	0.068
10	18	0.0694	0.0811	0.0508	0.0676	0.1343	0.0678	0.1563	0.198	0.1154	0.068
11	20	0.1156	0.0773	0.0407	0.0717	0.1716	0.0686	0.1875	0.206	0.0962	0.0695
12	22	0.1387	0.087	0.061	0.0804	0.2239	0.072	0.2188	0.23	0.1538	0.0651
13	24	0.0867	0.0797	0.0542	0.0707	0.194	0.0669	0.1875	0.206	0.1346	0.0666
14	26	0.1445	0.0808	0.1661	0.0729	0.1604	0.0732	0.0156	0.262	0.1731	0.0636
15	28	0.1156	0.0773	0.0847	0.0652	0.1604	0.0658	0.25	0.176	0.1346	0.0666
16	30	0.1792	0.0722	0.1458	0.0676	0.1567	0.0698	0.0625	0.22	0.1346	0.0666
17	32	0.0925	0.085	0.1559	0.0635	0.1716	0.0761	0.2813	0.2	0.2115	0.0607
18	34	0.2312	0.0911	0.1356	0.0819	0.2313	0.0863	0.4219	0.214	0.1538	0.0651

Annexes

19	36	0.1503	0.0861	0.139	0.0715	0.1791	0.0755	0.3281	0.204	0.1731	0.0636
20	38	0.185	0.0717	0.1525	0.0739	0.209	0.0732	0.2969	0.196	0.1731	0.0636
21	40	0.1792	0.0895	0.1966	0.0707	0.209	0.0844	0.2656	0.235	0.2308	0.0592
22	42	0.2312	0.0796	0.2068	0.0632	0.2537	0.0771	0.2656	0.235	0.2308	0.0592
23	44	0.2601	0.083	0.2373	0.0679	0.2313	0.0826	0.0156	0.293	0.2308	0.0592
24	46	0.3699	0.0683	0.2373	0.078	0.3694	0.0569	0.1719	0.257	0.25	0.0577
25	48	0.2832	0.0753	0.278	0.0616	0.2948	0.0888	0.125	0.252	0.2885	0.0547
26	50	0.3873	0.0727	0.1593	0.0768	0.4776	0.0484	0.3437	0.232	0.2692	0.0562
27	52	0.2832	0.0753	0.2576	0.0596	0.3582	0.0727	0.2344	0.226	0.3269	0.0518
28	54	0.341	0.0764	0.2712	0.0621	0.3321	0.0896	0.2188	0.246	0.2885	0.0547
29	56	0.3642	0.0746	0.2814	0.0681	0.3694	0.0867	0.2031	0.249	0.3077	0.0533
30	58	0.3353	0.0654	0.261	0.0628	0.3321	0.071	0.3594	0.166	0.2692	0.0562
31	60	0.3468	0.076	0.261	0.0696	0.444	0.0809	0.25	0.207	0.3654	0.0488
32	62	0.4104	0.0535	0.3085	0.056	0.4366	0.0777	0.375	0.178	0.3462	0.0503
33	64	0.4162	0.0704	0.3525	0.0596	0.3694	0.0867	0.1719	0.272	0.3269	0.0518
34	66	0.4046	0.0597	0.3288	0.0613	0.4179	0.0755	0.4219	0.167	0.3654	0.0488
35	68	0.4393	0.0569	0.4644	0.0585	0.2948	0.0926	0.1719	0.272	0.3462	0.0695
36	70	0.4913	0.0469	0.2746	0.0618	0.209	0.0657	0.4531	0.159	0.3654	0.0488
37	72	0.4046	0.0655	0.3153	0.0589	0.4813	0.078	0.5156	0.176	0.4038	0.0459
38	74	0.6012	0.067	0.4407	0.0635	0.4813	0.1153	0.6094	0.217	0.3846	0.0473
39	76	0.5318	0.0552	0.4407	0.0398	0.3694	0.0867	0.3281	0.22	0.3462	0.0503
40	78	0.4393	0.0627	0.3661	0.0519	0.4888	0.0699	0.4688	0.171	0.4231	0.0444
41	80	0.5376	0.0548	0.4237	0.058	0.5187	0.075	0.4844	0.168	0.4423	0.0429
42	82	0.5202	0.0735	0.4	0.0732	0.556	0.0721	0.3125	0.255	0.4423	0.0429
43	84	0.4624	0.0608	0.461	0.0451	0.4552	0.0651	0.5938	0.142	0.4615	0.0414
44	86	0.4913	0.0701	0.4949	0.0597	0.444	0.1182	0.4063	0.249	0.4808	0.0399
45	88	0.526	0.0615	0.4847	0.0536	0.4813	0.078	0.375	0.209	0.4808	0.0399
46	90	0.5145	0.0624	0.4915	0.0531	0.556	0.0721	0.4531	0.206	0.5192	0.037
47	92	0.7283	0.0509	0.5898	0.0631	0.6418	0.0579	0.8594	0.127	0.5577	0.034
48	94	0.7168	0.0518	0.5356	0.0568	0.653	0.0496	0.5469	0.184	0.5192	0.037
49	96	0.6416	0.0463	0.5627	0.0447	0.6231	0.0631	0.6094	0.138	0.5769	0.0325
50	98	0.6243	0.0477	0.5763	0.0437	0.5746	0.0632	0.6406	0.131	0.5577	0.034
51	100	0.6416	0.0521	0.6271	0.0435	0.5522	0.0649	0.4219	0.182	0.5577	0.034
52	102	0.659	0.0449	0.6	0.042	0.6791	0.055	0.8125	0.0908	0.6346	0.0281
53	104	0.6994	0.0474	0.5831	0.0399	0.7425	0.0575	0.6875	0.12	0.6346	0.0281
54	106	0.7399	0.0268	0.6373	0.0292	0.709	0.0452	0.6719	0.0925	0.6346	0.0281
55	108	0.8092	0.0501	0.6271	0.0401	0.8209	0.0476	0.8125	0.138	0.6731	0.0251
56	110	0.7688	0.0303	0.6576	0.0312	0.7313	0.036	0.9531	0.0266	0.6538	0.0266
57	112	0.7572	0.0312	0.6475	0.0285	0.75	0.0345	0.7188	0.0972	0.6731	0.0251
58	114	0.8208	0.0318	0.7017	0.0178	0.7948	0.031	0.7344	0.0935	0.7115	0.0222
59	116	0.7688	0.0303	0.661	0.0309	0.7836	0.0282	0.8594	0.0486	0.6923	0.0237
60	118	0.7977	0.0279	0.7322	0.0258	0.7537	0.023	0.8125	0.0752	0.7115	0.0222
61	120	0.8555	0.0233	0.722	0.0266	0.7985	0.0195	0.625	0.104	0.7115	0.0222
62	122	0.8555	0.0233	0.7085	0.0275	0.8881	0.02	0.9219	0.0339	0.7692	0.0178
63	124	0.7861	0.0231	0.8068	0.0138	0.709	0.0303	0.8594	0.0486	0.75	0.0192
64	126	0.8902	0.0147	0.7525	0.0278	0.8806	0.0168	1.1094	0.0056	0.7692	0.0178
65	128	0.8613	0.0286	0.7627	0.0237	0.8993	0.0266	0.9375	0.0459	0.8077	0.0148
66	130	0.9249	0.0176	0.8102	0.0067	0.8881	0.0088	0.9062	0.0376	0.8077	0.0148
67	132	0.8844	0.0209	0.7627	0.0203	0.9179	0.0139	0.9688	0.0229	0.8077	0.0148
68	134	0.8902	0.0147	0.8305	0.0121	0.8806	0.0094	0.9062	0.022	0.8269	0.0133
69	136	0.9191	0.0065	0.8203	0.0128	0.9254	0.017	0.8906	0.0413	0.8462	0.0118
70	138	1.0116	0.0106	0.7831	0.0256	1.0187	0.0135	0.8438	0.0835	0.8269	0.0133
71	140	0.9827	0.0014	0.8847	0.0082	0.8918	0.0197	0.6563	0.0962	0.8269	0.0133
72	142	0.9422	0.0162	0.8881	0.008	0.9403	0.0084	0.9688	0.0386	0.9038	0.0074
73	144	0.9306	0.0056	0.8881	0.0046	0.903	0.0039	0.7969	0.0476	0.8654	0.0104
74	146	1.0058	0.0005	0.8915	0.0077	0.9701	0.0023	0.7656	0.0706	0.8846	0.0089

Annexes

75	148	0.9191	0.0065	0.9153	0.0026	0.8545	0.0077	0.7812	0.0513	0.8654	0.0104
76	150	0.9538	0.0153	0.939	0.0043	0.8769	0.0059	0.7969	0.0632	0.8846	0.0089
77	152	0.948	0.0042	0.9051	0	0.9627	0.0045	0.8281	0.0247	0.9231	0.0059
78	154	0.9422	0.0011	0.922	0.008	0.9254	0.0021	1	0.0625	0.9038	0.0074
79	156	0.9595	0.0091	0.9153	0.006	0.9739	0.0132	0.8125	0.0752	0.9231	0.0059
80	158	0.9133	0.007	1	0.0034	0.8396	0.0088	1.0781	0.0339	0.9231	0.0059
81	160	0.9884	0.0009	0.9763	0.0051	0.9179	0.001	0.9375	0.0146	0.9231	0.0059
82	162	1.0058	0.005	0.9593	0.0029	1.0373	0.0029	0.7656	0.0549	0.9808	0.0015
83	164	0.9942	0.0005	0.9627	0.0285	0.9291	0.0056	0.875	0.0137	0.9231	0.0059
84	166	1.0058	0.0111	0.9695	0.0022	0.9776	0.0018	0.8438	0.0522	0.9615	0.003
85	168	1.0173	0.0072	0.9661	0.0044	1.1716	0.0246	0.9219	0.0027	0.9808	0.0015
86	170	0.9711	0.0081	0.9119	0.0063	0.9739	0.002	1.0781	0.0183	0.9231	0.0059
87	172	1.0173	0.0044	0.939	0.0077	1.0224	0.002	0.9375	0.0459	0.9615	0.003
88	174	1.0058	0.0005	0.9559	0.0036	0.9813	0.006	0.9844	0.0037	0.9423	0.0044
89	176	1.0231	0.0019	0.9525	0.0068	0.9925	0.0031	1	0	0.9423	0.0044
90	178	0.9942	0.0005	0.9322	0.0014	1.0485	0.0075	1.0938	0.022	0.9808	0.0015
91	180	1.0347	0.0028	0.938	0.0044	0.9963	0.0034	0.8438	0.0366	0.9423	0.0044
92	182	0.9942	0.0005	0.9831	0.0022	0.9888	0.0046	1.0781	0.0183	0.9808	0.0015
93	184	1.052	0.0042	0.9966	0.0065	1.0037	0.004	0.9844	0.012	0.9615	0.003
94	186	0.9942	0.0062	0.9661	0.001	1.0075	0.0006	1.0469	0.0046	0.9808	0.0015
95	188	1.0116	0.0067	0.9797	0.0053	0.9963	0.0109	0.9844	0.012	0.9808	0.0015

Fe_{0,3}Zn_{0,7}(btr)₂(NCS)₂ – Cinétique de photoexcitation à 0.5mW

Run	Temps	a	err(a)	b	err(b)	c	err(c)	β	err(β)	V	err(V)
1	0	11.022	0.004	12.822	0.008	12.973	0.006	91.35	0.05	1833	2
2	2	11.026	0.004	12.826	0.007	12.975	0.005	91.37	0.04	1834	2
3	4	11.016	0.004	12.831	0.008	12.983	0.006	91.37	0.04	1835	2
4	6	11.016	0.004	12.836	0.007	12.98	0.005	91.28	0.04	1835	1
5	8	11.002	0.004	12.85	0.008	12.992	0.006	91.23	0.04	1836	1
6	10	10.999	0.003	12.851	0.006	12.995	0.005	91.23	0.04	1836	1
7	12	11.009	0.003	12.846	0.006	12.99	0.005	91.24	0.03	1837	1
8	14	11	0.003	12.866	0.006	12.988	0.005	91.26	0.04	1838	1
9	16	10.999	0.003	12.867	0.006	12.993	0.005	91.26	0.04	1838	1
10	18	11	0.003	12.869	0.006	12.995	0.004	91.27	0.04	1839	1
11	20	10.995	0.003	12.877	0.006	12.997	0.005	91.24	0.04	1840	1
12	22	10.99	0.003	12.875	0.006	13.012	0.005	91.24	0.04	1841	1
13	24	10.988	0.003	12.888	0.006	13.009	0.005	91.22	0.04	1842	1
14	26	10.987	0.003	12.877	0.006	13.011	0.005	91.2	0.04	1841	1
15	28	10.986	0.003	12.888	0.005	13.006	0.004	91.21	0.03	1841	1
16	30	10.981	0.003	12.896	0.005	13.013	0.004	91.21	0.03	1842	1
17	32	10.979	0.003	12.899	0.005	13.018	0.004	91.22	0.03	1843	1
18	34	10.976	0.004	12.907	0.007	13.018	0.006	91.15	0.04	1844	1
19	36	10.975	0.003	12.906	0.006	13.027	0.005	91.16	0.04	1845	1
20	38	10.967	0.003	12.913	0.005	13.032	0.004	91.09	0.03	1845	1
21	40	10.968	0.003	12.914	0.005	13.04	0.004	91.15	0.03	1847	1
22	42	10.964	0.003	12.919	0.006	13.044	0.004	91.03	0.03	1847	1
23	44	10.968	0.003	12.919	0.008	13.044	0.005	91.15	0.04	1848	1
24	46	10.956	0.003	12.924	0.005	13.063	0.004	91.08	0.03	1849	1
25	48	10.959	0.002	12.926	0.005	13.057	0.004	91.04	0.03	1849	1
26	50	10.953	0.003	12.94	0.004	13.053	0.004	91.05	0.03	1850	1
27	52	10.954	0.003	12.94	0.005	13.057	0.005	91.08	0.03	1850	1
28	54	10.951	0.003	12.941	0.006	13.06	0.004	91.04	0.03	1851	1
29	56	10.947	0.003	12.946	0.005	13.068	0.004	91.02	0.03	1852	1
30	58	10.94	0.003	12.954	0.006	13.067	0.005	90.98	0.03	1852	1

Annexes

31	60	10.948	0.004	12.946	0.006	13.068	0.006	91.04	0.04	1852	1
32	62	10.951	0.004	12.94	0.006	13.078	0.005	91.01	0.04	1853	1
33	64	10.939	0.003	12.951	0.005	13.082	0.004	91.02	0.03	1853	1
34	66	10.932	0.003	12.953	0.005	13.087	0.004	91.02	0.03	1853	1
35	68	10.929	0.003	12.961	0.005	13.085	0.004	90.97	0.03	1853	1
36	70	10.932	0.003	12.955	0.006	13.094	0.005	90.93	0.03	1854	1
37	72	10.932	0.003	12.957	0.006	13.091	0.005	90.95	0.03	1854	1
38	74	10.928	0.003	12.957	0.005	13.103	0.005	90.97	0.03	1855	1
39	76	10.922	0.003	12.977	0.005	13.096	0.004	90.97	0.03	1856	1
40	78	10.923	0.003	12.969	0.006	13.097	0.004	90.95	0.03	1855	1
41	80	10.924	0.003	12.963	0.005	13.104	0.004	90.96	0.03	1855	1
42	82	10.925	0.003	12.966	0.005	13.101	0.004	90.95	0.03	1856	1
43	84	10.923	0.002	12.978	0.004	13.1	0.004	90.93	0.03	1857	1
44	86	10.923	0.003	12.975	0.005	13.101	0.004	90.92	0.03	1857	1
45	88	10.924	0.003	12.976	0.006	13.101	0.004	90.92	0.03	1857	1
46	90	10.921	0.002	12.978	0.005	13.106	0.004	90.93	0.03	1857	1
47	92	10.92	0.003	12.98	0.005	13.108	0.004	90.91	0.03	1858	1
48	94	10.918	0.003	12.979	0.005	13.109	0.004	90.91	0.03	1857	1
49	96	10.913	0.004	12.975	0.006	13.117	0.006	90.9	0.04	1857	1
50	98	10.918	0.002	12.981	0.005	13.11	0.004	90.9	0.02	1858	1
51	100	10.911	0.003	12.986	0.006	13.11	0.005	90.91	0.03	1857	1
52	102	10.912	0.003	12.986	0.006	13.113	0.005	90.91	0.03	1858	1
53	104	10.923	0.003	12.972	0.006	13.116	0.005	90.89	0.03	1858	1
54	106	10.918	0.003	12.978	0.005	13.115	0.005	90.91	0.03	1858	1
55	108	10.913	0.003	12.989	0.005	13.115	0.004	90.9	0.03	1859	1
56	110	10.913	0.003	12.993	0.005	13.114	0.004	90.91	0.02	1859	1
57	112	10.91	0.003	12.972	0.006	13.128	0.005	90.89	0.03	1858	1
58	114	10.909	0.003	12.987	0.006	13.12	0.005	90.89	0.03	1859	1
59	116	10.911	0.003	12.988	0.005	13.116	0.005	90.87	0.03	1858	1
60	118	10.905	0.003	12.983	0.006	13.125	0.005	90.85	0.04	1858	1
61	120	10.903	0.003	12.991	0.006	13.124	0.004	90.86	0.03	1859	1
62	122	10.903	0.003	12.987	0.006	13.126	0.005	90.85	0.03	1858	1
63	124	10.904	0.003	12.99	0.005	13.124	0.004	90.85	0.03	1859	1
64	126	10.9	0.003	12.987	0.005	13.125	0.005	90.84	0.03	1858	1
65	128	10.904	0.003	12.979	0.005	13.136	0.004	90.85	0.03	1859	1
66	130	10.902	0.003	12.989	0.005	13.132	0.005	90.84	0.03	1859	1
67	132	10.904	0.003	12.985	0.006	13.13	0.004	90.83	0.03	1859	1
68	134	10.9	0.003	12.989	0.005	13.131	0.004	90.81	0.03	1859	1
69	136	10.906	0.003	12.987	0.005	13.129	0.004	90.86	0.03	1859	1
70	138	10.905	0.003	12.991	0.005	13.128	0.005	90.83	0.03	1860	1
71	140	10.899	0.003	12.995	0.005	13.127	0.005	90.85	0.03	1859	1
72	142	10.905	0.003	12.994	0.005	13.13	0.004	90.86	0.03	1860	1
73	144	10.902	0.003	12.989	0.005	13.132	0.004	90.84	0.03	1859	1
74	146	10.898	0.004	12.997	0.006	13.131	0.005	90.89	0.04	1860	1
75	148	10.896	0.003	12.997	0.006	13.132	0.006	90.83	0.04	1859	1
76	150	10.905	0.003	12.993	0.006	13.129	0.004	90.85	0.03	1860	1
77	152	10.897	0.003	12.995	0.005	13.135	0.004	90.82	0.03	1860	1
78	154	10.9	0.003	12.998	0.005	13.134	0.005	90.84	0.03	1861	1
79	156	10.899	0.003	12.994	0.006	13.135	0.005	90.84	0.03	1860	1
80	158	10.896	0.003	13	0.005	13.127	0.005	90.86	0.03	1859	1
81	160	10.9	0.003	12.992	0.005	13.137	0.005	90.81	0.03	1860	1
82	162	10.893	0.003	13.002	0.006	13.137	0.005	90.84	0.04	1860	1
83	164	10.902	0.003	12.999	0.006	13.135	0.005	90.87	0.03	1861	1
84	166	10.9	0.003	13.003	0.004	13.129	0.005	90.83	0.03	1861	1
85	168	10.903	0.003	12.996	0.005	13.135	0.004	90.82	0.03	1861	1
86	170	10.9	0.003	12.995	0.006	13.142	0.005	90.8	0.03	1861	1

Annexes

87	172	10.9	0.003	12.997	0.005	13.138	0.004	90.82	0.03	1861	1
88	174	10.891	0.004	13.008	0.006	13.129	0.005	90.82	0.04	1861	1
89	176	10.9	0.003	12.998	0.005	13.138	0.004	90.81	0.03	1861	1
90	178	10.898	0.003	13	0.006	13.14	0.005	90.81	0.03	1862	1
91	180	10.9	0.003	12.994	0.005	13.141	0.005	90.82	0.03	1861	1
92	182	10.902	0.003	12.999	0.006	13.135	0.005	90.81	0.03	1861	1
93	184	10.898	0.003	12.995	0.005	13.139	0.005	90.81	0.03	1861	1
94	186	10.893	0.003	13.001	0.006	13.134	0.005	90.88	0.04	1860	1
95	188	10.901	0.003	13	0.006	13.135	0.005	90.84	0.03	1861	1
96	190	10.893	0.004	13.006	0.006	13.134	0.006	90.87	0.04	1861	1
97	192	10.901	0.003	12.999	0.005	13.135	0.005	90.8	0.03	1861	1
98	194	10.902	0.003	12.999	0.005	13.134	0.004	90.83	0.03	1861	1
99	196	10.9	0.003	12.999	0.006	13.139	0.005	90.82	0.03	1861	1
100	198	10.897	0.003	12.998	0.006	13.139	0.006	90.81	0.04	1861	1
101	200	10.902	0.004	13.005	0.006	13.119	0.005	90.77	0.04	1860	1
102	202	10.898	0.003	13	0.005	13.14	0.005	90.83	0.03	1862	1
103	204	10.898	0.003	13.005	0.006	13.138	0.005	90.83	0.04	1862	1
104	206	10.9	0.003	12.999	0.006	13.138	0.005	90.81	0.03	1861	1
105	208	10.899	0.003	13	0.006	13.138	0.005	90.82	0.03	1861	1
106	210	10.899	0.003	13	0.005	13.139	0.005	90.81	0.03	1862	1
107	212	10.9	0.003	13	0.005	13.141	0.004	90.83	0.03	1862	1
108	214	10.902	0.003	12.999	0.006	13.133	0.005	90.78	0.03	1861	1
109	216	10.903	0.003	12.997	0.006	13.139	0.005	90.83	0.03	1862	1

Run	Temps	$a_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(a_{BS=0 \rightarrow HS=1})$	$b_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(b_{BS=0 \rightarrow HS=1})$	$c_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(c_{BS=0 \rightarrow HS=1})$	$\beta_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(\beta_{BS=0 \rightarrow HS=1})$	$V_{BS=0 \rightarrow HS=1}$	$err(V_{BS=0 \rightarrow HS=1})$
1	0	0		0		0		0		0	
2	2	-0.0325	0.0669	0.0223	0.0821	0.0119	0.0647	-0.0377	-0.1755	0.0345	0.1344
3	4	0.0488	0.0623	0.0503	0.0855	0.0595	0.0675	-0.0377	-0.1755	0.069	0.1308
4	6	0.0488	0.0623	0.0782	0.0777	0.0417	0.0627	0.1321	-0.1499	0.069	0.0963
5	8	0.1626	0.0558	0.1564	0.0772	0.1131	0.064	0.2264	-0.1356	0.1034	0.0927
6	10	0.187	0.0463	0.162	0.0655	0.131	0.0569	0.2264	-0.1356	0.1034	0.0927
7	12	0.1057	0.0509	0.1341	0.0677	0.1012	0.0589	0.2075	-0.1196	0.1379	0.0892
8	14	0.1789	0.0467	0.2458	0.059	0.0893	0.0596	0.1698	-0.1442	0.1724	0.0856
9	16	0.187	0.0463	0.2514	0.0585	0.119	0.0577	0.1698	-0.1442	0.1724	0.0856
10	18	0.1789	0.0467	0.2626	0.0577	0.131	0.0509	0.1509	-0.147	0.2069	0.082
11	20	0.2195	0.0444	0.3073	0.0542	0.1429	0.0561	0.2075	-0.1385	0.2414	0.0785
12	22	0.2602	0.0421	0.2961	0.0551	0.2321	0.0503	0.2075	-0.1385	0.2759	0.0749
13	24	0.2764	0.0412	0.3687	0.0494	0.2143	0.0514	0.2453	-0.1328	0.3103	0.0713
14	26	0.2846	0.0407	0.3073	0.0542	0.2262	0.0507	0.283	-0.1271	0.2759	0.0749
15	28	0.2927	0.0403	0.3687	0.0438	0.1964	0.0467	0.2642	-0.1111	0.2759	0.0749
16	30	0.3333	0.0379	0.4134	0.0403	0.2381	0.0439	0.2642	-0.1111	0.3103	0.0713
17	32	0.3496	0.037	0.4302	0.039	0.2679	0.042	0.2453	-0.1139	0.3448	0.0678
18	34	0.374	0.0438	0.4749	0.0467	0.2679	0.0539	0.3774	-0.1129	0.3793	0.0642
19	36	0.3821	0.0352	0.4693	0.0415	0.3214	0.0444	0.3585	-0.1157	0.4138	0.0606
20	38	0.4472	0.0315	0.5084	0.0329	0.3512	0.0365	0.4906	-0.0769	0.4138	0.0606
21	40	0.439	0.0319	0.514	0.0324	0.3988	0.0334	0.3774	-0.094	0.4828	0.0535
22	42	0.4715	0.0301	0.5419	0.0358	0.4226	0.0319	0.6038	-0.0598	0.4828	0.0535
23	44	0.439	0.0319	0.5419	0.047	0.4226	0.0378	0.3774	-0.1129	0.5172	0.0499
24	46	0.5366	0.0264	0.5698	0.0281	0.5357	0.0244	0.5094	-0.074	0.5517	0.0464
25	48	0.5122	0.0196	0.581	0.0272	0.5	0.0268	0.5849	-0.0627	0.5517	0.0464
26	50	0.561	0.025	0.6592	0.0155	0.4762	0.0283	0.566	-0.0655	0.5862	0.0428
27	52	0.5528	0.0254	0.6592	0.0211	0.5	0.0327	0.5094	-0.074	0.5862	0.0428
28	54	0.5772	0.0241	0.6648	0.0262	0.5179	0.0256	0.5849	-0.0627	0.6207	0.0392

Annexes

29	56	0.6098	0.0222	0.6927	0.0184	0.5655	0.0225	0.6226	-0.057	0.6552	0.0357
30	58	0.6667	0.019	0.7374	0.0205	0.5595	0.0288	0.6981	-0.0456	0.6552	0.0357
31	60	0.6016	0.0308	0.6927	0.024	0.5655	0.0344	0.5849	-0.0815	0.6552	0.0357
32	62	0.5772	0.0322	0.6592	0.0267	0.625	0.0246	0.6415	-0.073	0.6897	0.0321
33	64	0.6748	0.0185	0.7207	0.0163	0.6488	0.017	0.6226	-0.057	0.6897	0.0321
34	66	0.7317	0.0153	0.7318	0.0154	0.6786	0.0151	0.6226	-0.057	0.6897	0.0321
35	68	0.7561	0.0139	0.7765	0.0119	0.6667	0.0159	0.717	-0.0427	0.6897	0.0321
36	70	0.7317	0.0153	0.743	0.0201	0.7202	0.0183	0.7925	-0.0313	0.7241	0.0285
37	72	0.7317	0.0153	0.7542	0.0192	0.7024	0.0195	0.7547	-0.037	0.7241	0.0285
38	74	0.7642	0.0134	0.7542	0.0136	0.7738	0.0148	0.717	-0.0427	0.7586	0.025
39	76	0.813	0.0106	0.8659	0.0049	0.7321	0.0116	0.717	-0.0427	0.7931	0.0214
40	78	0.8049	0.0111	0.8212	0.014	0.7381	0.0112	0.7547	-0.037	0.7586	0.025
41	80	0.7967	0.0116	0.7877	0.011	0.7798	0.0085	0.7358	-0.0399	0.7586	0.025
42	82	0.7886	0.012	0.8045	0.0097	0.7619	0.0096	0.7547	-0.037	0.7931	0.0214
43	84	0.8049	0.003	0.8715	0.0011	0.756	0.01	0.7925	-0.0313	0.8276	0.0178
44	86	0.8049	0.0111	0.8547	0.0058	0.7619	0.0096	0.8113	-0.0285	0.8276	0.0178
45	88	0.7967	0.0116	0.8603	0.0109	0.7619	0.0096	0.8113	-0.0285	0.8276	0.0178
46	90	0.8211	0.002	0.8715	0.0045	0.7917	0.0077	0.7925	-0.0313	0.8276	0.0178
47	92	0.8293	0.0097	0.8827	0.0036	0.8036	0.0069	0.8302	-0.0256	0.8621	0.0143
48	94	0.8455	0.0088	0.8771	0.004	0.8095	0.0065	0.8302	-0.0256	0.8276	0.0178
49	96	0.8862	0.0146	0.8547	0.0114	0.8571	0.0153	0.8491	-0.0417	0.8276	0.0178
50	98	0.8455	0.0007	0.8883	0.0032	0.8155	0.0061	0.8491	-0.0039	0.8621	0.0143
51	100	0.9024	0.0056	0.9162	0.0066	0.8155	0.0121	0.8302	-0.0256	0.8276	0.0178
52	102	0.8943	0.006	0.9162	0.0066	0.8333	0.0109	0.8302	-0.0256	0.8621	0.0143
53	104	0.8049	0.0111	0.838	0.0127	0.8512	0.0097	0.8679	-0.0199	0.8621	0.0143
54	106	0.8455	0.0088	0.8715	0.0045	0.8452	0.0101	0.8302	-0.0256	0.8621	0.0143
55	108	0.8862	0.0065	0.933	0.0003	0.8452	0.0042	0.8491	-0.0228	0.8966	0.0107
56	110	0.8862	0.0065	0.9553	0.0021	0.8393	0.0046	0.8302	-0.0068	0.8966	0.0107
57	112	0.9106	0.0051	0.838	0.0127	0.9226	0.0051	0.8679	-0.0199	0.8621	0.0143
58	114	0.9187	0.0046	0.9218	0.0061	0.875	0.0082	0.8679	-0.0199	0.8966	0.0107
59	116	0.9024	0.0056	0.9274	0.0001	0.8512	0.0097	0.9057	-0.0142	0.8621	0.0143
60	118	0.9512	0.0028	0.8994	0.0079	0.9048	0.0062	0.9434	-0.0274	0.8621	0.0143
61	120	0.9675	0.0019	0.9441	0.0044	0.8988	0.0007	0.9245	-0.0114	0.8966	0.0107
62	122	0.9675	0.0019	0.9218	0.0061	0.9107	0.0058	0.9434	-0.0085	0.8621	0.0143
63	124	0.9593	0.0023	0.9385	0.0008	0.8988	0.0007	0.9434	-0.0085	0.8966	0.0107
64	126	0.9919	0.0005	0.9218	0.0005	0.9048	0.0062	0.9623	-0.0057	0.8621	0.0143
65	128	0.9593	0.0023	0.8771	0.004	0.9702	0.004	0.9434	-0.0085	0.8966	0.0107
66	130	0.9756	0.0014	0.933	0.0003	0.9464	0.0035	0.9623	-0.0057	0.8966	0.0107
67	132	0.9593	0.0023	0.9106	0.007	0.9345	0.0017	0.9811	-0.0028	0.8966	0.0107
68	134	0.9919	0.0005	0.933	0.0003	0.9405	0.0021	1.0189	0.0028	0.8966	0.0107
69	136	0.9431	0.0032	0.9218	0.0005	0.9286	0.0013	0.9245	-0.0114	0.8966	0.0107
70	138	0.9512	0.0028	0.9441	0.0012	0.9226	0.0051	0.9811	-0.0028	0.931	0.0071
71	140	1		0.9665	0.003	0.9167	0.0055	0.9434	-0.0085	0.8966	0.0107
72	142	0.9512	0.0028	0.9609	0.0025	0.9345	0.0017	0.9245	-0.0114	0.931	0.0071
73	144	0.9756	0.0014	0.933	0.0003	0.9464	0.0024	0.9623	-0.0057	0.8966	0.0107
74	146	1.0081	0.0077	0.9777	0.0017	0.9405	0.0039	0.8679	-0.0388	0.931	0.0071
75	148	1.0244	0.0014	0.9777	0.0017	0.9464	0.0095	0.9811	-0.0217	0.8966	0.0107
76	150	0.9512	0.0028	0.9553	0.0035	0.9286	0.0013	0.9434	-0.0085	0.931	0.0071
77	152	1.0163	0.0009	0.9665	0.003	0.9643	0.0036	1		0.931	0.0071
78	154	0.9919	0.0005	0.9832	0.0043	0.9583	0.0027	0.9623	-0.0057	0.9655	0.0036
79	156	1		0.9609	0.0031	0.9643	0.0023	0.9623	-0.0057	0.931	0.0071
80	158	1.0244	0.0014	0.9944	0.0051	0.9167	0.0055	0.9245	-0.0114	0.8966	0.0107
81	160	0.9919	0.0005	0.9497	0.0017	0.9762	0.0016	1.0189	0.0028	0.931	0.0071
82	162	1.0488	0.0028	1.0056	0.0004	0.9762	0.0016	0.9623	-0.0246	0.931	0.0071
83	164	0.9756	0.0014	0.9888	0.0009	0.9643	0.0023	0.9057	-0.0142	0.9655	0.0036
84	166	0.9919	0.0005	1.0112	0.012	0.9286	0.0047	0.9811	-0.0028	0.9655	0.0036

Annexes

85	168	0.9675	0.0019	0.9721	0.0034	0.9643	0.0036	1		0.9655	0.0036
86	170	0.9919	0.0005	0.9665	0.0026	1.006	0.0004	1.0377	0.0057	0.9655	0.0036
87	172	0.9919	0.0005	0.9777	0.0038	0.9821	0.0048	1		0.9655	0.0036
88	174	1.065	0.0044	1.0391	0.0031	0.9286	0.0047	1		0.9655	0.0036
89	176	0.9919	0.0005	0.9832	0.0043	0.9821	0.0048	1.0189	0.0028	0.9655	0.0036
90	178	1.0081	0.0005	0.9944	0.0004	0.994	0.0004	1.0189	0.0028	1	
91	180	0.9919	0.0005	0.9609	0.0025	1		1		0.9655	0.0036
92	182	0.9756	0.0014	0.9888	0.0009	0.9643	0.0023	1.0189	0.0028	0.9655	0.0036
93	184	1.0081	0.0005	0.9665	0.003	0.9881	0.0008	1.0189	0.0028	0.9655	0.0036
94	186	1.0488	0.0028	1	0	0.9583	0.0027	0.8868	-0.036	0.931	0.0071
95	188	0.9837	0.0009	0.9944	0.0004	0.9643	0.0023	0.9623	-0.0057	0.9655	0.0036
96	190	1.0488	0.0054	1.0279	0.0022	0.9583	0.0087	0.9057	-0.0331	0.9655	0.0036
97	192	0.9837	0.0009	0.9888	0.0047	0.9643	0.0023	1.0377	0.0057	0.9655	0.0036
98	194	0.9756	0.0014	0.9888	0.0047	0.9583	0.0032	0.9811	-0.0028	0.9655	0.0036
99	196	0.9919	0.0005	0.9888	0.0009	0.9881	0.0008	1	0	0.9655	0.0036
100	198	1.0163	0.0009	0.9832	0.0013	0.9881	0.0067	1.0189	-0.016	0.9655	0.0036
101	200	0.9756	0.0095	1.0223	0.0017	0.869	0.0086	1.0943	-0.0046	0.931	0.0071
102	202	1.0081	0.0005	0.9944	0.0051	0.994	0.0004	0.9811	-0.0028	1	0
103	204	1.0081	0.0005	1.0223	0.0017	0.9821	0.0012	0.9811	-0.0217	1	0
104	206	0.9919	0.0005	0.9888	0.0009	0.9821	0.0012	1.0189	0.0028	0.9655	0.0036
105	208	1	0	0.9944	0.0004	0.9821	0.0012	1	0	0.9655	0.0036
106	210	1	0	0.9944	0.0051	0.9881	0.0008	1.0189	0.0028	1	0
107	212	0.9919	0.0005	0.9944	0.0051	1	0.006	0.9811	-0.0028	1	0
108	214	0.9756	0.0014	0.9888	0.0009	0.9524	0.0031	1.0755	0.0114	0.9655	0.0036
109	216	0.9675	0.0019	0.9777	0.0017	0.9881	0.0008	0.9811	-0.0028	1	0
110	218	1		1		1		1		1	

Annexe 7. Méthode d'affinement Rietveld

Caractérisation structurale des poudres micro- et nanocristallines par diffusion/diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X, neutrons ou électrons sur poudre permet une caractérisation structurale de matériaux cristallins et microcristallins. Contrairement à la diffraction sur monocristal, l'échantillon est constitué de cristaux sous forme de poudre. Dans le cas idéal, chaque orientation cristalline est représentée de façon égale dans l'échantillon homogène et isotrope. De cette moyenne résulte une projection de l'espace réciproque tridimensionnel sur une seule dimension. Les faisceaux diffractés enregistrés par le détecteur forment des anneaux, dû à l'orientation aléatoire des cristaux dans l'échantillon. Les spectres de diffraction obtenus montrent l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction.

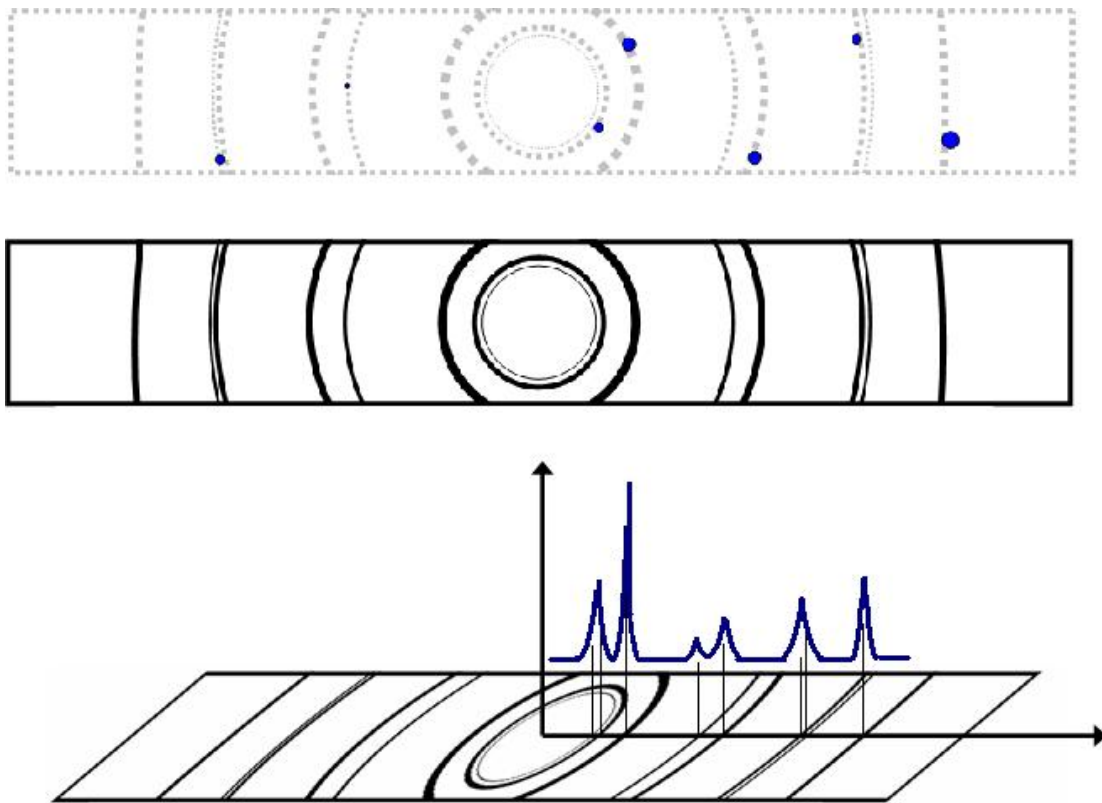


Figure 1 Cliché de diffraction sur monocristal – de diffraction sur poudre – extraction des intensités - rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$

Trois éléments issus d'un spectre de diffraction renseignent sur la structure cristalline : la position des pics, leur intensité relative et leur forme appelée « profil du pic de diffraction ».

Résolution d'une structure cristalline à partir d'un spectre de diffraction sur poudre

La résolution d'une structure cristalline à partir d'une expérience de diffraction sur poudre se relève souvent difficile. Tout d'abord, l'information sur les phases des faisceaux diffractés est perdu pendant une expérience de diffraction, et deuxièmement, la résolution du spectre est réduite sur une seule dimension lors d'une mesure sur poudre. Une connaissance *à priori* de l'échantillon (composition chimique, géométrie supposé de la molécule, symétries possibles) est nécessaire.

Les positions des pics de diffraction contenus dans le spectre renseignent sur les paramètres de la maille élémentaire, leur intensité sur la position des atomes contenus dans la maille élémentaire. Finalement, la forme des pics de diffraction contient des informations sur la microstructure de l'échantillon.

Chacun de ces éléments est au-delà influencé par l'appareillage et le faisceau; ces effets doivent être déconvolués avant la résolution de la structure. Afin de découpler les contributions provenant de l'échantillon même, et de l'environnement de mesure, un matériau « standard » avec des paramètres connus peut être utilisé pour établir une fonction de calibration appelée « fonction du profil instrumental ». Cette fonction contient des informations sur la divergence du faisceau et sa dispersion en longueur d'onde, sur les propriétés du monochromateur, sur la largeur des fentes, et le bruit de fond continu expérimental.

L'élargissement des raies en fonction de l'angle de diffraction (cf. figure 2) peut être décrit par la fonction de Caglioti : $H = \sqrt{u \tan^2 \theta + v \tan \theta + w} = \frac{FWHM}{\sqrt{8 \ln 2}}$ où H est la largeur à mi-hauteur du pic à l'angle de diffraction 2θ et u , v , et w les paramètres de mi-amplitude, inhérent à l'instrument et à l'échantillon.

Ces paramètres u , v , et w sont fonctions de la collimation α_1 et α_3 , de la mosaïcité β et de l'angle θ_m du monochromateur.

$$u = \frac{1}{8 \ln 2} (2,5\alpha_1^2 + 2\beta^2) \cot^2 \theta_m$$

$$v = \frac{1}{8 \ln 2} (2\alpha_1^2 + 4\beta^2) \cot \theta_m$$

$$w = \frac{1}{8 \ln 2} (0,5\alpha_1^2 + 2\beta^2 + \alpha_3^2)$$

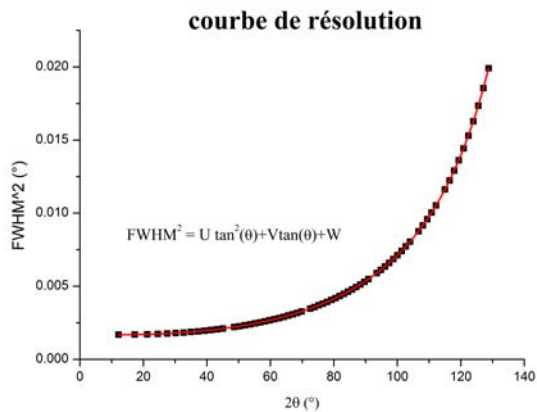


Figure 2 : Variation carré de la largeur à mi-hauteur avec l'angle de diffraction; carrés: valeurs mesurées (NaCalf), courbe: ajustée suivant la fonction de Caglioti

La description exacte de la forme du pic se montre essentielle. Notamment, la forme de pics observés dépend de l'échantillon (taille de domaine de diffraction cohérente, défauts, orientation préférentielle etc.) et de l'instrument (géométrie, qualité du faisceau, taille des fentes). Au-delà, la forme des pics varie en fonction de l'angle de diffraction et/ou des indices de Miller hkl.

La forme d'un pic de diffraction isolé et symétrique est composée d'une contribution gaussienne et lorentzienne. L'allure de ces deux fonctions est représentée sur la figure 3.

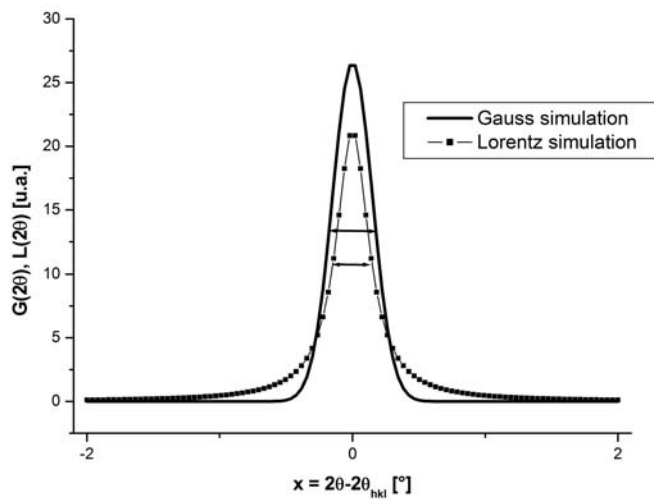


Figure 3 Simulation d'une courbe gaussienne et lorentzienne.

La fonction gaussienne est définie par
$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2\right),$$

la fonction lorentzienne par
$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \frac{1}{\left(1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2\right)}$$

Les fonctions Voigt, Pseudo-Voigt et Pearson VII, fréquemment utilisées en analyse LeBail ainsi que pour l'affinement Rietveld, sont des combinaisons d'une courbe gaussienne et d'une courbe lorentzienne.

La fonction de Voigt convolue les deux types de courbe :

$$V(2\theta) = \beta_G^{-1} \operatorname{Re} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |x| \right) + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right] \quad \text{où } \beta_G \text{ et } \beta_L \text{ sont les largeurs intégrales des}$$

composantes gaussienne et lorentzienne respectivement, et $\operatorname{erf}(x) = \operatorname{erf}(2\theta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ la fonction erreur complexe.

Une combinaison linéaire d'une courbe gaussienne et d'une courbe lorentzienne appelée « fonction Pseudo-Voigt » remplace la fonction Voigt propre afin d'éviter le calcul lourd de la convolution. Elle se définit comme la somme pondérée d'une courbe gaussienne et d'une courbe lorentzienne ayant la même position et la même aire.

$$PV(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta)G(2\theta).$$

Le facteur de proportionnalité, noté η , pondère entre la contribution gaussienne et lorentzienne. Lors de tous les affinements de spectres de diffraction sur poudre, nous avons utilisé la fonction Pseudo-Voigt.

Affinement LeBail

Dans une première étape, la maille élémentaire est recherchée à travers les positions des pics de diffraction. Les paramètres de cette maille attribuent à chaque pic de diffraction trois « indices de Miller » h, k et l désignant des plans cristallins.

Les pics de diffraction sont caractérisés par leur position $2\theta_B$ (θ angle de Bragg), leur largeur à mi-hauteur (FWHM), leur largeur intégrale β et la surface du pic $I(hkl)$ correspondant à l'intensité intégrée.

Un affinement du spectre de diffraction sans référence à un modèle structural, axé uniquement sur la position et le profil des pics de diffraction, peut aider à affiner les paramètres de maille et le profil des pics. Ce type d'affinement appelé « affinement LeBail » ou « pattern-matching » cherche à faire coïncider les positions des pics calculés et observés à partir des valeurs

des paramètres de maille approximatifs et le décalage de zéro. L'intensité à chaque pas angulaire du spectre enregistré est modélisé par

$$y_{\text{calc}} = y_{b_i} + \sum_k I_k \Omega_{ki} \quad \text{où, au pas } i, \quad y_{b_i} \text{ représente le bruit de fond}$$

I_k est l'intensité intégrée de la réflexion de Bragg k

et $\Omega_{ki} = \Omega(2\theta_k - 2\theta_i)$ décrit le profil expérimental.

Affinement Rietveld

L'intensité relative des pics de diffraction renseigne sur les positions atomiques dans la maille élémentaire. À partir d'une hypothèse de structure, le spectre de diffraction peut être simulé et comparé avec les données mesurées.

La méthode Rietveld affine des structures (micro-)cristallines à partir d'une expérience de diffraction sur poudre. Un affinement par moindres carrés y cherche à modéliser un spectre de diffraction calculé représentant le mieux possible le spectre mesuré.

La résolution d'une structure cristalline consiste à assortir un spectre de diffraction calculé aux données observées. La méthode Rietveld cherche à minimiser la somme quadratique M des déviations des mesures aux prédictions. Ce type d'affinement s'appelle « affinement par moindres carrés ».

La quantité $M = \sum_i w_i \{y_{\text{obs},i} - y_{\text{calc},i}\}^2$ est minimisée, où les observables Y_i^{obs} sont pondérées par $w_i = 1/\sigma_i^2$ (σ_i est l'écart type).

$$y_{\text{calc},i} \text{ est l'intensité diffractée au pas } i \text{ définie par } y_{\text{calc},i} = y_{b_i} + \sum_l S_l \sum_k m_{lk} L_{lk} O_{lk} |F_{lk}|^2 \Omega_{ilk} T$$

où l = indice de sommation sur les phases présentes

k = indice de sommation sur les réflexions contribuant au pas i

S_l = facteur d'échelle de la phase l

m_{lk} = facteur de multiplicité de la réflexion de Bragg k

L_{lk} = facteur de polarisation / de Lorentz

F_{lk} = facteur de structure de la phase l et de la réflexion de Bragg k

T = facteur d'absorption

Ω_{ilk} = fonction de profil expérimental au pas i

L'évolution des facteurs d'accord statistique, les variations des paramètres lors des cycles d'affinement, et la forme du tracé de différence M entre le spectre modélisé et le spectre mesuré peuvent informer sur l'avancement de l'affinement.

Facteurs de confiance dans l'affinement Rietveld

Les différents facteurs de confiance définis ci-dessous sont des paramètres statistiques qui mesurent l'accord entre le modèle et l'observation. Plus les valeurs sont basses, plus l'accord entre le modèle et l'expérience est satisfaisant.

Résidu du profil non pondéré :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_i Y_i^{obs}}$$

Résidu du profil pondéré :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|^2}{\sum_i w_i Y_i^{obs^2}}}$$

Résidu de Bragg :

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_k |I_k^{obs} - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k^{obs}}$$

« R-structure facteur » :

$$R_F = 100 \frac{\sum_k |F_k^{obs} - F_k^{calc}|}{\sum_k |F_k^{obs}|}$$

Résidu lié aux fluctuations statistiques :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{n-p}{\sum_i w_i Y_i^{obs^2}}}$$

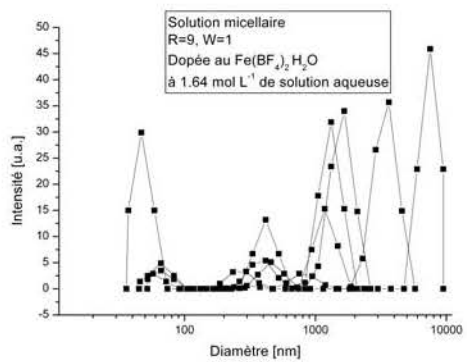
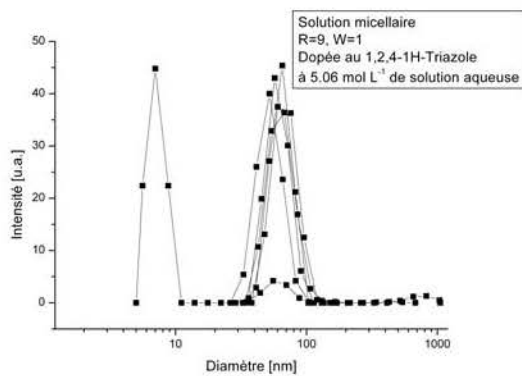
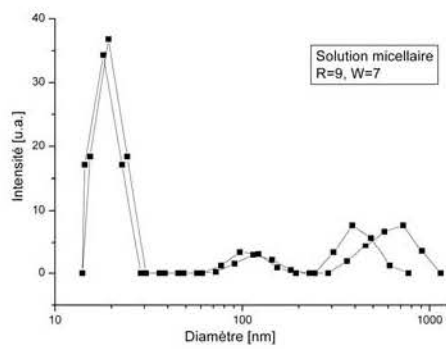
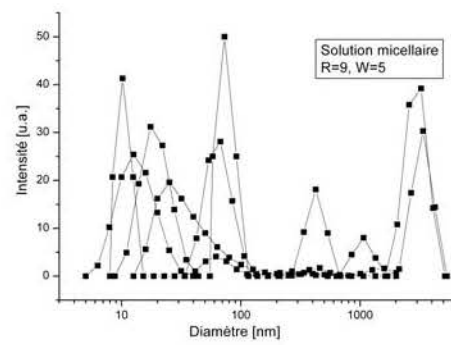
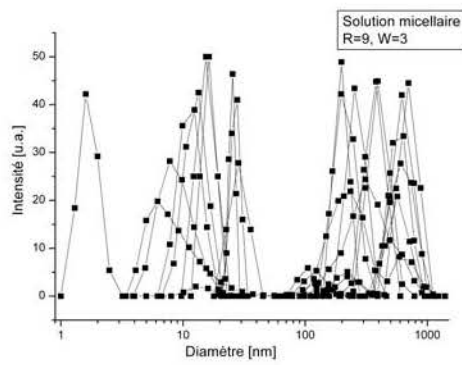
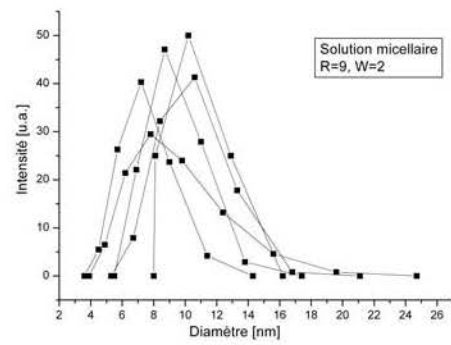
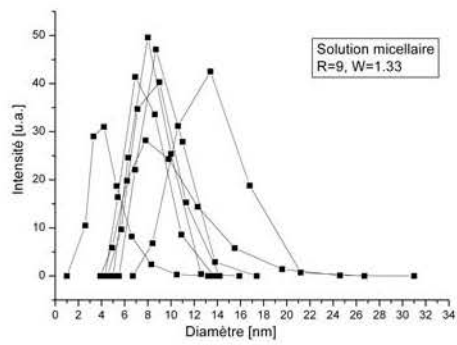
Y_{obs} et Y_{calc} sont les intensités observées et calculées au pas i respectivement. I_{obs} et I_{calc} sont les intensités observées et calculées du pic de Bragg k . La pondération w est définie par $w_i = 1/\sigma_{calc,i}^2$, σ étant l'écart type sur l'intensité au pas i . n désigne le nombre de pas, p le nombre de paramètres impliqués dans l'affinement. Ainsi, $n-p$ donne le nombre de degrés de liberté.

Pour un affinement réussi, le test statistique d'ajustement $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$ doit tendre vers 1.

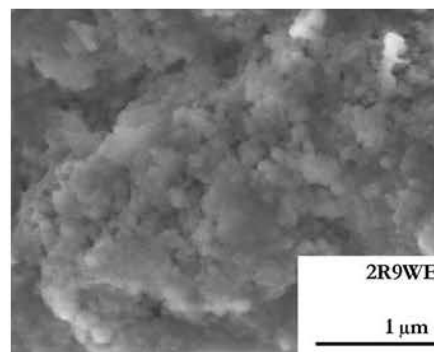
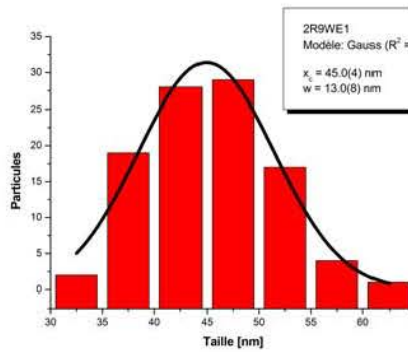
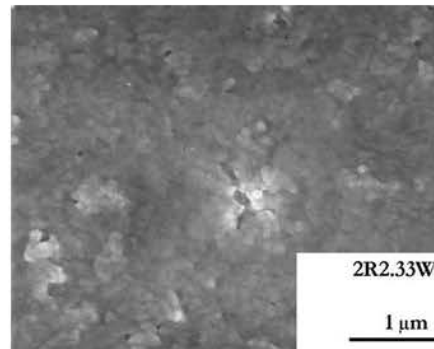
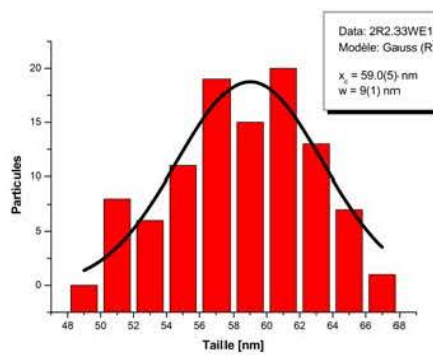
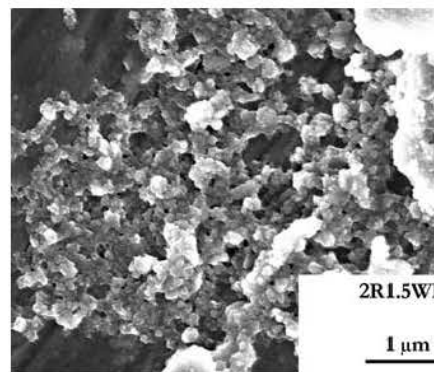
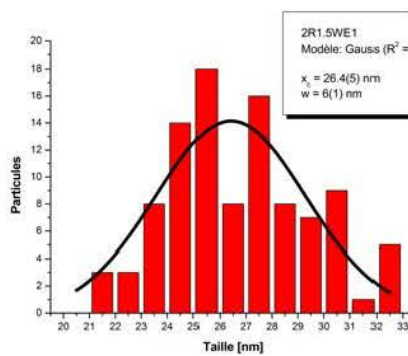
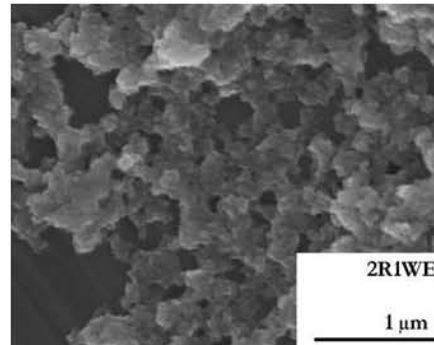
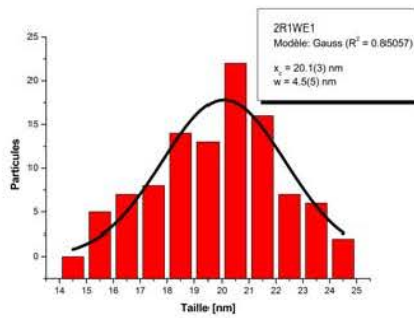
Annexe 8. Conditions de synthèse en voie micellaire inverse

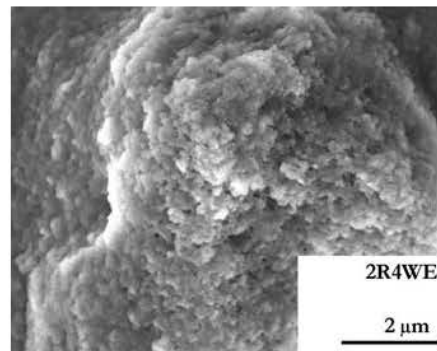
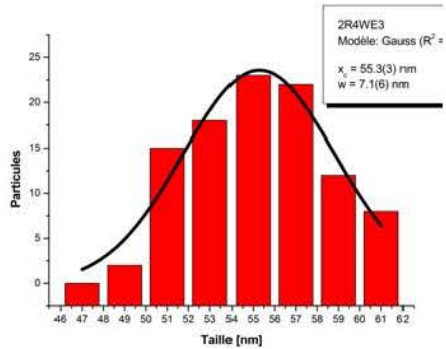
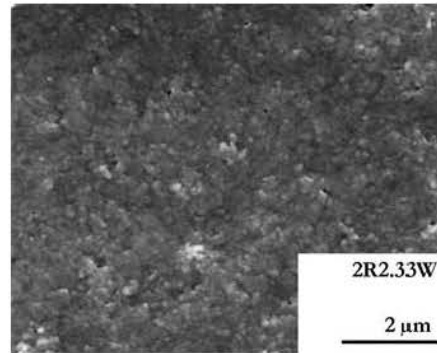
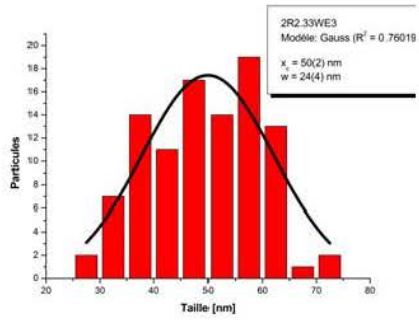
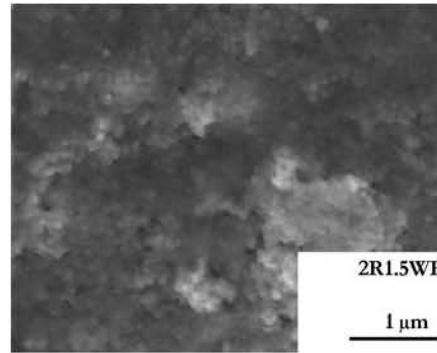
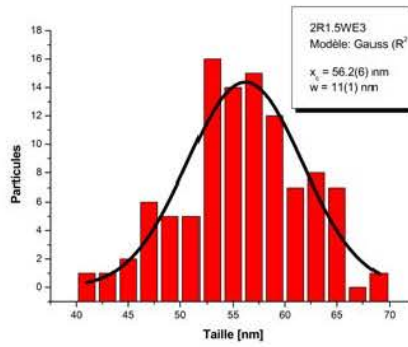
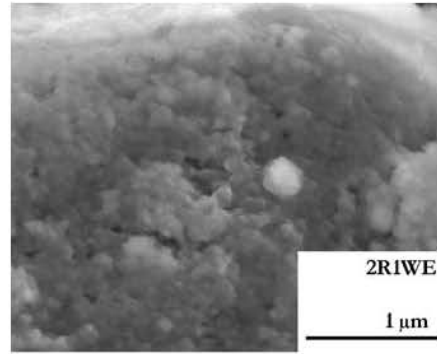
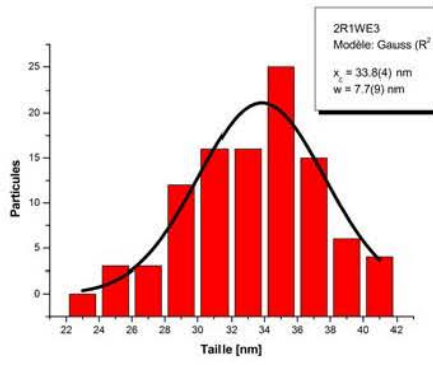
			Tensioactif R ₁₂ EO ₄	Décane	Eau	Éthanol	Fe(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	1,2,4-1H- Triazole
			[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
0R4W10	W=10%	R=4	14.40	57.60	8.00	0.00	0.66	0.42
1R4WE10	WE=10%	R=4	14.40	57.60	5.33	2.67	0.66	0.42
1R4W5	W=5%	R=4	15.20	60.80	4.00	0.00	0.66	0.42
1R4WE5	WE=5%	R=4	15.20	60.80	2.67	1.33	0.66	0.42
1R3W5	W=5%	R=3	19.00	57.00	4.00	0.00	0.66	0.42
1R3WE5	WE=5%	R=3	19.00	57.00	2.67	1.33	0.66	0.42
1R9WE3	WE=3%	R=9	7.76	69.84	1.60	0.80	0.66	0.42
1R9WE3-C1	WE=3%	R=9	7.76	69.84	1.60	0.80	0.55	0.35
1R9WE3-C2	WE=3%	R=9	7.76	69.84	1.60	0.80	0.44	0.28
1R9WE3-C3	WE=3%	R=9	7.76	69.84	1.60	0.80	0.33	0.21
1R9WE3-C4	WE=3%	R=9	7.76	69.84	1.60	0.80	0.22	0.14
1R9WE3-C5	WE=3%	R=9	7.76	69.84	1.60	0.80	0.11	0.07
1R9WE2,5	WE=2,5%	R=9	7.80	70.20	1.33	0.67	0.55	0.35
1R9WE2	WE=12%	R=9	7.84	70.56	1.07	0.53	0.44	0.28
1R9WE1,5	WE=1,5%	R=9	7.88	70.92	0.80	0.40	0.33	0.21
1R9WE1	WE=1%	R=9	7.92	71.28	0.53	0.27	0.22	0.14
1R9WE0,5	WE=0,5%	R=9	7.96	71.64	0.27	0.13	0.11	0.07
2R9WE10	WE=10%	R=9	7.20	64.80	5.33	2.67	2.20	1.40
2R4WE10	WE=10%	R=4	14.40	57.60	5.33	2.67	2.20	1.40
2R233WE10	WE=10%	R=2,33	21.60	50.40	5.33	2.67	2.20	1.40
2R15WE10	WE=10%	R=1,5	28.80	43.20	5.33	2.67	2.20	1.40
2R1WE10	WE=10%	R=1	36.00	36.00	5.33	2.67	2.20	1.40
2R9WE5	WE=5%	R=9	7.60	68.40	2.67	1.33	1.10	0.70
2R4WE5	WE=5%	R=4	15.20	60.80	2.67	1.33	1.10	0.70
2R233WE5	WE=5%	R=2,33	22.80	53.20	2.67	1.33	1.10	0.70
2R15WE5	WE=5%	R=1,5	30.40	45.60	2.67	1.33	1.10	0.70
2R1WE5	WE=5%	R=1	38.00	38.00	2.67	1.33	1.10	0.70
2R9WE3	WE=3%	R=9	7.76	69.84	1.60	0.80	0.66	0.42
2R4WE3	WE=3%	R=4	15.52	62.08	1.60	0.80	0.66	0.42
2R233WE3	WE=3%	R=2,33	23.28	54.32	1.60	0.80	0.66	0.42
2R15WE3	WE=3%	R=1,5	31.04	46.56	1.60	0.80	0.66	0.42
2R1WE3	WE=3%	R=1	38.80	38.80	1.60	0.80	0.66	0.42
2R9WE1	WE=1%	R=9	7.92	71.28	0.53	0.27	0.22	0.14
2R4WE1	WE=1%	R=4	15.84	63.36	0.53	0.27	0.22	0.14
2R233WE1	WE=1%	R=2,33	23.76	55.44	0.53	0.27	0.22	0.14
2R15WE1	WE=1%	R=1,5	31.68	47.52	0.53	0.27	0.22	0.14
2R1WE1	WE=1%	R=1	39.60	39.60	0.53	0.27	0.22	0.14

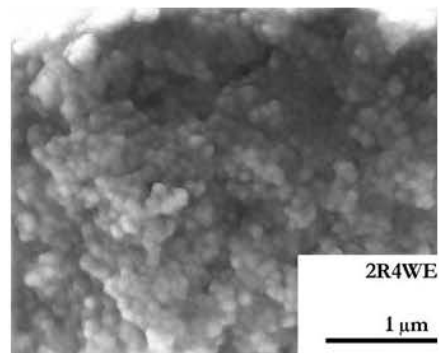
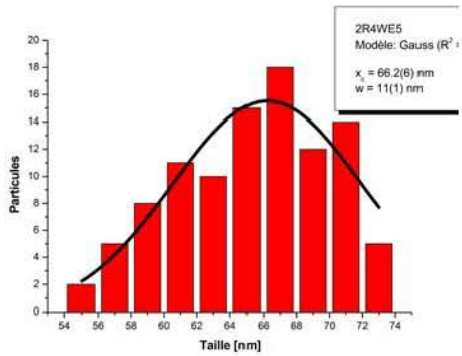
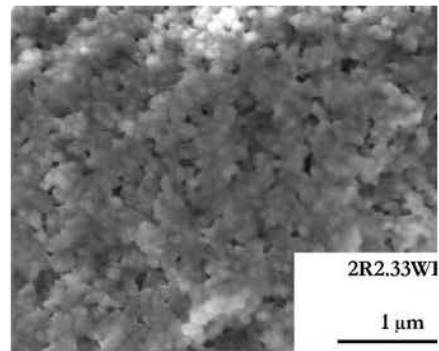
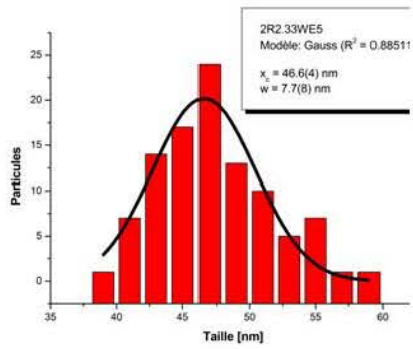
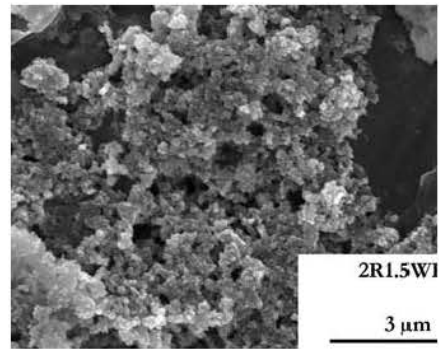
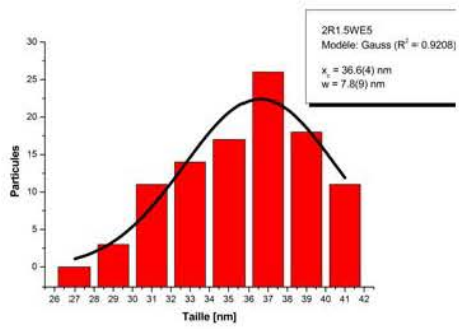
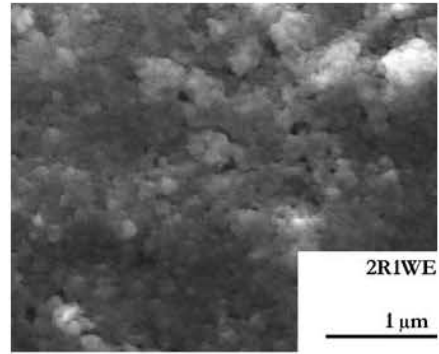
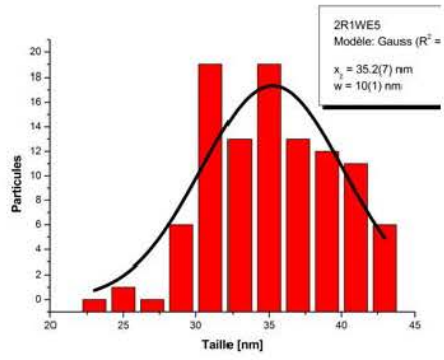
Annexe 9. Mesures DLS

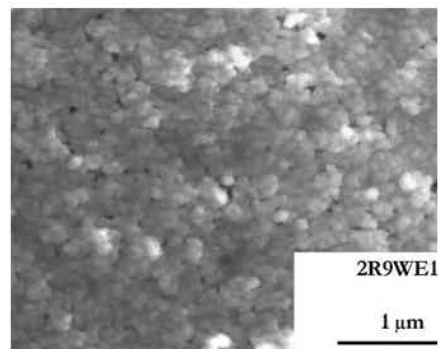
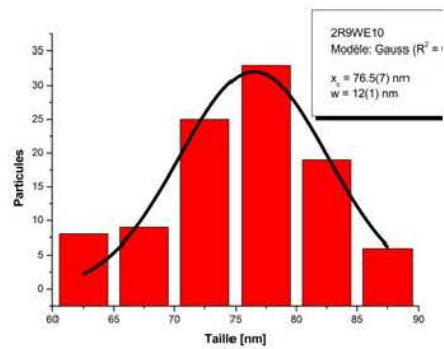
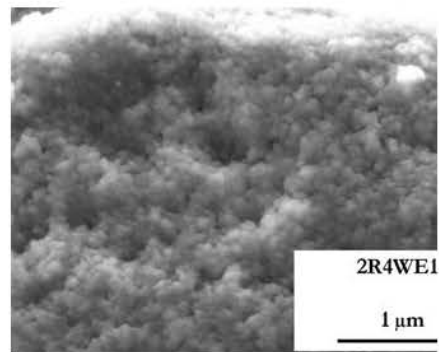
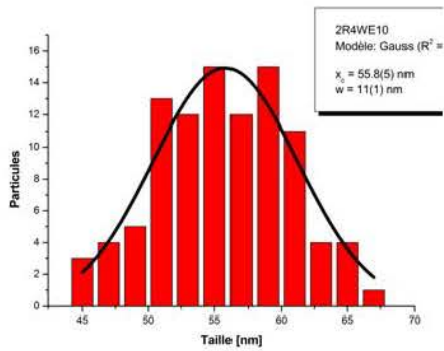
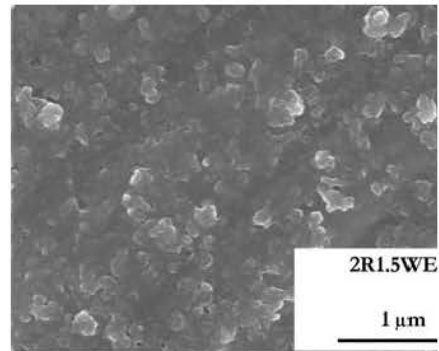
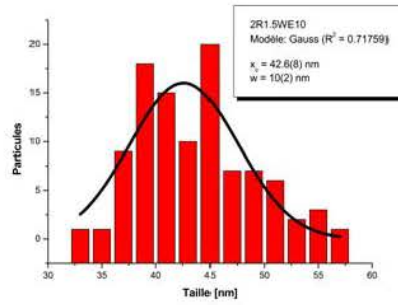
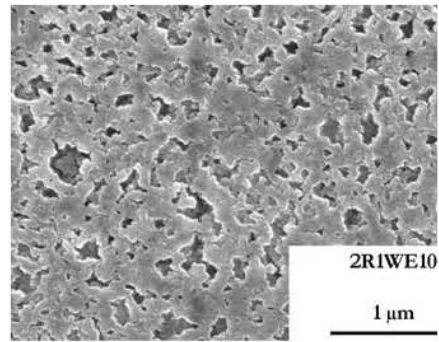
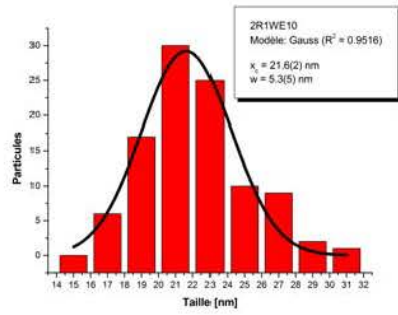


Annexe 10. Clichés MEB et statistiques de distribution de taille des synthèses 2RxWEy









Annexe 11. Résultats des mesures calorimétriques réalisées sur les échantillons synthétisés en milieu cristal liquide H(2) et L

	H(2) – 1 heure	H(2) – 8 jours	H(2) – 29 jours	H(2) – 43 jours
T _{1/2} ↑ 1 ^{er} cycle [K]	383.2	380.2	382.4	386.1
T _{1/2} ↑ 2 ^{ième} cycle [K]	378.8	376.7	376.5	382.3
T _{1/2} ↑ 3 ^{ième} cycle [K]	377.8	375.7	375.5	380.9
T _{1/2} ↑ 4 ^{ième} cycle [K]	377.1	375.0	375.0	380.1
T _{1/2} ↑ 5 ^{ième} cycle [K]	376.6	374.5	374.6	359.5
T _{1/2} ↓ 1 ^{er} cycle [K]	365.2	365.8	355.1	362.6
T _{1/2} ↓ 2 ^{ième} cycle [K]	364.1	365.0	348.9	362.6
T _{1/2} ↓ 3 ^{ième} cycle [K]	363.2	364.1	347.1	360.6
T _{1/2} ↓ 4 ^{ième} cycle [K]	362.9	363.8	345.6	360.1
T _{1/2} ↓ 5 ^{ième} cycle [K]	362.4	363.5	344.6	359.5
	L – 1 heure	L – 8 jours	L – 29 jours	L – 50 jours
T _{1/2} ↑ 1 ^{er} cycle [K]	381.1	378.9	381.9	385.6
T _{1/2} ↑ 2 ^{ième} cycle [K]	379.6	376.5	377.7	380.8
T _{1/2} ↑ 3 ^{ième} cycle [K]	379.0	376.6	378.1	379.4
T _{1/2} ↑ 4 ^{ième} cycle [K]	378.6	376.6	378.7	378.6
T _{1/2} ↑ 5 ^{ième} cycle [K]	378.3	376.3	379.1	377.8
T _{1/2} ↓ 1 ^{er} cycle [K]	361.9	363.8	364.3	364.8
T _{1/2} ↓ 2 ^{ième} cycle [K]	360.4	362.9	362.1	364.0
T _{1/2} ↓ 3 ^{ième} cycle [K]	359.6	362.2	354.8	363.5
T _{1/2} ↓ 4 ^{ième} cycle [K]	359.2	361.7	354.1	363.1
T _{1/2} ↓ 5 ^{ième} cycle [K]	359.0	361.3	353.8	362.6
	H(2) – 1 heure	H(2) – 8 jours	H(2) – 29 jours	H(2) – 43 jours
dH↑ 1 ^{er} cycle [kJ/mol]	16.5	17.6	10.2	17.5
dH↑ 2 ^{ième} cycle [kJ/mol]	16.6	16.2	9.6	17.5
dH↑ 3 ^{ième} cycle [kJ/mol]	16.5	16.1	9.5	17.5
dH↑ 4 ^{ième} cycle [kJ/mol]	16.6	16.1	9.6	17.4
dH↑ 5 ^{ième} cycle [kJ/mol]	16.6	16.1	9.6	17.4
dH↓ 1 ^{er} cycle [kJ/mol]	16.4	15.8	10.1	17.8
dH↓ 2 ^{ième} cycle [kJ/mol]	16.3	15.7	10.0	17.8
dH↓ 3 ^{ième} cycle [kJ/mol]	16.1	15.7	9.9	17.7
dH↓ 4 ^{ième} cycle [kJ/mol]	16.1	15.6	9.8	17.6
dH↓ 5 ^{ième} cycle [kJ/mol]	16.1	15.5	9.8	17.5
	L – 1 heure	L – 8 jours	L – 29 jours	L – 50 jours
dH↑ 1 ^{er} cycle [kJ/mol]	23.6	15.2	11.1	12.9
dH↑ 2 ^{ième} cycle [kJ/mol]	22.6	14.4	10.2	12.2
dH↑ 3 ^{ième} cycle [kJ/mol]	22.5	14.9	10.2	12.1
dH↑ 4 ^{ième} cycle [kJ/mol]	22.6	14.8	10.2	12.1
dH↑ 5 ^{ième} cycle [kJ/mol]	22.7	15.0	10.3	12.1
dH↓ 1 ^{er} cycle [kJ/mol]	23.2	15.1	10.6	12.0
dH↓ 2 ^{ième} cycle [kJ/mol]	23.2	15.0	10.6	12.0
dH↓ 3 ^{ième} cycle [kJ/mol]	23.3	14.8	10.6	12.0
dH↓ 4 ^{ième} cycle [kJ/mol]	23.4	14.7	10.5	12.0
dH↓ 5 ^{ième} cycle [kJ/mol]	23.4	14.7	10.5	12.0

Il faut noter ici que les variations d'enthalpie déterminées sont basées sur une mesure précise de la masse du produit introduit dans la coupelle de mesure. La quantité de tensioactif adsorbé sur les particules ne permet pas d'estimer avec précision la masse réelle de produit à transition de spin, et fausse donc les calculs d'enthalpie.

Annexe 12. Résultat de l'analyse de type Scherrer pour les échantillons issus des synthèses en milieu micellaire inverse

échantillon	Pos.	FWHM	Area	Height	Integral	Integral	pos	domain	size L
1.00	10.49	0.26	8.38	34.60	0.24	0.00	0.18	37.07	
2.00	10.82	0.54	14.19	31.16	0.46	0.01	0.19	19.73	
3.00	11.05	0.25	14.94	58.95	0.25	0.00	0.19	35.49	
4.00	18.39	0.39	27.14	57.24	0.47	0.01	0.32	19.62	
5.00	18.88	0.46	9.10	20.43	0.45	0.01	0.33	20.94	
6.00	19.33	0.37	6.22	16.42	0.38	0.01	0.34	24.69	
7.00	24.11	0.31	14.40	51.07	0.28	0.00	0.42	34.30	
8.00	24.41	0.74	21.95	30.46	0.72	0.01	0.43	13.45	
9.00	25.19	0.38	35.69	77.20	0.46	0.01	0.44	21.10	
10.00	25.95	0.11	0.97	9.03	0.11	0.00	0.45	91.39	
11.00	26.64	0.21	6.85	34.14	0.20	0.00	0.46	49.22	
12.00	26.81	0.17	9.99	51.22	0.20	0.00	0.47	50.71	
								Average (all)	34.81
								peaks 1, 3, 4, 6, 7, 9, 12	31.85
0R4W10	Pos.	FWHM	Area	Height	Integral	Integral	pos	domain	size L
1.00	10.25	0.24	0.39	1.29	0.30	0.01	0.18	29.67	
2.00	10.73	0.35	0.22	1.15	0.19	0.00	0.19	46.96	
3.00	10.89	0.17	0.62	2.99	0.21	0.00	0.19	43.35	
4.00	18.16	0.23	0.47	1.71	0.27	0.00	0.32	33.80	
5.00	18.74	1.66	0.46	0.25	1.84	0.03	0.33	5.07	
6.00	19.26	0.25	0.15	0.62	0.24	0.00	0.34	38.65	
7.00	23.87	0.22	0.30	1.30	0.23	0.00	0.42	41.83	
8.00	24.15	1.37	0.48	0.37	1.30	0.02	0.42	7.46	
9.00	25.06	0.24	0.69	2.33	0.30	0.01	0.44	32.90	
10.00	25.77	0.20	0.07	0.30	0.23	0.00	0.45	42.01	
11.00	26.39	0.23	0.14	0.56	0.25	0.00	0.46	39.42	
12.00	26.61	0.14	0.22	1.22	0.18	0.00	0.46	54.75	
								Average (all)	34.65
								peaks 1, 3, 4, 6, 7, 9, 12	39.28
	Pos.	FWHM	Area	Height	Integral	Integral	pos	domain	size L
1.00	10.30	0.24	0.14	0.49	0.29	0.00	0.18	31.40	
2.00	10.62	0.30	0.05	0.23	0.22	0.00	0.19	41.31	
3.00	10.93	0.23	0.32	1.13	0.28	0.00	0.19	31.75	
4.00	18.20	0.27	0.28	0.89	0.31	0.01	0.32	29.53	
5.00	18.60	0.53	0.12	0.22	0.55	0.01	0.32	17.07	
6.00	19.27	0.41	0.18	0.36	0.50	0.01	0.34	18.70	
7.00	23.92	0.33	0.23	0.57	0.40	0.01	0.42	23.93	
8.00	24.76	1.06	0.13	0.18	0.72	0.01	0.43	13.46	
9.00	25.10	0.25	0.35	1.16	0.30	0.01	0.44	32.31	
10.00	25.81	0.20	0.02	0.13	0.15	0.00	0.45	63.73	
11.00	26.24	0.08	0.02	0.25	0.08	0.00	0.46	123.02	
12.00	26.47	0.15	0.02	0.11	0.18	0.00	0.46	54.23	
13.00	26.70	0.15	0.06	0.31	0.19	0.00	0.47	51.05	
								Average (all)	34.04
								peaks 1, 3, 4, 6, 7, 9, 13	31.24
1R9WE3	Pos.	FWHM	Area	Height	Integral	Integral	pos	domain	size L
1.00	10.48	0.44	0.10	0.21	0.48	0.01	0.18	18.85	
2.00	10.84	0.33	0.06	0.30	0.20	0.00	0.19	44.94	
3.00	10.99	0.36	0.09	0.28	0.32	0.01	0.19	27.97	
4.00	18.24	0.37	0.08	0.28	0.29	0.00	0.32	32.53	
5.00	18.43	0.53	0.08	0.25	0.32	0.01	0.32	29.08	
6.00	18.95	0.92	0.15	0.15	1.00	0.02	0.33	9.33	
7.00	24.13	0.70	0.24	0.31	0.77	0.01	0.42	12.49	
8.00	24.42	1.04	0.05	0.22	0.23	0.00	0.43	42.65	
9.00	25.11	0.48	0.31	0.55	0.56	0.01	0.44	17.30	
10.00	25.84	0.33	0.01	0.07	0.14	0.00	0.45	68.65	
11.00	26.52	0.40	0.09	0.29	0.31	0.01	0.46	31.79	
12.00	26.69	0.25	0.10	0.41	0.24	0.00	0.47	40.51	
								Average (all)	31.34
								peaks 1, 3, 4, 6, 7, 9, 12	22.71

Ces dernières années, de nombreux travaux de recherche ont été dédiés aux matériaux moléculaires à transition de spin à base de Fe^{II} , aussi bien du point de vue de la compréhension des phénomènes fondamentaux que de la mise en forme en vue d'applications. Ces matériaux présentent deux configurations électroniques inter-commutables sous l'effet d'une perturbation extérieure (bistabilité thermique et optique). Des interactions intra- et intermoléculaires fortes au sein du réseau cristallin peuvent conférer au matériau un comportement coopératif associé à des transitions de spin abruptes et un caractère hystérétique à l'origine d'un effet mémoire. La compréhension de l'origine de la coopérativité ainsi que sa maîtrise présentent à ce jour un intérêt certain.

L'effet de la dilution métallique sur les propriétés de commutation photoinduites dans les composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ est étudié par diffraction des rayons X sur monocristal. Un modèle microscopique expliquant les différents processus mis en jeu au cours de la transition (nucléation et séparation de phase) est proposé à partir d'une analyse structurale des données.

Les effets de nanostructuration sont étudiés sur le polymère de coordination unidimensionnel $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$. Différents milieux inverses à base de tensioactif et d'organisation structurale variée (systèmes moléculaires organisés) ont été choisis pour une synthèse en environnement confiné (milieu micellaire inverse, phase cristal liquide hexagonale inverse (H_{II}) et lamellaire (L_{w})). Un lien entre la taille et la morphologie des particules, leur microstructure et leurs propriétés physico-chimiques est établi. Un intérêt particulier est porté à la dynamique de la réaction en milieu cristal liquide.

Mots clés : Transition de spin, Matériaux Moléculaires, Diffraction des rayons X, Coopérativité, Photocristallographie, Nanoparticules, Croissance confinée, Milieu micellaire, Cristal liquide

In the last years, intensive research activity has been dedicated to iron(II)-based spin transition compounds, for a better understanding of the fundamental phenomena as within the scope of practical application. These molecular materials possess two electronic configurations, which are interchangeable by the application of an external perturbation (thermal and optic bistability).

Strong electron-lattice coupling may lead to cooperative behaviour, consequently abrupt spin transitions and hysteretic behaviour at the origin of a memory effect. Understanding and controlling this property is of primary interest in fundamental and applied research.

The influence of metal dilution on the photo-induced transitions in $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ is investigated by X-Ray diffraction on single crystals. We suggest a microscopic model interpreting the dynamics of the phase transition (nucleation and growth mechanisms of spin-like domains) through a structural analysis of the diffraction data.

The effects of nanostructuration on the physicochemical properties have been studied on the one-dimensional coordination polymer $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$. Different surfactant-based organized molecular systems with various structural organizations are chosen for the synthesis in confined environments: reverse micellar solutions as well as lamellar (L_{w}) and reverse hexagonal (H_{II}) liquid crystal phases. A relationship between size and shape, microstructure and physicochemical properties is established with a specific attention to reaction dynamics in the liquid crystal phase.

Keywords : Spin transition, Molecular Materials, X-Ray diffraction, Cooperativity, Photocristallography, Nanoparticles, Confined growth, Micellar medium, Liquid Crystal