

THÈSE
présentée à
L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES
ET DE L'INGÉNIEUR

par OLIVIER FOUCHÉ

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR
SPÉCIALITÉ : Lasers, Matières, Nanosciences

**Cinétiques photo-induites à l'échelle nanoseconde
de composés à transition d'état de spin et propriétés
optiques de nanoparticules à transition d'état de spin**

Soutenue le 16 janvier 2009

Après avis de :

M. Eric Collet
M. Gilles Pauliat

Professeur, Rennes
Directeur de Recherche CNRS, Palaiseau

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Jean Oberlé
M. Jean-François
Létard
M. Eric Freysz
M. Jérôme Degert

Professeur, Université Bordeaux I
Directeur de Recherche CNRS, Université Bordeaux I
Directeur de Recherche CNRS, Université Bordeaux I
Maître de conférences, Université Bordeaux I

Président
Examineur
Directeur de thèse
co-Directeur de
thèse

A mes grand pères et grand mères

Avant propos

Ce manuscrit me permet de présenter trois années de recherches effectuées au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, unité mixte de recherche du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Université de Bordeaux I. Je souhaiterais ici remercier, sincèrement, toutes celles et tous ceux qui ont participé au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie Mr Eric Collet et Mr Gilles Pauliat d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit ainsi que Mr Jean Oberlé, Mr Jean-François Létard d'avoir pris part à mon jury de soutenance.

Mes remerciements vont plus particulièrement à Eric Freysz, d'une part en tant que directeur du CPMOH pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire durant ces trois ans, et d'autre part pour avoir dirigé cette thèse. Ce ne fut pas simple mais je peux te dire « ce que ça dit » : ça transite. Enfin, lorsque les lasers fonctionnent, qu'ils sont bien synchronisés et que le cryostat marche.

Un grand merci à Jérôme, pour ta disponibilité et toute l'aide que tu m'as apportée. Merci aussi pour avoir relu ce manuscrit et pour avoir fait partie de mon jury. Maintenant que je ne suis plus ton « padawan », il faut que je te dise une chose : arrête avec Dave.

Merci à Ambre qui a partagé mon bureau durant un peu plus de deux ans. Ta présence et nos discussions furent d'un grand soutien. Ce fut un plaisir aussi de répondre au téléphone à ta place.

Merci à Sébastien. Je te souhaite bonne chance pour la fin de ta thèse et allez les girondins.

Je tiens à remercier toute l'équipe Photo-dynamique des systèmes moléculaires dans son ensemble pour leur accueil et les bons moments passés avec eux.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe de l'ICMCB, Jean-François, Nathalie, Cédric, Chérif et Thibault. Il n'est pas simple de parler le chimiste mais votre gentillesse et votre disponibilité m'ont été d'une grande aide.

Par ailleurs, je remercie sincèrement Gediminas Jonusauskas pour son aide dans l'élaboration des programmes Labview. Un grand merci également à Marc Tondusson, l'homme Laser. Merci à William et Sébastien pour leur aide pré-

cieuse durant ces trois ans. Merci aussi à la cellule gestion, Laurence, Isabelle, Laurette et Suzanne. Un merci particulier à Bernadette Bergeret pour son soutien et sa gentillesse. Enfin, j'adresse un salut amical à toutes les personnes que j'ai croisées et qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à ceux qui m'ont soutenu hors du labo. En effet, il y a une vie hors de la salle de manip. Je remercie tous les potes de Bordeaux et de Lannion. Un spécial thanks au Basque Bondissant pour t'avoir pourri tes soirées avec les matchs de ligue des champions.

Un grand merci à Lolo, Zana, Pat!! Les potes de toujours et toujours présents. Une seule chose à dire : Merci.

A Mat, mon témoin, mon ami, mon frère : merci.

Merci à mes parents, ma soeur et toute ma famille pour leur soutien inconditionnel durant ces longues années d'étude.

A ma femme, Charlotte, tu es mon soleil. Tu es mon premier soutien. Cette aventure se termine mais une autre s'ouvre. Avec toi, elle ne pourra qu'être belle.

Table des matières

1	Introduction	11
2	Généralités TS	15
2.1	Transition de phase	15
2.1.1	Point de vue thermodynamique	15
2.1.2	Théorie de Landau	18
2.2	Transition d'état de spin	23
2.2.1	Généralités	23
2.2.1.1	Théorie du champ de ligands	23
2.2.1.2	Aspect thermodynamique	25
2.2.2	Transition d'état de spin thermique	27
2.2.2.1	Notion de coopérativité	27
2.2.2.2	Caractérisation des transitions d'état de spin thermique	33
2.2.3	Transition d'état de spin photo-induite	34
2.2.3.1	L'effet LD-LISC	34
2.2.3.2	L'effet LIESST	36
2.2.3.3	Relaxation des processus photo-induits	39
2.3	Conclusion du chapitre	44
3	Cinétique du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$	49
3.1	Caractéristiques du composé	49
3.1.1	Données structurales	50
3.1.2	Données spectroscopiques	51
3.1.3	Transition thermo-induite du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$	53
3.2	Effet de la température	55
3.2.1	Dispositif expérimental	55
3.2.2	Relaxation $HS \rightarrow BS$ en fonction de la température	58
3.2.2.1	Résultats	58
3.2.2.2	Evolution de la constante de vitesse de relaxa- tion k_{HL}	61

3.2.2.3	Le facteur d'auto-accélération $\alpha(T)$	63
3.3	Effet de la longueur d'onde	64
3.3.1	Dispositif expérimental	64
3.3.2	Photo-excitation en fonction de la longueur d'onde	66
3.3.2.1	Résultats	66
3.3.2.2	Effet de seuil	67
3.3.2.3	Transition photo-induite complète	68
3.3.2.4	Effet reverse-LIESST	70
3.4	Effet LIESST	70
3.4.1	Pourquoi travailler dans la boucle ?	70
3.4.2	L'effet LIESST dans la boucle	73
3.4.2.1	Dispositif expérimental	73
3.4.2.2	Un état stable induit par une impulsion laser	73
3.4.2.3	Effet de la température sur l'état "mélange"	75
3.5	Conclusion	77
4	Expérience pompe-sonde nanoseconde	81
4.1	Etude aux temps courts : l'échelle de la nanoseconde	81
4.1.1	Processus induit par laser	81
4.1.2	La technique pompe-sonde résolue en temps	83
4.2	Dispositif expérimental	84
4.2.1	Cahier des charges	84
4.2.2	Montage expérimental	85
4.2.3	Source laser : la pompe	86
4.2.3.1	L'Oscillateur Paramétrique Optique	86
4.2.3.2	Laser de pompe de l'OPO	89
4.2.4	Source laser : la sonde	89
4.2.5	Synchronisation des lasers	90
4.2.5.1	Le cahier des charges	91
4.2.5.2	Le boîtier P.S.L.S	91
4.3	Acquisition des mesures	93
4.3.1	Dispositif expérimental	93
4.3.2	Acquisition de la mesure	94
4.3.3	Exemple : <i>Rhodamine 6G</i>	95
4.4	Conclusion	96
5	Cinétique photo-induite de composé à TS	99
5.1	Nouveaux composés à base de Fer (II)	99
5.1.1	Propriétés de ces composés	100
5.1.2	Effet de la taille	101

5.1.3	Cinétique de la transition photo-induite du $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$	102
5.1.4	Relaxation	106
5.2	Etudes temporelles de la cinétique du $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$	107
5.2.1	Photo-excitation : <i>Effet de la température</i>	107
5.2.2	Photo-excitation : <i>Effet de la puissance laser</i>	109
5.3	Discussion des résultats obtenus sur le $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$	113
5.3.1	Quelles sont les différentes contributions à la variation d'indice ?	113
5.3.2	Transition photo-induite : cas $L_P < L_S \ll d$	116
5.3.3	Effet de la taille sur la transition photo-induite	119
5.3.4	Comment rendre compte de la relation quadratique entre ΔR_{max} et E_{pompe}	121
5.4	Retour sur le $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$	122
5.4.1	Caractéristiques	122
5.4.2	Transition photo-induite du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$: De la milliseconde à la seconde	124
5.5	Photo-excitation du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$	124
5.5.1	Étude temporelle	124
5.5.2	Discussion	127
5.6	Conclusion	128
6	Propriétés optiques de nanoparticules à TS	131
6.1	Synthèse de nanoparticules à transition d'état de spin	132
6.1.1	Les émulsions	132
6.1.1.1	Synthèse	132
6.1.1.2	Caractérisation des particules	134
6.1.2	Les microémulsions	136
6.2	Des particules de taille nanométrique	137
6.2.1	Calcul théorique	137
6.2.2	Mesure de la taille par diffusion de la lumière	138
6.3	Spectroscopie des nanoparticules	140
6.3.1	Le spectro-photomètre	140
6.3.2	Domaine de l'ultraviolet	141
6.3.3	Domaine Visible-IR	143
6.4	Transition de spin thermique	145
6.4.1	Mesure de l'absorption	145
6.4.2	Des nanoparticules à transition d'état de spin	146

6.5	Etude de l'indice de réfraction et de l'absorption des nanopar- ticules	148
6.5.1	Expression de l'indice de réfraction de nanoparticules en suspension	148
6.5.2	Mesure de l'indice de réfraction des solutions	150
6.5.3	Résultats	150
6.6	Conclusion	155
7	Conclusion générale	159
A	Déroulement de l'expérience	163
A.1	Avant l'acquisition...	163
A.2	Protocole expérimental	166
B	Principe du goniomètre à prisme	169

Chapitre 1

Introduction

Ces dernières années, la taille et la capacité des composants électroniques ne cessent d'évoluer. En effet, les possibilités offertes par les ordinateurs, téléphones portables et autres PDA supposent un flux de données gigantesque. Il s'agit de pouvoir traiter ces données sur des composants de plus en plus petits à des vitesses de plus en plus rapides. Actuellement, la microélectronique au silicium permet de répondre aux attentes. Les composants actifs actuels ont des tailles de quelques centaines de nanomètres. Néanmoins, la communauté scientifique prévoit que cette technologie va atteindre ses limites dans peu de temps. En effet, la réduction de la taille génère des problèmes de dissipation de la chaleur ou encore d'interférence entre signaux. Par conséquent, la recherche d'une alternative à la technologie silicium est un défi majeur. Dans ce contexte, l'électronique moléculaire offre des perspectives très intéressantes. Depuis les années 80, ce domaine est en plein essor. L'électronique moléculaire consiste à manipuler les signaux électriques, optiques ou magnétiques à l'aide de dispositifs actifs ou passifs constitués de molécules. De nombreuses équipes tentent de concevoir des assemblages moléculaires permettant de réaliser des fonctions électroniques telles que des diodes et des transistors.

Le traitement de données par voie moléculaire ne constitue pas le seul objectif à atteindre. De nombreuses recherches portent aussi sur le stockage de ces données. Dans ce domaine, les composés à transition d'état de spin offrent des perspectives prometteuses. En effet, ce type de composé a la propriété d'exister sous deux états différents. De nombreux composés à base de métaux de transition ont été synthétisés. Les composés à base d'ions Fe(II) que nous avons plus particulièrement étudiés présentent un fort potentiel. Ils peuvent exister dans un état diamagnétique ($S = 0$, état "Bas Spin") et dans un état paramagnétique ($S = 2$, état "Haut Spin"). De plus, certains composés peuvent présenter une boucle d'hystérésis thermique. La température de transition au

chauffage est supérieure à ce qu'elle est au refroidissement. Par ailleurs, il est possible de commuter d'un état vers un autre à l'aide de différentes perturbations extérieures telles que la température, la pression et la lumière. L'utilisation de la lumière offre de grandes perspectives dans le traitement et le stockage d'information par voie optique. Néanmoins, les études réalisées à ce jour ne permettent pas d'estimer le temps de réponse des matériaux.

Des expérimentations ont déjà été faites sur des échantillons massifs. Il apparaît qu'à très basse température (< 70 K), une impulsion laser peut faire transiter un composé de l'état Bas Spin vers un état de Haut Spin stable. Il y a là les bases du traitement de l'information. En tout état de cause, la basse température reste un obstacle puisque difficile à mettre en œuvre en pratique. Au-dessus de 70 K, le système relaxe de l'état HS vers l'état BS sur des échelles de temps allant de quelques millisecondes à plusieurs heures. Les processus mis en jeu dans la transition photo-induite sont encore mal compris, notamment dans le cas de la photo-excitation (transition $BS \rightarrow HS$). Les sources continues ont permis de caractériser la relaxation qui présente des cinétiques lentes. Dans le cas de la photo-excitation, les temps caractéristiques sont beaucoup plus rapides. Par conséquent, l'utilisation de sources impulsionnelles devient nécessaire. Au cours de ma thèse, nous avons développé un montage permettant de caractériser la transition photo-induite de composés à transition d'état de spin. Ces expériences ont été menées sur des composés de Fer (II) présentant une transition à basse température mais aussi à température ambiante.

La taille des composés constitue aussi un objectif majeur. Pour les applications industrielles, il est nécessaire de disposer de structures nanométriques de composés à transition d'état de spin. L'équipe de l'ICMCB avec laquelle nous collaborons est parvenue à synthétiser ces composés sous forme de nanoparticules. Nous avons étudié leurs propriétés optiques.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres. Tout d'abord, nous caractériserons le phénomène des transitions de phase. Par la suite, nous aborderons le phénomène de transition d'état de spin. Après avoir donné quelques explications sur le phénomène physique, nous expliciterons certaines méthodes de caractérisation. Nous nous attarderons plus particulièrement sur la transition d'état de spin photo-induite. Nous trouverons là l'occasion d'introduire les effets LIESST et reverse-LIESST.

Dans un deuxième chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement aux études réalisées sur le $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$. Ce composé présente une transition abrupte accompagnée d'une boucle d'hystérésis thermique autour de 175 K. Nous avons établi des résultats importants, notamment, la possibilité d'induire l'effet LIESST au sein de la boucle d'hystérésis thermique et en-dehors avec différentes longueurs d'onde d'excitation ainsi qu'un effet de

seuil associé. De plus, l'évolution de la relaxation avec la température a été largement étudiée. Néanmoins, notre montage pompe-sonde ne nous permettait pas de caractériser la transition $BS \rightarrow HS$. Dans ce cadre, nous avons été amenés à développer un montage pompe-sonde résolu en temps à l'échelle de la nanoseconde.

La présentation de ce montage fait l'objet du troisième chapitre de ce manuscrit. Les différentes caractéristiques seront explicitées. Nous avons utilisé des sources impulsionnelles nanosecondes ainsi qu'un OPO (Oscillateur Paramétrique Optique). La synchronisation de ces éléments ainsi que la détection seront abordées. Ce montage présente des originalités, notamment la possibilité d'adapter les pas de temps du décalage pompe sonde aux phénomènes étudiés.

Notre montage pompe-sonde résolu en temps à l'échelle nanoseconde nous a permis de caractériser la cinétique photo-induite de composés du Fer (II). Ces résultats seront présentés dans le quatrième chapitre. De nouveaux composés du Fer (II) avec des ligands triazoles ont été synthétisés. Ils présentent une transition à température ambiante que nous avons étudiée. Nous avons caractérisé la cinétique photo-induite complète de ces composés et notamment celle du $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$. Au cours de ces études, l'influence de la taille sera abordée. Par la suite, nous présenterons les résultats préliminaires sur l'étude de la cinétique de photo-excitation du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$. Nous proposerons un scénario permettant d'expliquer la transition photo-induite de ces deux composés.

Dans le dernier chapitre, nous aborderons les études réalisées sur des nanoparticules à transition d'état de spin en structure micellaire. Comme nous l'avons dit, la taille est un enjeu majeur. Ce type de structure peut répondre aux attentes. Les résultats présentés ici portent sur les propriétés optiques de ces nanoparticules. Nous avons pu mesurer leurs caractéristiques spectroscopiques ainsi que leur transition photo-induite et leur constante diélectrique.

Enfin, nous concluons en rappelant les principaux résultats obtenus durant ce travail. De plus, nous proposerons quelques perspectives pour des travaux à venir.

Chapitre 2

Généralités sur les transitions d'état de spin

Après avoir introduit la notion de transition de phase, nous donnerons les outils nécessaires à la compréhension des transitions d'état de spin TS. Un éclairage particulier sera fait sur les transitions thermo-induites et surtout photo-induites.

2.1 Transition de phase

De manière générale, la plupart des matériaux peuvent exister sous différentes phases. Chacune de ces phases se caractérise par des propriétés macroscopiques différentes qui sont fonction d'un ensemble de paramètres intensifs tels que la température, la pression, un champ électrique ou magnétique. La variation continue d'un de ces paramètres permet de passer d'une phase à une autre. On parle alors de transition de phase. Celle-ci s'accompagne de changements de propriétés tels que :

- un réarrangement structural du réseau cristallin ;
- le changement de comportement magnétique : de ferromagnétique à paramagnétique au point de Curie.

2.1.1 Point de vue thermodynamique

En considérant un système au point de transition, on peut distinguer deux types de comportement : soit, le système évolue d'une phase à l'autre continûment ; soit en ce point, les deux phases coexistent et sont à l'équilibre. Dans ce cas, lorsque deux phases A et B coexistent à l'équilibre thermodynamique, leurs potentiels chimiques sont égaux $\mu_A(T, p) = \mu_B(T, p)$. Cette condition

d'équilibre découle de la minimisation de l'enthalpie libre G du système. A (T, p) fixés et égaux dans les deux phases à l'équilibre, $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = 0$ et $dn_A = -dn_B$ avec n_j le nombre de moles de la phase j et μ_j le potentiel chimique de la phase j . On en déduit l'égalité des potentiels chimiques.

Au cours de la transition de phase, l'enthalpie libre G reste une fonction continue mais ses dérivées peuvent présenter des discontinuités. Ehrenfest proposa, en 1933, une première classification des transitions de phase en se basant sur la non-analyticité de l'enthalpie libre G : "Dans une transition d'ordre n , les dérivées n -ième et de niveau supérieur de l'enthalpie libre en fonction des variables thermodynamiques T et p présentent des discontinuités" [Ehrenfest].

Les *transitions de phase du premier ordre* se caractérisent par une discontinuité des dérivées premières de l'enthalpie libre. En utilisant la relation thermodynamique différentielle $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$, on en déduit que le volume $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}$ et l'entropie $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}$ présentent des discontinuités. Ce type de transitions présente alors une chaleur latente de transition.

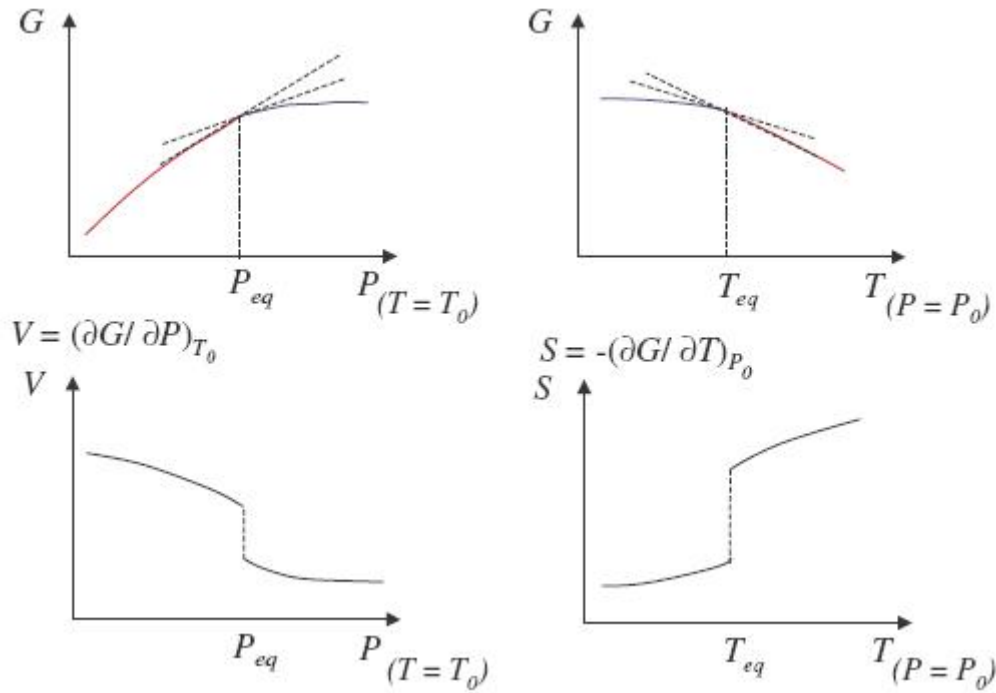


FIG. 2.1: Transition du premier ordre : Enthalpie (G), Volume (V) et Entropie (S)

La transition liquide/gaz est un exemple typique de transition du premier ordre, représentée ici (voir figure 2.2) dans les plans (Température, Pression)

et (Volume, Pression). Cela va nous permettre d'introduire la notion de métastabilité qui nous sera utile pour expliquer la transition d'état de spin photo-induite.

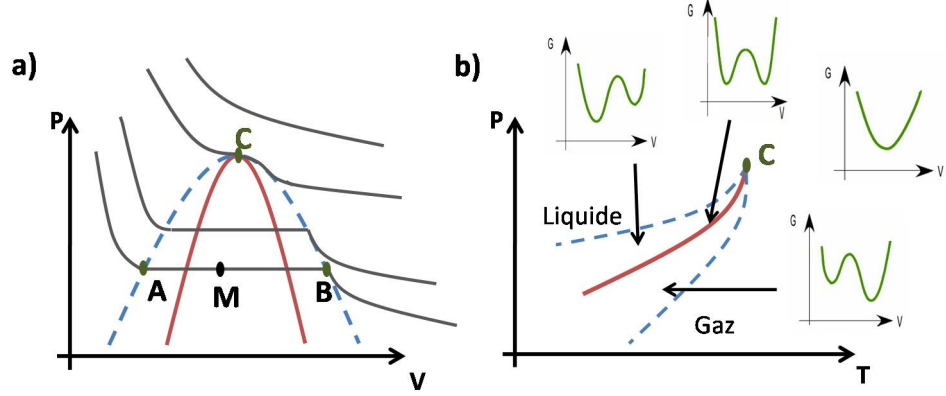


FIG. 2.2: Transition de liquide/gaz a) Dans le plan Volume-Pression (V,P) b) Dans le plan Température-Pression (T,P)

On considère un gaz enfermé dans un cylindre. Au moyen d'un piston, on diminue peu à peu le volume. En traçant les isothermes dans le plan (P, V) (figure 2.2), on peut suivre l'évolution du système. En arrivant au point A, des gouttelettes de liquide vont apparaître au sein du cylindre. Ce phénomène n'apparaît que pour des températures suffisamment basses, c'est-à-dire en-dessous de la température critique de transition (isotherme passant par le point C). Par la suite, le volume de la phase liquide va continuer à croître jusqu'au point B où les dernières bulles de gaz vont disparaître. Ces deux points appartiennent à une courbe appelée courbe de coexistence des phases liquides et gazeuses (en traits pointillés). La seconde courbe (en trait continu) est appelée courbe spinodale. Elle représente les états en limite de métastabilité. En effet, les points compris entre ces deux courbes correspondent à des minima locaux du potentiel thermodynamique G. Dans cette zone, c'est la phase liquide qui a l'énergie la plus basse et qui, par conséquent, est dans un état stable. Pourtant la phase gazeuse peut subsister. On dit qu'elle est dans un état métastable.

Les *transitions de phase du second ordre* se caractérisent par une discontinuité des dérivées secondes de l'enthalpie libre. La fonction G ainsi que ses dérivées premières restent continues. Des paramètres tels que le coefficient de dilatation volumique $\alpha = \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{1}{V}\right) \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P$ et la capacité calorifique $C_P = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right] = \left[-T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P\right]$ présentent des sauts à la transition. Ce type de transitions ne présente pas de chaleur latente mais une anomalie de chaleur spécifique au point de transition. De plus, pour ce type de transitions,

il n'y a pas de coexistence de phase, ni de métastabilité.

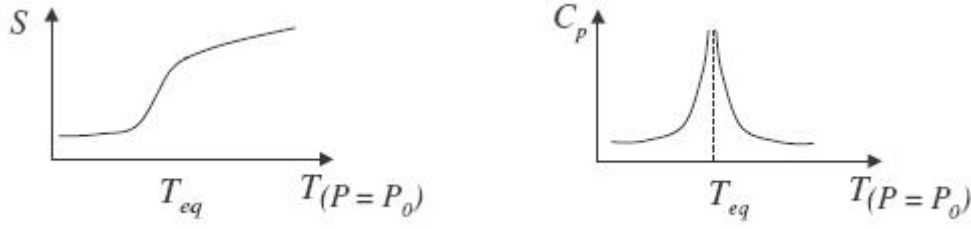


FIG. 2.3: Transition du deuxième ordre : Entropie (S) et Capacité calorifique (C_p).

2.1.2 Théorie de Landau

La classification d'Ehrenfest permet de mettre en avant des similitudes entre des transitions aussi différentes que le ferromagnétisme, la ferroélectricité, la supraconductivité et la transition liquide/gaz. Néanmoins, elle se borne à des considérations thermodynamiques. Le physicien L. D Landau a noté qu'une transition de phase sans chaleur latente s'accompagnait d'un changement de symétrie [Landau].

Ainsi, un matériau magnétique ne possède pas de moment magnétique permanent au-dessus de sa température de Curie (état paramagnétique). En revanche, en-dessous de cette température, il possède une aimantation permanente orientée dans une certaine direction (état ferromagnétique). Il y a eu *brisure de symétrie entre ces deux états*.

Partant de ce constat sur la brisure de symétrie lors de la transition, Landau a introduit la notion de *paramètre d'ordre*. Ce paramètre est une grandeur physique de caractère extensif qui est nulle dans la phase la plus symétrique (ou désordonnée) et non nulle dans la phase la moins symétrique (ou ordonnée). En effet, lors de l'abaissement de la température, on accroît l'ordre du système. Si on refroidit un matériau ferromagnétique en-dessous de la température de Curie, on augmente l'ordre magnétique de celui-ci et une aimantation apparaît. Ainsi dans ce cas, le paramètre d'ordre est l'aimantation.

Au sens de Landau, on peut distinguer deux types de transition :

- Les *transitions sans paramètre d'ordre* pour lesquelles les groupes de symétrie des deux phases sont tels qu'aucun n'est strictement inclus dans l'autre. Elles sont toujours du premier ordre (avec chaleur latente) au sens d'Ehrenfest.

- Les *transitions avec paramètre d'ordre* pour lesquelles le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique est un sous-groupe du groupe de symétrie de la phase la plus symétrique. Si le paramètre d'ordre est discontinu à la transition, celle-ci est du premier ordre au sens d'Ehrenfest. Par contre, si le paramètre est continu, la transition est du second ordre (sans chaleur latente).

Le modèle développé par Landau s'applique à des changements de phase du second ordre. Néanmoins, il existe des généralisations permettant de rendre compte des transitions du premier ordre. Cette théorie s'appuie sur un développement du potentiel thermodynamique ϕ en fonction des puissances du paramètre d'ordre η . Dans un souci de clarté, nous allons considérer un paramètre d'ordre à une dimension et un potentiel thermodynamique pair tel que $\phi(\eta) = \phi(-\eta)$. Ainsi, les termes d'ordre impair du développement disparaissent.

$$\phi(\eta) = \phi_0(T, p) + \frac{1}{2}A(T - T_C)\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4 + \frac{1}{6}C\eta^6 + \dots \quad (2.1)$$

Le potentiel thermodynamique possède un minimum stable pour une valeur η_0 si sa dérivée première par rapport à η s'annule en cette valeur et que sa dérivée seconde par rapport à η est positive. Ainsi, on peut déterminer les valeurs de η correspondant à l'état d'équilibre.

De plus, les coefficients A et C sont constants et positifs. Le coefficient B est également constant mais positif ou négatif. On peut alors distinguer deux comportements suivant le signe de B.

Le cas $B > 0$: Dans ce cas le développement peut être réduit aux trois premiers termes :

$$\phi(T, P, \eta) = \phi_0(T, p) + \frac{1}{2}A(T - T_C)\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4 + o(\eta^6) \quad (2.2)$$

En utilisant les propriétés sur les dérivées, on peut en déduire l'évolution du paramètre d'ordre à la transition η_0 (voir figure 2.4) :

$$\begin{cases} \eta_0 = 0 & \text{si } T > T_C \\ \eta_0 = \pm \sqrt{\frac{A}{B}(T_C - T)} & \text{si } T < T_C \end{cases} \quad (2.3)$$

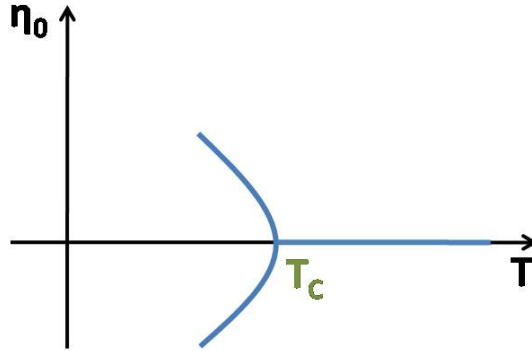


FIG. 2.4: Evolution du paramètre d'ordre en fonction de la température

De plus, en suivant l'évolution du potentiel thermodynamique ϕ en fonction du paramètre d'ordre η , on peut vérifier le comportement continu du changement de phase à la transition.

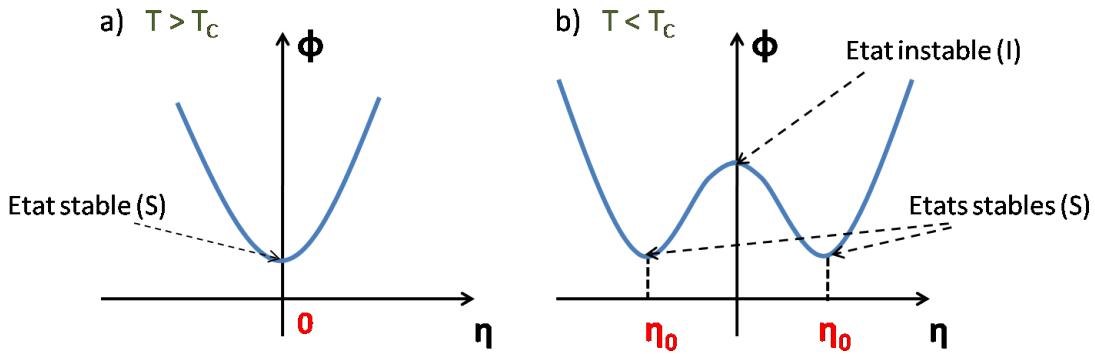


FIG. 2.5: Evolution du potentiel thermodynamique ϕ en fonction du paramètre d'ordre η pour une transition du deuxième ordre.

La dérivée seconde du potentiel ϕ présente une discontinuité caractéristique des transitions du deuxième ordre. Suivant la température, on peut distinguer deux cas :

- Si $T > T_C$, le potentiel ne présente qu'un seul minimum et donc un seul état stable (voir figure 2.5 a) ;
- Si $T < T_C$, le potentiel présente deux minima, résultant de la symétrie du problème, et donc deux états stables. Ce cas de figure est dû à la brisure de symétrie lors de la transition (voir figure 2.5 b).

Le cas $B < 0$: Pour traiter ce cas, on doit utiliser le développement du potentiel jusqu'à l'ordre 6

$$\phi(T, P, \eta) = \phi_0(T, P) + \frac{1}{2}A(T - T_C)\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4 + \frac{1}{6}C\eta^6 + o(\eta^8) \quad (2.4)$$

Le paramètre d'ordre présente une discontinuité à la transition avec l'apparition éventuelle d'un phénomène d'hystérésis (voir figure 2.6).

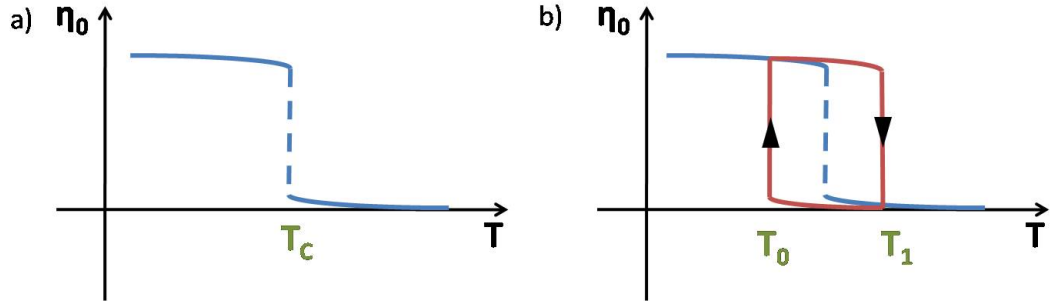


FIG. 2.6: Evolution du paramètre d'ordre en fonction de la température pour une transition du premier ordre a) sans hystérésis b) avec hystérésis

En suivant l'évolution du potentiel thermodynamique ϕ en fonction du paramètre d'ordre η pour différentes températures (voir figure 2.7), on constate l'apparition d'états métastables (M) au cours de la transition. Le passage par ces états est caractéristique d'une transition du premier ordre.

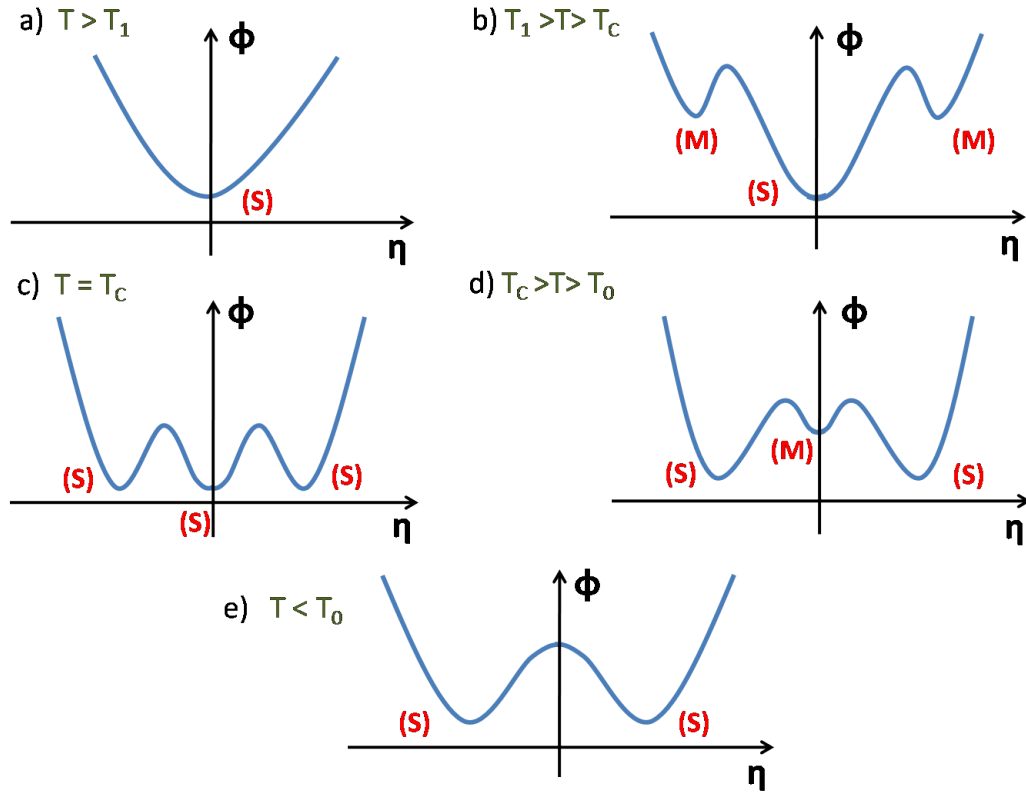


FIG. 2.7: Evolution du potentiel ϕ en fonction du paramètre d'ordre η pour une transition du premier ordre

En effet, on constate qu'au-dessus de la température critique, on peut observer l'état de plus basse symétrie. Ce sont les états métastables (voir figure 2.7 b). Inversement, en-dessous de T_C , on peut observer l'état de plus haute symétrie (voir figure 2.7 d).

En conséquence, une transition de phase peut présenter une brisure de symétrie et dans ce cas, chaque phase aura une structure différente. Une transition de phase dite du premier ordre est une transition discontinue. Elle se caractérise par la présence d'états métastables. Le passage d'un état métastable à un état thermodynamiquement stable se fait généralement via un processus de type nucléation-croissance. De plus, la présence d'un phénomène d'hystérésis nous garantira le caractère premier ordre d'une transition. Une transition de phase dite du second ordre est une transition continue. Il n'est plus possible de trouver le système en phases distinctes et coexistantes au cours de la transition.

2.2 Transition d'état de spin

2.2.1 Généralités

Le phénomène de transition d'état de spin fut découvert par Cambi et Szegö en 1931 [Cambi]. En effet, ils ont constaté un « comportement magnétique anormal » lors de l'étude d'une série de composés du Fe(III) à base de ligands tridithiocarbamates. Néanmoins, ce n'est qu'en 1956 que la notion d'équilibre de spin fut évoquée au cours de l'étude d'un complexe de ferrihémoglobine hydroxide [Griffith]. En 1959, Ballhausen et Liehr ont expliqué cet équilibre pour des complexes tétracoordinés du Ni(II) par la faiblesse de l'écart énergétique entre les niveaux singulet et triplet [Ballhausen]. Ils émirent aussi l'hypothèse que cette transition était susceptible d'être induite sous l'effet de la température par peuplement de l'état triplet suivant la statistique de Boltzmann. Elle fut vérifiée en 1961 sur le composé $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]\text{I}_2$ par un suivi du moment magnétique en fonction de la température [Stoufer]. En 1964, Baker et Bobonich mirent en évidence la première transition de spin de l'ion Fe(II) à l'état solide sur le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [Baker]. Cette même année, la notion de croisement de spin (spin-crossover) fut introduite par Ewald et al. [Ewald]. Ils proposèrent qu'un changement d'état de spin se produit lorsque l'énergie du champ de ligands est de grandeur comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons dans les orbitales d.

Aujourd'hui, différentes perturbations extérieures sont connues pour induire un changement de l'état de spin d'un ion métallique, telles qu'une modification de la température (T), de la pression (P), du champ magnétique (H) et/ou de l'irradiation lumineuse ($h\nu$). Ce phénomène a été observé pour de nombreux métaux de transition tel que le Fe(III) [Cambi], le Co(II) [Stouter] ou encore Mn(III) [Sim]. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux complexes à base de Fe(II).

2.2.1.1 Théorie du champ de ligands

Comme nous venons de le voir, la théorie du champ de ligands permet d'expliquer un peu plus précisément le phénomène de transition d'état de spin. Il est présent dans les complexes métalliques présentant une configuration électronique $3d^n$ ($n = 4-7$). L'ion libre Fe(II) présente une configuration $3d^6$. Lorsque le complexe est placé dans un environnement octaédrique (Oh), la dégénérescence de ses cinq orbitales d est levée pour former deux niveaux : celui de plus basse énergie (t_{2g}) regroupant trois orbitales et celui de plus haute énergie (e_g) regroupant les deux autres orbitales. L'écart entre ces deux niveaux est déterminé par la force du champ de ligands (voir figure 2.8).

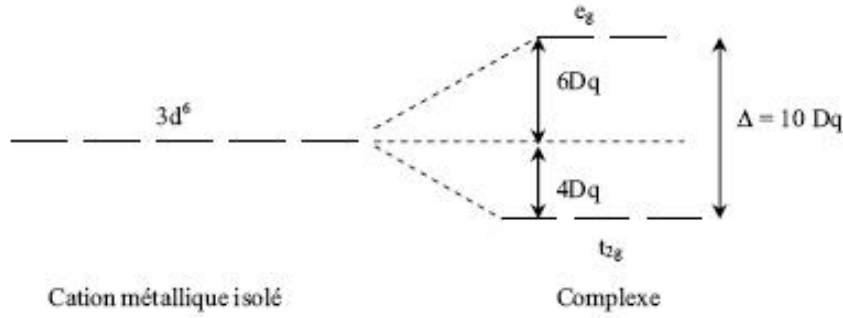


FIG. 2.8: Levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des orbitale d en présence d'un champ octaédrique créé par six ligands.

Les six électrons se répartissent de façons différentes (voir figure 2.9). Dans le cas d'un champ fort, les six électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} et la résultante du spin électronique est nulle ($S = 0$, état diamagnétique). La répulsion électronique liée à la présence de deux électrons dans la même orbitale est inférieure à l'énergie de séparation des orbitales t_{2g} et e_g . La règle de Hund n'est pas respectée et l'état correspondant est un *état de bas spin* (BS , $^1A_{1g}$). Dans le cas d'un champ faible, les électrons occupent les orbitales d suivant la règle de Hund. Il y a donc quatre électrons célibataires, le spin électronique résultant est $S = 2$ (état paramagnétique) : c'est l'*état de haut spin* (HS , $^5T_{2g}$). Dans ce cas, les orbitales non-liantes e_g sont occupées, entraînant ainsi un allongement de la distance Fer-Ligand par rapport à l'état de BS . La transition de spin s'accompagne donc d'une variation de volume.

Comme nous l'avons dit, la différence énergétique entre l'état Bas Spin et l'état Haut Spin est fonction de la force du champ de ligands autour du centre métallique. Il est à noter que lorsque la différence entre les deux états est de l'ordre de l'agitation thermique $k_B T$, il est possible d'observer une transition d'état de spin thermo-induite. La force du champ de ligands dépend de la nature du ligand et de la distance r entre le métal de transition et le ligand. Dans le cas d'un ligand neutre, le champ de ligand s'exprime de la manière suivante où μ est le moment dipolaire :

$$\Delta = 10D_q(d) \propto \frac{\mu}{r^6} \quad (2.5)$$

Dans le cas de l'ion Fe(II) , une caractérisation structurale de composé à transition d'état de spin a montré une variation moyenne de la distance métal-ligand de $1,96 < r_{BS} \left(\text{\AA} \right) < 2,03$ et de $2,16 < r_{HS} \left(\text{\AA} \right) < 2,20$. Par consé-

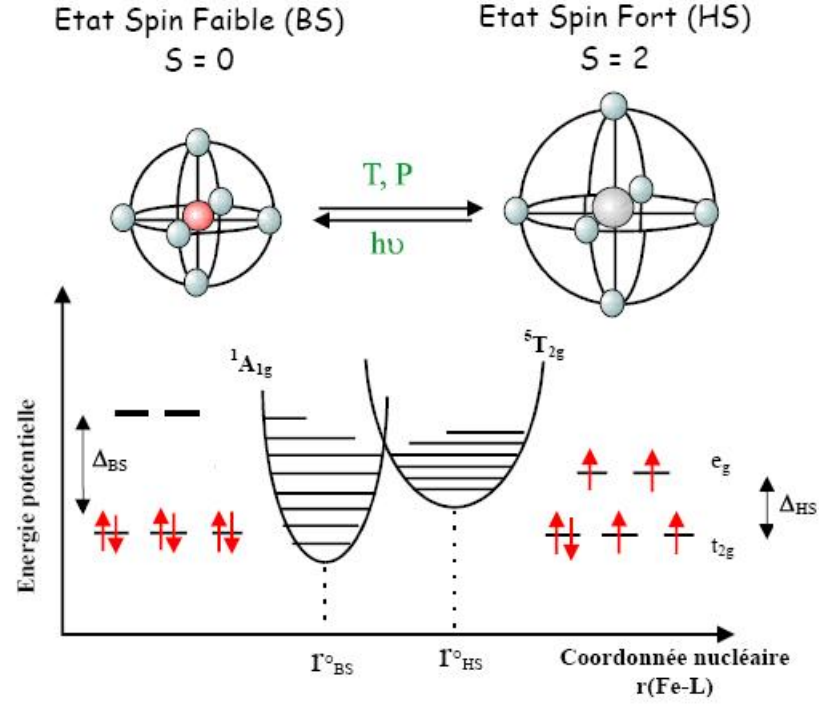


FIG. 2.9: Configuration électronique de l'ion Fe(II)

quent, en considérant un moment dipolaire égal dans les deux états, on peut estimer le rapport des champs de ligands.

$$\frac{\Delta_{BS}}{\Delta_{HS}} = \frac{10Dq^{BS}}{10Dq^{HS}} = \left(\frac{r_{HS}}{r_{BS}} \right)^6 \simeq 1,74 \quad (2.6)$$

Pour pouvoir observer une transition d'état de spin, le champ de ligands doit être intermédiaire entre un champ fort et un champ faible. Une telle zone intermédiaire est très étroite (voir tableau 2.1). La différence d'énergie entre l'état de bas spin et l'état haut spin est faible [Schläfer]. Par conséquent, toute perturbation permettant de stabiliser l'un ou l'autre des états peut permettre de modifier l'état du système. De plus, ceci explique le petit nombre de complexes à transition d'état de spin en comparaison du nombre de complexes de coordination existants qui sont soit diamagnétiques soit paramagnétiques.

2.2.1.2 Aspect thermodynamique

D'un point de vue moléculaire, Ewald et al [Ewald] ont introduit la notion de population de type Boltzmann des état de spin en calculant l'évolution énergétique des différents niveaux en fonction de la distance métal-ligand.

	HS	HS $\leftrightarrow$ BS	BS
$10Dq^{HS} \text{ cm}^{-1}$	< 11000	$\sim 11500 - 12500$	
$10Dq^{BS} \text{ cm}^{-1}$		$\sim 19000 - 21000$	> 21500

TAB. 2.1: Champ cristallin associé aux états BS et HS

D'un point de vue macroscopique, la transition de spin peut être décrite en utilisant les lois de la thermodynamique. Le changement d'état de spin correspond à un équilibre physique entre deux espèces Bas Spin (BS) et Haut Spin (HS) régi par la variation d'enthalpie libre ΔG (équation 2.7). Celle-ci est fonction de la variation d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS qui présentent chacune différentes contributions.

$$\Delta G_{BS \rightarrow HS} = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S \quad (2.7)$$

La *variation d'enthalpie* ΔH présente plusieurs contributions : électronique et vibrationnelle. Ainsi $\Delta H = \Delta H_{el} + \Delta H_{vib}(intra) + \Delta H_{vib}(inter)$. La contribution électronique ΔH_{el} a été estimée à 1000 cm^{-1} environ. Les contributions vibrationnelles intramoléculaires et intermoléculaires ont été estimées, respectivement, à 100 cm^{-1} et 10 cm^{-1} [Gütlich]. Ainsi, en première approximation, la variation d'enthalpie peut être reliée à la seule contribution électronique.

La *variation d'entropie* ΔS présente elle aussi plusieurs contributions : électroniques et vibrationnelles. La variation d'entropie électronique ΔS_{el} est la somme de deux contributions : la première est due au changement d'état de spin ΔS_{el}^{spin} , la seconde est due au moment orbital ΔS_{el}^{orb} . Ces deux contributions s'expriment par le rapport des dégénérescences des états respectifs. En symétrie octaédrique parfaite, il faut tenir compte des deux contributions. Dans le cas particulier du Fe(II), la symétrie autour de l'ion métallique est beaucoup plus basse. La dégénérescence orbitale est alors levée et ΔS_{el}^{orb} peut être négligée. La variation d'entropie vibrationnelle ΔS_{vib} est aussi la somme de deux contributions : la première est due au changement des vibrations intramoléculaires ΔS_{vib}^{intra} , la seconde au changement des vibrations de réseau $\Delta S_{vib}^{rés}$. Dans le cas du Fe(II), la variation d'entropie vibrationnelle est généralement comprise entre 48 et $86 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [König].

Comme la sphère de coordination de l'état BS est plus régulière que celle de l'état HS, la transition BS $\rightarrow$ HS d'une molécule s'accompagne toujours d'une augmentation de l'entropie. Les variations d'enthalpie et d'entropie sont positives lors de la transition. Par conséquent, on peut déduire de l'équation 2.7 une température $T_{1/2}$ pour laquelle il y a autant de molécules Bas Spin que de molécules Haut Spin. Dans ce cas, $\Delta G_{BS \rightarrow HS} = 0$ et $T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$. En fonction de la température, on distingue trois cas :

- Pour $T < T_{1/2}$: à basse température, le terme entropique devient faible face à la variation d'enthalpie, $\Delta H > T\Delta S$ et $\Delta G_{BS \rightarrow HS} > 0$. Dans ce cas, l'état de Bas Spin est stabilisé.
- Pour $T = T_{1/2}$: il y a autant de molécules Bas Spin que de molécules Haut Spin, $\Delta H = T\Delta S$ et $\Delta G_{BS \rightarrow HS} = 0$.
- Pour $T > T_{1/2}$: à haute température, le terme enthalpique devient faible face à la variation d'entropie, $\Delta H < T\Delta S$ et $\Delta G_{BS \rightarrow HS} < 0$. Dans ce cas, l'état de Haut Spin est stabilisé.

2.2.2 Transition d'état de spin thermique

La transition d'état de spin d'un composé peut être induite par différentes perturbations extérieures. En effet, la température (T), la pression (P), un champ magnétique (H) et une irradiation lumineuse ($h\nu$) permettent d'influencer l'état de spin d'un ion métallique.

La température est historiquement le premier et le plus utilisé des moyens d'induire une transition d'état de spin. Elle sert souvent de référence pour les transitions induites par l'intermédiaire d'autres perturbations.

2.2.2.1 Notion de coopérativité

Le phénomène de transition d'état de spin a été décrit en phase liquide et en phase solide. Divers comportements ont été observés. En phase liquide, le passage de l'état de Bas Spin à l'état de Haut Spin est toujours graduel. On parle de conversion de spin. En phase solide, la transition peut être graduelle, abrupte, avec ou sans hystérésis. Le type de transition est directement relié aux interactions intermoléculaires, autrement appelées coopérativité.

Lorsqu'on considère un système en phase solide, le réseau cristallin et les interactions entre les molécules du réseau jouent un rôle prépondérant sur les caractéristiques macroscopiques du système. Deux approches ont été employées pour décrire le rôle de ces interactions. L'approche dite "moléculaire" prend en compte les interactions entre molécules qui perturbent le système. La thermodynamique statistique permet alors de corrélérer les paramètres microscopiques avec l'expérience. Le premier modèle utilisant cette approche a été décrit par Wajnflasz en 1970 [Wajnflasz]. Il utilise l'Hamiltonien d'Ising pour modéliser les interactions entre chaque centre métallique, chacun des centres étant un système à quatre niveaux (deux états de BS et deux états de HS). La résolution du problème est faite dans l'approximation du champ moyen. La seconde approche dite "macroscopique" utilise les lois de la thermodynamique classique et ne tient pas compte de la structure intrinsèque du système considéré. On doit à Slichter et Drickamer le premier modèle utilisant cette approche [Slichter].

Dans ce modèle, on considère une répartition aléatoire de molécules de HS et de BS dans un solide. L'énergie libre du système (équation 2.8) s'exprime en fonction de la constante d'interaction intermoléculaire Γ et de S_{mix} , l'entropie de mélange d'une solution idéale de molécules BS et HS. γ_{BS} et γ_{HS} désignent respectivement les fractions molaires en espèces Bas Spin et en espèces Haut Spin.

$$\begin{cases} G = \gamma_{HS}G_{BS} + \gamma_{BS}G_{HS} - TS_{mix} + \Gamma\gamma_{HS}(1 - \gamma_{HS}) \\ S_{mix} = -R[\gamma_{BS}\ln(\gamma_{BS}) + \gamma_{HS}\ln(\gamma_{HS})] \end{cases} \quad (2.8)$$

On peut exprimer différemment l'enthalpie libre du système en considérant G_{BS} comme origine des énergies. Dans ce cas, $\Delta G = G_{HS} = \Delta H - T\Delta S$ et l'enthalpie libre s'écrit :

$$G = -RT \left[(1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS}) + \gamma_{HS} \ln(\gamma_{HS}) + \gamma_{HS} \frac{\Delta H}{R} \right] \quad (2.9)$$

Cas où $\Gamma = 0$: On considère, ici, qu'il n'y a pas d'interaction intermoléculaire. On applique la condition d'équilibre $\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}} \right)_{T,P} = 0$ afin d'exprimer la variation de la fraction molaire en espèces HS en fonction de la température. A la température $T_{1/2}$, il y a autant de molécules dans l'état Bas Spin que dans l'état Haut Spin.

$$\gamma_{HS} = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}} \right) \right]} \quad (2.10)$$

Cette équation correspond aux milieux peu coopératifs ou dilués comme par exemple les liquides. La figure 2.10 représente la variation de la fraction molaire en espèce HS en fonction de la température pour un système sans interaction moléculaire. Dans ce cas, la transition d'état de spin est graduelle et étendue sur une large gamme de température. On parle alors d'équilibre de spin [Kahn]. La valeur limite de la fraction molaire Haut Spin à haute température est $\frac{1}{1 + \exp \left[\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T_{1/2}} \right]}$. Aux basses températures, cette valeur limite tend vers zéro.

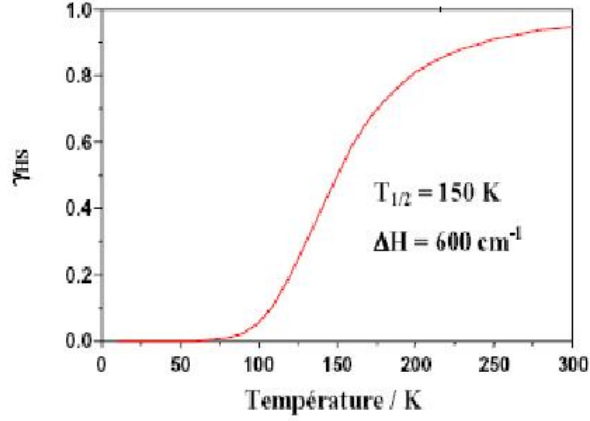


FIG. 2.10: Variation de la fraction molaire en espèces HS pour un système sans interaction intermoléculaire.

Cas où $\Gamma \neq 0$: Considérons maintenant le cas avec des interactions intermoléculaires, le terme Γ prend alors toute son importance. La résolution de l'équation $\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right)_{T,P} = 0$ qui correspond à la condition d'équilibre devient plus compliquée. Il n'est plus possible d'exprimer de manière analytique la fraction molaire en espèces Haut Spin en fonction de la température. Néanmoins, on peut exprimer la température en fonction de la fraction molaire en espèces HS (équation 2.11). Cette expression n'a pas de sens physique mais elle permet de rendre compte des comportements attendus lors de la transition d'un système avec interactions.

$$T(\gamma_{HS}) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS})}{R \ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) + \Delta S} \quad (2.11)$$

La figure 2.11 représente la variation de la température en fonction de la fraction molaire en espèces Haut Spin pour trois valeurs de la coopérativité. $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1}$ ($< 2RT_{1/2}$), $\Gamma = 208,5 \text{ cm}^{-1}$ ($= 2RT_{1/2}$) et $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($> 2RT_{1/2}$).

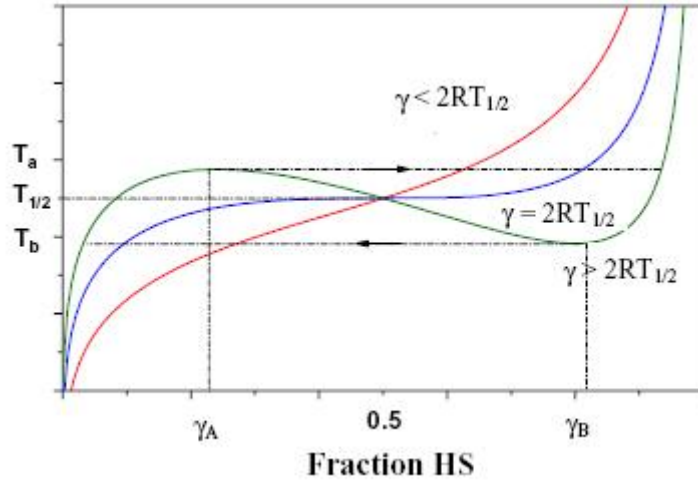


FIG. 2.11: Variation de la température en fonction de la fraction HS : $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [Kahn].

Si on se place dans le cas particulier où $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$, on peut tracer la variation d'énergie libre (voir figure 2.12) en fonction de la fraction molaire Haut Spin pour différentes températures. Ces variations traduisent l'existence d'un domaine de bistabilité (hystérèse) centré autour de 150 K (voir figure 2.13).

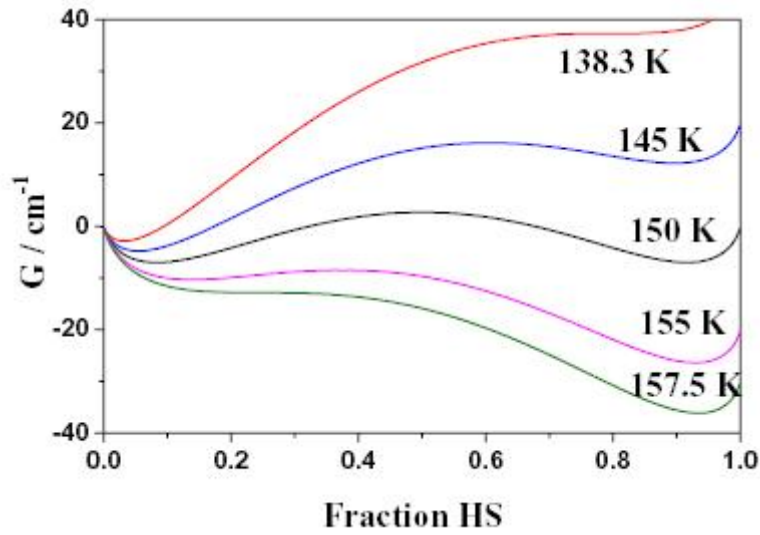


FIG. 2.12: Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction molaire Haut Spin [Kahn].

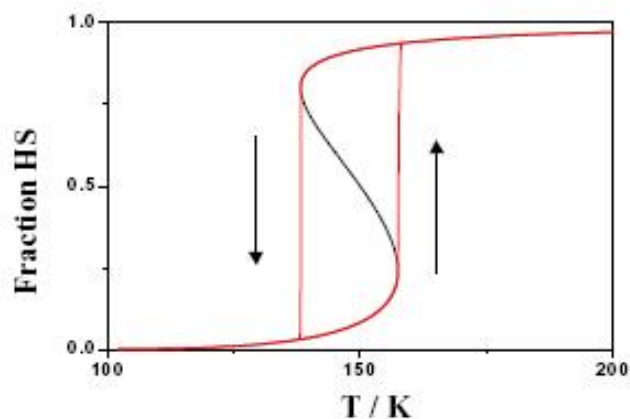


FIG. 2.13: Fraction molaire Haut Spin en fonction de la température pour un composé à fortes interactions intermoléculaires : $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ [Kahn].

Le comportement de la transition est donc directement relié à la force des interactions intermoléculaires. Dans le cas où les interactions sont faibles, le système est faiblement coopératif et la transition d'état de spin observée est graduelle (voir figure 2.14 a). Pour des systèmes fortement dilués, chaque centre métallique subit le phénomène de transition indépendamment de son voisin.

Dans le cas où les interactions sont fortes, le système est beaucoup plus coopératif et la transition d'état de spin est abrupte (voir figure 2.14 b). Chaque centre métallique est fortement associé aux autres et subit les modifications de l'état de spin de ces voisins. Dans le cas de système dit fortement coopératif, on peut observer une hystérésis thermique (voir figure 2.14 c).

Des transitions en plusieurs étapes (voir figure 2.14 d) ont aussi été observées. Un plateau au cours de la transition peut être attribué, par exemple, à la présence de sites de coordinations différents [Reger].

Enfin, on note le cas où la transition est incomplète (voir figure 2.14 e). Ce comportement peut être décrit en terme de cinétique de transition. A basse température, la cinétique de transition $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ serait suffisamment lente pour que le phénomène de “spin-freezing” apparaisse, c'est-à-dire un blocage de l'état de Haut Spin par un pseudo effet de trempe [Jeftic]. On peut induire une transition complète en appliquant une pression [Hauser3]. Une transition incomplète peut aussi se produire pour des composés présentant des centres métalliques non équivalents. Dans ce cas, il se peut que seul l'un des deux centres métalliques subisse le phénomène de transition.

Ces divers comportements ont été observés pour des composés du Fe(II).

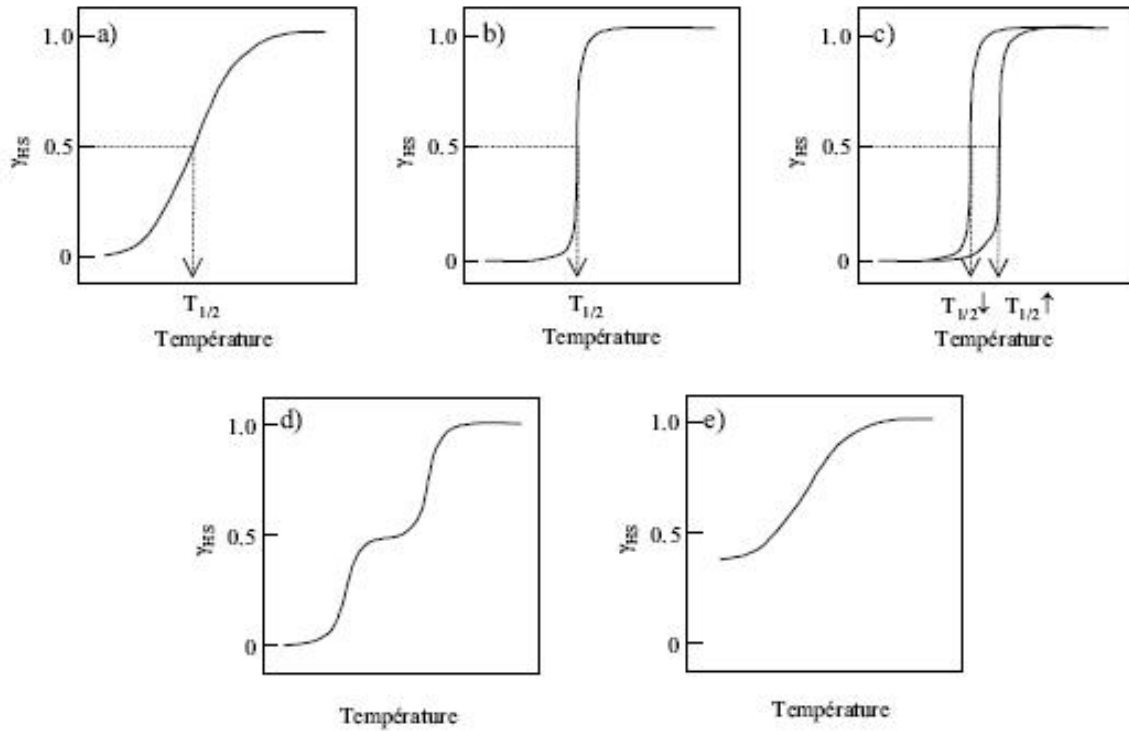


FIG. 2.14: Représentation schématique des différentes transitions d'état de spin en fonction de la température : a) graduelle, b) abrupte, c) avec hystérèse, d) en deux étapes, e) incomplète.

Les interactions intermoléculaires que nous avons considérées sont des interactions à longue portée. En effet, les modèles dits “moléculaires” et “macroscopiques” utilisent l’approximation de champ moyen ce qui implique ce type d’interactions. Néanmoins, il a été démontré expérimentalement que la présence d’une hystérésis pouvait être liée à l’existence dans le composé de domaines de molécules dans le même état. Ceci implique la présence d’interactions à courte distance. Dans ce cas, l’approximation de champ moyen ne peut plus être utilisée.

Différents modèles ont été publiés tenant compte de “domaine de spin”. Notamment, Sorai et Seki ont proposé un modèle avec des domaines sans interaction entre eux [Sorai]. Puis, Purcell et Edwards ont amélioré cette approche en introduisant une découpe du matériau en chaînes interagissant entre elles [Purcell].

2.2.2.2 Caractérisation des transitions d'état de spin thermique

De nombreuses techniques permettent de suivre le phénomène de transition d'état de spin induite par la température. Nous allons expliciter certaines d'entre elles.

Mesure de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$:

Le suivi de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est la technique la plus usitée pour caractériser les composés à transition d'état de spin. Pour les composés en phase solide, les magnétomètres SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) offrent la meilleure sensibilité et la meilleure précision.

La transition d'un état Haut Spin qui est fortement paramagnétique vers un état Bas Spin qui est faiblement paramagnétique ou encore diamagnétique se traduit par un changement important de la susceptibilité magnétique. La susceptibilité magnétique globale est fonction de la susceptibilité en état de Haut Spin $\chi_{HS}(T)$ et de la susceptibilité en état de Bas Spin $\chi_{BS}(T)$:

$$\chi(T) = \gamma_{HS}\chi_{HS}(T) + (1 - \gamma_{HS})\chi_{BS}(T) \quad (2.12)$$

En connaissant la susceptibilité dans l'état de Bas Spin et dans l'état de Haut Spin à chaque température, on peut en déduire la fraction molaire en espèces HS en fonction de la température $\gamma_{HS}(T)$. La courbe de transition est souvent exprimée comme le produit χT en fonction de la température lorsque les susceptibilités BS et HS ne sont pas connues avec précision.

Spectroscopie Mössbauer :

Cette technique est surtout employée pour l'étude de composés à base de Fer. Elle est basée sur l'effet Mössbauer qui traduit l'absorption et la ré-émission résonante d'un photon par le noyau de l'atome. L'échantillon est excité par un rayonnement γ dont on fait varier l'énergie autour d'une énergie de transition nucléaire. Un détecteur, placé derrière l'échantillon, permet de collecter le rayonnement ré-émis. A la transition, le rayonnement est absorbé donc l'énergie ré-émise est faible. Par conséquent, l'énergie des niveaux excités mais aussi leur durée de vie est un facteur limitant pour cette technique.

Les mesures de réflectivité ou d'absorption optique :

La transition d'état de spin thermique s'accompagne souvent de thermochromisme c'est-à-dire d'un changement de couleur. Ceci se traduit par la modification de bande d'absorption dans le spectre visible, notamment des bandes de transfert de charge métal-ligand (MLCT) ou ligand-métal (LMCT).

Par conséquent, les propriétés optiques des matériaux sont modifiées. Notons que la spectroscopie optique permet de connaître l'emplacement de ces bandes et leur intensité. Ces informations sont très utiles pour des études de transition photo-induite.

Les mesures de spectroscopie vibrationnelle :

La transition peut être caractérisée par la mesure des spectres infrarouge et Raman en fonction de la température. En effet, les liaisons de coordination changent au cours de la transition.

Il existe d'autres techniques pour étudier la transition d'état de spin thermo-induite telles que les mesures de diffraction des rayons X (donnant accès à des données cristallographiques), les études par radiation synchrotron (EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure) ou encore la résonance magnétique. Enfin, les mesures calorimétriques permettent d'estimer des paramètres thermodynamiques tels que les variations d'enthalpie et d'entropie ou encore la capacité calorifique C_P dans l'état de Bas Spin et l'état de Haut Spin. Ces données permettent de remonter à la température de transition et l'ordre de la transition.

Ces techniques ont évolué afin de pouvoir suivre la transition induite par d'autres perturbations et notamment photo-induite. La transition d'état de spin photo-induite sera au coeur de ce manuscrit.

2.2.3 Transition d'état de spin photo-induite

La possibilité d'induire la transition d'état de spin via la lumière est un domaine suscitant un grand intérêt en raison des applications potentielles (le stockage d'information, la commutation moléculaire...). Deux phénomènes ont été identifiés permettant d'induire la transition en utilisant la lumière : le LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change) et le LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping).

2.2.3.1 L'effet LD-LISC

Cet effet a été mis en évidence par Zarembowitch en 1992 [Zarembowitch]. Cette technique consiste à modifier par irradiation lumineuse le champ de ligands et par conséquent l'état de spin du centre métallique avec lequel ils sont coordonnés.

Considérons un composé que l'on appellera A avant irradiation et B après. Il faut que les comportements magnétiques de A et B soient différents pour que ce composé présente l'effet LD-LISC. Différentes situations peuvent alors se présenter. Dans le cas où A (ou B) est seul à présenter une transition d'état

de spin, la photoconversion induit directement une modification de la réponse magnétique (voir figure 2.15 a et b). Si A et B présentent une transition, suivant la température $T_{1/2}$, il peut exister une zone de bistabilité (voir figure 2.15 c et d).

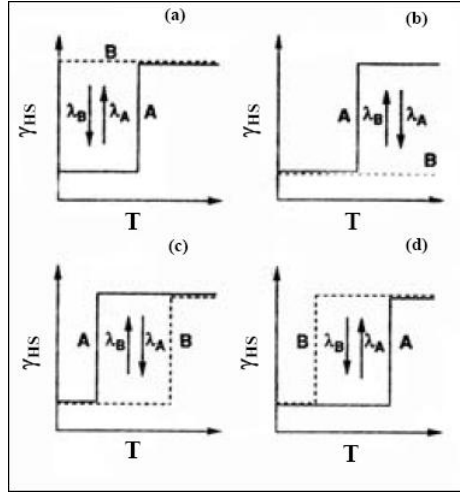


FIG. 2.15: Schéma de l'effet LD-LISC

Les premières expériences sur le LD-LISC ont été menées avec le composé $[Fe(stpy)_4(NCS)_2]$ ($stpy = 4\text{-styrylpyridine}$). L'irradiation lumineuse provoque une isomérisation *cis-trans* du ligand [Roux].

Le composé $[Fe(trans-stpy)_4(NCS)_2]$ présente une transition d'état de spin autour de 108 K alors que le composé $[Fe(cis-stpy)_4(NCS)_2]$ reste Haut Spin sur toute la gamme de température (10-300 K) (voir figure 2.16). Cette différence de comportement magnétique a été attribuée à la force du champ de ligand du cas *trans* par rapport au cas *cis*. Par la suite, des travaux ont été menés afin d'augmenter la température de photocommunication. En 1999, le premier effet LD-LISC à température ambiante a été rapporté [Boillot].

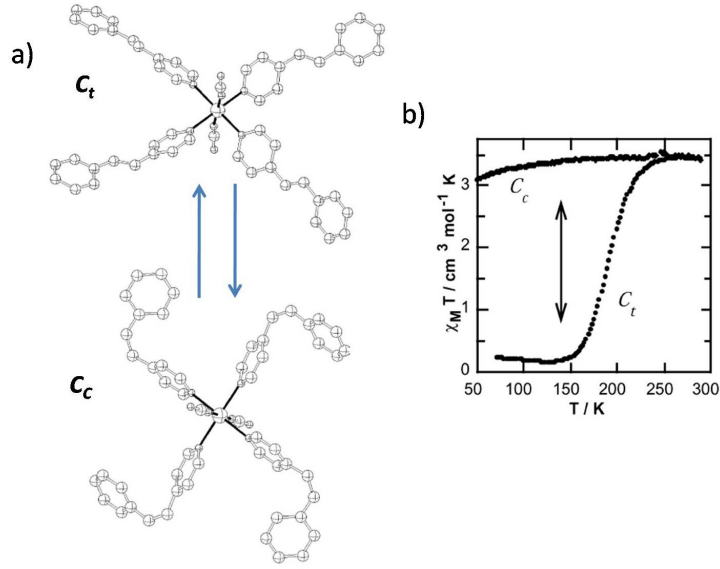


FIG. 2.16: a) Structure cristallographique des complexes $[Fe(trans-stpy)_4(NCS)_2]$ et $[Fe(cis-stpy)_4(NCS)_2]$ b) Représentation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour ces deux complexes

2.2.3.2 L'effet LIESST

La première expérience mettant en jeu l'effet LIESST fut réalisée par McGarvey en 1982 [McGarvey]. En effet, cet auteur a montré qu'en irradiant un complexe du Fe(II) à transition d'état de spin dans la bande de transfert de charge Métal-Ligand (MLCT), on induisait une population transitoire dans l'état Haut Spin. Ce phénomène a été expliqué par un passage intersystème entre la transition électronique MLCT des états Bas Spin et Haut Spin.

Néanmoins, l'effet LIESST (Light-Induced Spin State Trapping) fut découvert par Descurtins et al en 1984. Cette étude portait sur des cristaux de $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$. Préablement placés dans l'état BS à basse température (20 K), l'irradiation de ces cristaux à 530 nm permet de peupler un état excité ayant une durée de vie supérieure à 10^6 s [Descurtins]. Par la suite, cet état excité fut attribué à l'état métastable HS 5T_2 . En 1986, Hauser a démontré la réversibilité de l'effet LIESST (reverse-LIESST). En irradiant l'échantillon dans le proche infrarouge, il a observé la relaxation de l'état Haut Spin piégé vers l'état Bas Spin [Hauser1].

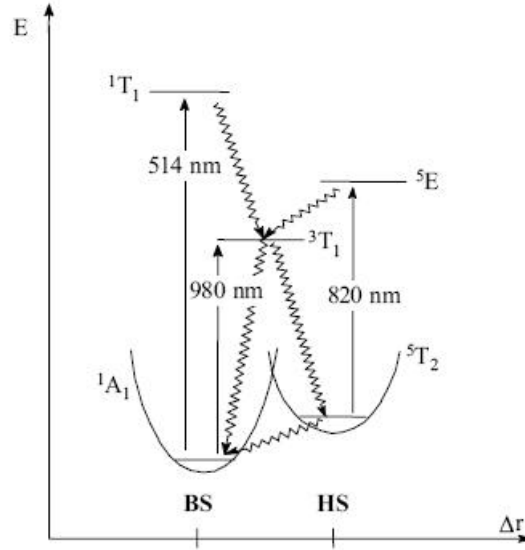


FIG. 2.17: Diagramme de Jablonski pour les effets LIESST et reverse-LIESST. Les flèches rectilignes représentent les excitations électroniques et les flèches ondulées les processus de relaxation non radiatifs

Le mécanisme proposé pour expliquer ces différents processus fait intervenir deux passages intersystèmes successifs (voir figure 2.17). Les niveaux excités 1T_1 (ou 1T_2) sont peuplés par irradiation de la bande d'absorption de l'état BS à 514 nm. Le système va alors relaxer de manière non radiative dans un état intermédiaire triplet 3T_1 (ou 3T_2) puis de cet état intermédiaire vers l'état métastable HS 5T_2 . Si la température est assez basse, le système reste piégé dans cet état puisque la barrière d'énergie potentielle nécessaire pour retourner dans l'état BS est supérieure à l'énergie thermique du système. La relaxation de l'état HS vers l'état BS peut s'opérer par deux voies différentes. Il peut s'agir d'une relaxation non radiative $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$. Sinon, on peut irradier dans la bande d'absorption de l'état HS à 820 nm ($^5T_2 \rightarrow ^5E$) qui relaxera par la suite vers l'état 1A_1 .

Les spectres d'absorption suivants ont été mesurés par Hauser sur le composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ (voir figure 2.18). Ils mettent en évidence les effets LIESST et reverse-LIESST. En effet, dans un premier temps, il a mesuré les spectres dans l'état de Haut Spin (293 K) et de Bas Spin (20 K). Le spectre dans l'état de HS présente une bande d'absorption caractéristique centrée autour de 850 nm. Dans l'état BS, il y a deux bandes d'absorption situées à 549 nm et à 379 nm. Puis, partant de l'état Bas Spin, il a irradié le composé à 514,5 nm et mesuré le spectre de l'état excité. Il a alors constaté que les spectres de l'état excité et de l'état Haut Spin étaient similaires. Enfin, il a

irradié le composé dans l'état HS à 820 nm pour passer de l'état Haut Spin à l'état Bas Spin. Lors de l'effet reverse-LIESST, la conversion n'est pas totale ($\gamma_{BS} = 0,9$). Ceci a été attribué à la faible intensité du recouvrement spectral entre les transitions $^5T_2 \rightarrow ^5E$ et les transitions $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ et $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$.

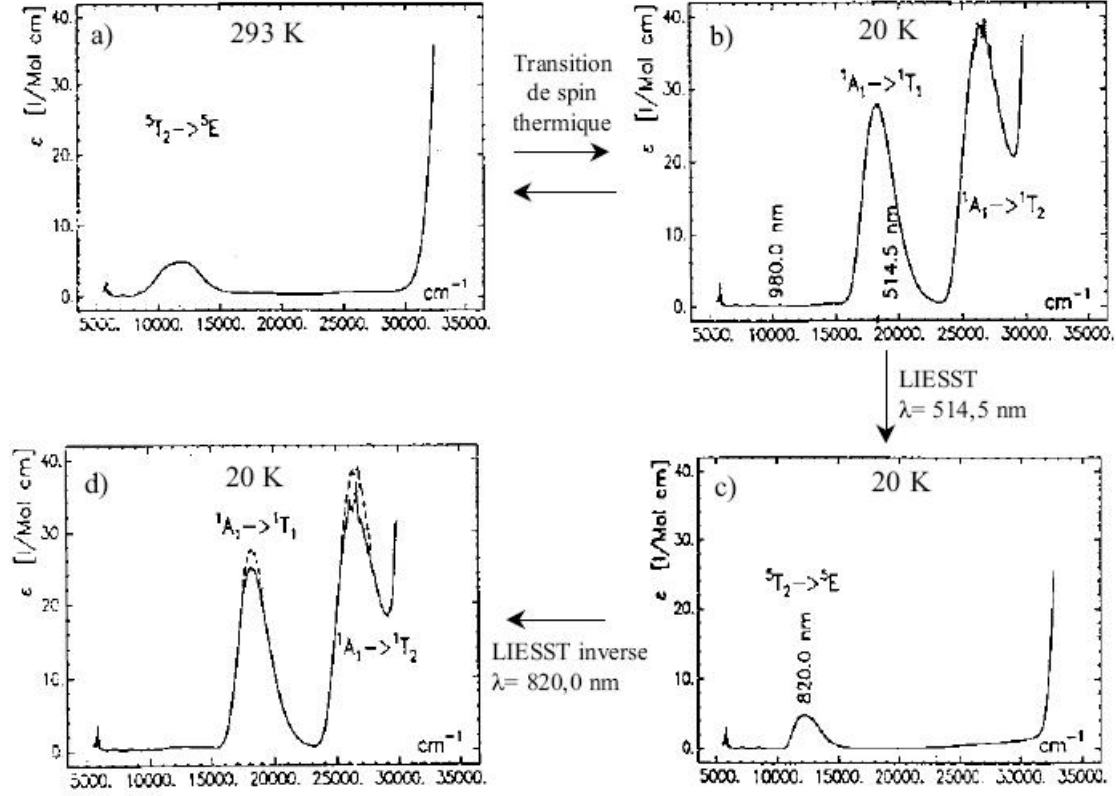


FIG. 2.18: Spectres d'absorption du $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$

Pour le composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, les rendements quantiques des passages intersystèmes ont été déterminés [Hauser2]. Pour les premières étapes des effets LIESST ($^1A_1 \rightarrow ^3T_1$) et reverse-LIESST, ils sont proches de l'unité. De plus, Hauser a estimé qu'à 20 K, le rapport d'embranchement de l'état triplet 3T_1 vers l'état fondamental 1A_1 était de 1 sur 4.

L'état excité 1T_1 a une durée de vie courte (< 1 ps) [Brady]. La relaxation de l'état HS vers l'état BS $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ est le seul processus relativement lent. Elle a été largement étudiée et notamment en fonction de la coopérativité.

2.2.3.3 Relaxation des processus photo-induits

Les comportements observés pour la relaxation de l'état HS vers l'état BS s'avèrent différents en fonction de la coopérativité des systèmes étudiés. De plus, il apparaît que la relaxation est aussi fortement influencée par la température.

Relaxation et température : La dépendance de la relaxation $HS \rightarrow BS$ avec la température a été largement étudiée, notamment par Hauser et Hendrickson. En mesurant la constante de vitesse de relaxation notée k_{HL} en fonction de la température pour divers composés (voir figure 2.19), ils ont observé une forte déviation de la loi classique d'Arrhénius à basse température [Hauser4, Hendrickson]. Ces travaux sont basés sur ceux de Buhks et al qui utilisent la théorie multiphonon non-adiabatique. Ceux-ci suggéraient que la relaxation était indépendante de la température pour $T < 50\text{ K}$ et que ce processus était activé thermiquement pour les hautes températures [Buhks].

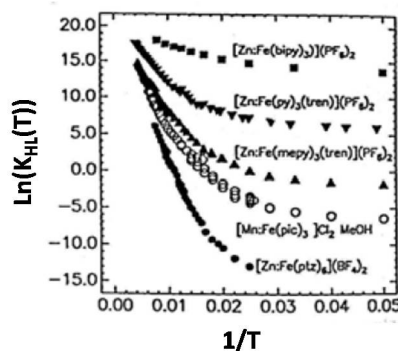


FIG. 2.19: Evolution du logarithme népérien de la constante de vitesse de relaxation en fonction de $1/T$ pour divers composé à TS

La théorie multiphonon est basée sur le couplage vibrationnel fort entre les états de spin différents. L'énergie électronique de l'état initial est transformée en énergie vibrationnelle lors du passage vers l'état final.

La figure 2.20 représente les états de spin par des puits de potentiel harmonique en fonction de la coordonnée de vibration, c'est-à-dire la distance Fe-Ligand. C'est l'approche SCC (Single Configurational Coordinate).

Les vibrations des liaisons Fe^{BS} -ligand et Fe^{HS} -ligand sont quantifiées en niveaux vibrationnels dont la population dépend de la température. La différence énergétique entre le premier niveau vibrationnel BS et le premier niveau HS est notée ΔE_{HL}^0 . La relaxation $HS \rightarrow BS$ dépend du recouvrement des fonctions d'onde dans les puits de potentiel associés aux états HS et BS.

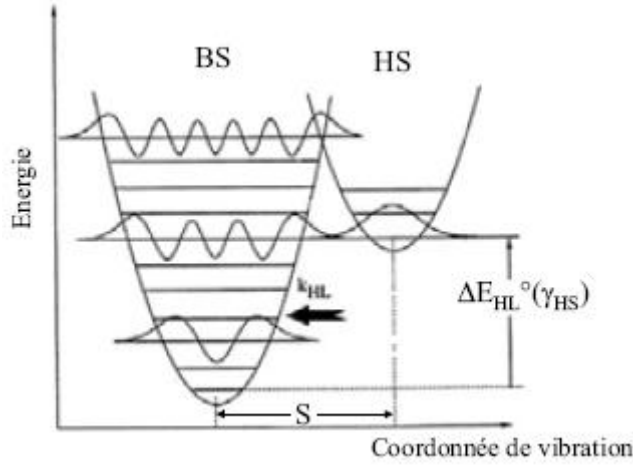


FIG. 2.20: Représentation schématique des états BS et HS en fonction de la coordonnée de vibration.

A basse température, le recouvrement des fonctions d'onde est très faible. Par conséquent, la probabilité de couplage est très petite. On parle alors de zone régie par *l'effet tunnel* et les durées de vie sont souvent longues.

A haute température, les niveaux vibrationnels supérieurs sont peuplés. Le recouvrement des fonctions d'onde est alors favorisé. On parle alors de “*région activée thermiquement*” : la constante de relaxation dépend du peuplement des niveaux vibrationnels et des couplages électroniques entre les deux états de spin.

Comme nous l'avons dit précédemment, la relaxation $HS \rightarrow BS$ dépend du recouvrement des fonctions d'onde. Plus précisément, elle dépend de deux facteurs. Le premier est le *facteur de Huang-Rhys*, S , qui mesure le déplacement horizontal entre les puits de potentiel des états BS et HS. Hauser a estimé que S devait être compris entre 40 et 50 [Hauser4]. Le second est le *facteur d'énergie réduite*, $p = \frac{\Delta E_{HL}^0}{h\nu}$ qui traduit lui, le déplacement vertical entre les plus bas niveaux vibrationnels des états BS et HS.

Les variations de p et S ont une influence directe sur la constante de vitesse de relaxation k_{HL} . En effet un accroissement de p a tendance à accélérer la relaxation c'est-à-dire à déstabiliser l'état HS. Une augmentation de S a tendance à la ralentir. Une modification de ce paramètre affecte la liaison Fe-ligand et par conséquent, le déplacement horizontal entre les puits de potentiel BS et HS.

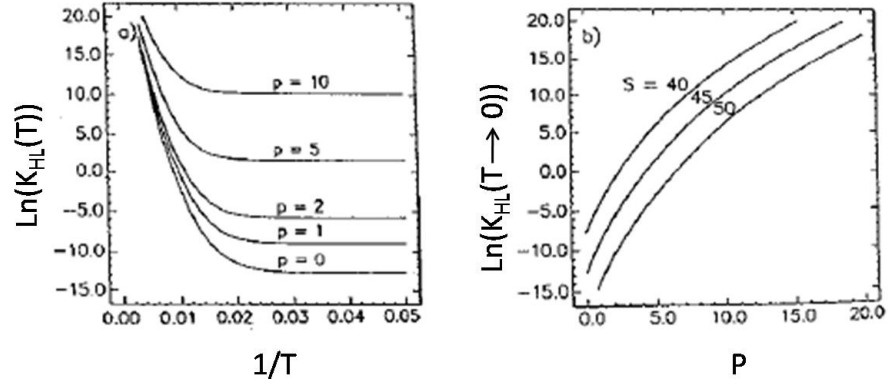


FIG. 2.21: Influence de p et S sur la relaxation $HS \rightarrow BS$

Hauser a montré expérimentalement que le facteur d'énergie réduite p était relié à la température de transition $T_{1/2}$ [Hauser5]. Ce lien a permis d'établir une loi dite "en énergie inverse" (voir figure 2.22). Cette loi permet de comparer la stabilité de l'état photo-induit pour différents composés.

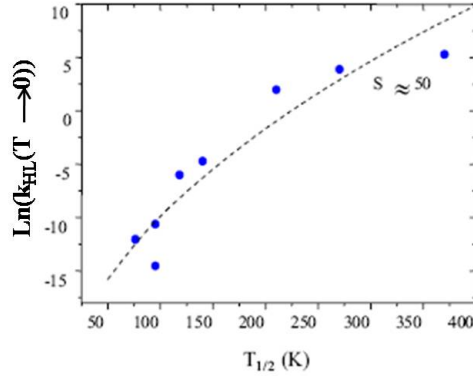


FIG. 2.22: Evolution de la constante de vitesse de relaxation en fonction de la température de transition. La courbe $S = 50$ est obtenue en supposant une dépendance linéaire entre ΔE_{HL}^0 et $T_{1/2}$ ($\beta_{HL} = 150 \text{ cm}^{-1}$ et $h\nu = 250 \text{ cm}^{-1}$).

Cas des systèmes peu coopératifs : Dans les systèmes dits peu coopératifs, les cinétiques de relaxation ont un comportement qui peut être modélisé par un déclin "*monoexponentiel*" (voir figure 2.23). Le modèle suivant est utilisé (voir équation 2.13). La constante de vitesse de relaxation est notée $k_{HL}(T)$.

Le terme E_a désigne l'énergie d'activation et k_B la constante de Boltzmann.

$$\begin{cases} \gamma_{HS} = \exp[-k_{HL}(T) t] \\ \text{avec } k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \end{cases} \quad (2.13)$$

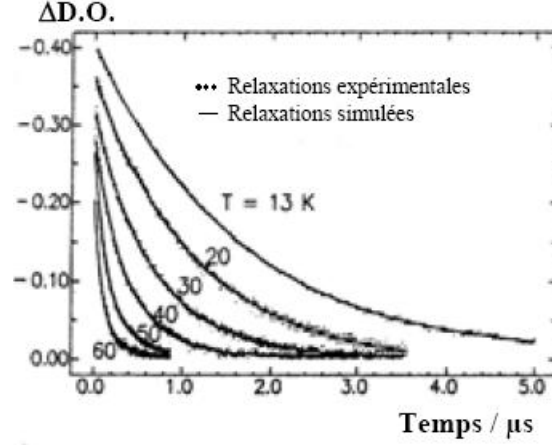


FIG. 2.23: Exemple de relaxations monoexponentielles pour des cristaux $[Zn_{0.99}Fe_{0.01}(bpy)_3](PF_6)_2$ [Hauser4].

Sur certains composés, la cinétique de relaxation peut ne pas suivre un comportement exponentiel. Néanmoins, les courbes peuvent être comparées avec des “*exponentielles étirées*”. En effet, ce type de relaxation présente deux temps caractéristiques : un premier rapide aux temps courts et un second beaucoup plus long. Cette déformation a été expliquée par la présence d’inhomogénéités locales de la sphère de coordination du Fe(II). Celles-ci entraînent une distribution des vitesses de relaxation due à une répartition des énergies d’activation [Hauser6].

Cas des systèmes coopératifs : Comme nous l’avons dit précédemment, les transitions thermo-induites sont affectées par les interactions intermoléculaires au sein du réseau cristallin. De la même manière, les transitions photo-induites subissent l’influence de la coopérativité. Dans les systèmes fortement coopératifs, les courbes de relaxation ne suivent plus des exponentielles. Ce modèle n’est plus viable. En effet, les cinétiques observées sont très lentes au début puis ont tendance à s’accélérer. On parle alors de phénomène d’*auto-accelération*.

Des études menées par Hauser sur le $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ ont permis de relier ce phénomène d'auto-accélération à des variations de pression interne au sein du cristal. Cet effet de pression conduit à une modification énergétique des puits de potentiel des états BS et HS c'est-à-dire à un déplacement vertical et horizontal (voir figure 2.24). Dans ce cas, la différence d'énergie entre les premiers niveaux des états BS et HS, $\Delta E_{HL}^0 = E_{HS}^0 - E_{BS}^0$, diminue linéairement avec la fraction en espèce Bas Spin γ_{BS} . Par conséquent, la barrière énergétique à franchir pour transiter de l'état HS vers l'état BS diminue et la cinétique de relaxation a tendance à s'accélérer.

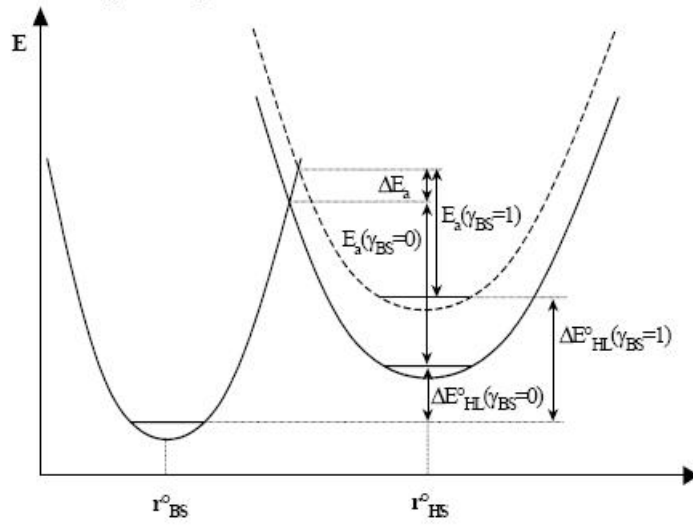


FIG. 2.24: Représentation du déplacement vertical et horizontal des puits BS et HS.

Ce phénomène d'auto-accélération peut être modélisé par un traitement sigmoïdal selon les équations 2.14. On remarque que la constante de vitesse de relaxation dépend de la fraction en espèce HS. De plus, une énergie d'activation supplémentaire intervient dans ce système d'équations via le paramètre $\alpha(T)$ qui est le facteur d'auto-accélération.

Ce type d'équations n'a pas de solution analytique et nécessite un traitement numérique.

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{d\gamma_{HS}}{dt} \right)_T = -k_{HL}(T, \gamma_{HS}) \gamma_{HS} \\ k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T) \exp[\alpha(T)(1 - \gamma_{HS})] \\ \text{avec } \alpha(T) = \frac{E_a^*}{k_B T} \text{ et } k(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \end{array} \right. \quad (2.14)$$

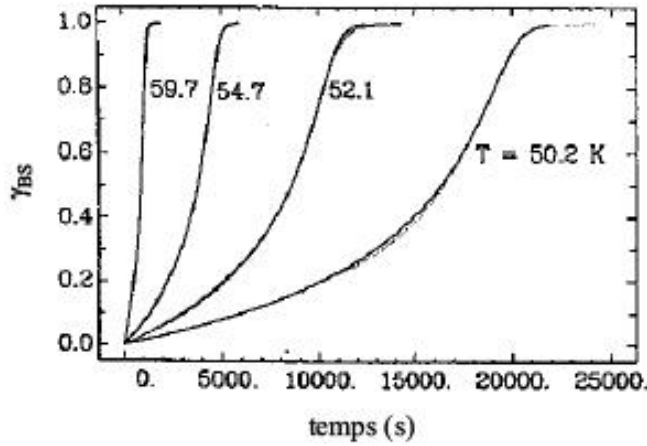


FIG. 2.25: Courbes de relaxation sigmoïdale pour le cristal de $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$

2.3 Conclusion du chapitre

A travers ce chapitre, nous avons introduit le domaine des transitions d'état de spin. Ce phénomène s'inscrit plus généralement dans le domaine des transitions de phase.

Bien qu'elle soit purement électronique, la transition d'état de spin est grandement influencée par les interactions intermoléculaires, appelées coopérativité. Différents modèles ont été introduits pour traduire cette influence, notamment l'approche macroscopique de Slicker et Drickamer. Suivant la force de la coopérativité, on peut observer cinq grands types de transition d'état de spin thermique : graduelle, incomplète, en deux étapes, abrupte, avec hystérésis.

La transition de spin peut être induite par différentes perturbations : la température (T), la pression (P), le champ magnétique (H) et une irradiation lumineuse ($h\nu$). La température reste le moyen le plus usité pour induire

la transition et sert bien souvent de référence. Néanmoins, le moyen le plus prometteur pour induire la transition est la lumière. Nous avons introduit les deux principaux effets permettant la transition de spin photo-induite : l'effet LD-LISC et l'effet LIESST. C'est ce dernier qui constitue la base des expériences décrites dans ce manuscrit. Ce processus et notamment la relaxation $HS \rightarrow BS$, a été largement étudié à basse température. Dans les systèmes coopératifs, les cinétiques observées ont un comportement sigmoïdal. Au fur et à mesure que l'on augmente la température, les cinétiques ont tendance à s'accélérer et se rapprochent d'un déclin mono-exponentiel.

Bibliographie

- [Cambi] a) Cambi L., Gagnasso A., *Atti. Accad Naz. Lincei*, 13, 809, 1931 ; b) Cambi L., Szegö L., 79, 1999
- [Ballhausen] Ballhausen C. J., Liehr A. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 538, 1939
- [Baker] Baker W.A., Bobonich H.M., *Inorg. Chem.*, 3, 1184, 1964
- [Boillot] Boillot M.-L., Chantraine S., Zarembowitch J., Lallemand J.-Y., Prunet J., *New J. Chem.*, 179, 1999
- [Brady] Brady C., McGarvey J.-J., McCusker J.-K., Toftlund H., Hendrickson D.-N., *Top. Curr. Chem.*, 1, 235, 2004
- [Buhks] Buhks E., Bixon M., Jortner J., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2918, 1980
- [Ehrenfest] Ehrenfest et al., *Proc. Acad. Sci. Amst.*, 36, 153, 1933
- [Ewald] Ewald A.H., Martin R.L., Ross I.G., White A.H., *Proc. Roy. Soc. A.*, 280, 235, 1964
- [Descurtins] a) Descurtins S., Gütlich P., Khöhler C.P., Spiering H., Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 105, 1984 ; b) Descurtins S., Gütlich P., Khöhler C.P., Spiering H., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 430, 1985 ; c) Descurtins S., Gütlich P., Hasselbach K.M., Hauser A., Spiering H., *Inorg. Chem.*, 24, 2174, 1985
- [Glijer] Glijer D., Thèse Ecole Polytechnique, 2006
- [Griffith] Griffith J.S., *Proc. Roy. Soc.*, A 23, 23, 1956
- [Gütlich] a) Gütlich P., *Structure and Bonding (Berlin)*, 44, 83, 1981 ; b) Lindoy L.F., Livingstone S.E., *Coord. Chem. Rev.*, 2, 173, 1967
- [Hauser1] Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 124, 543, 1986
- [Hauser2] Hauser A., *J. Chem. Phys.*, 94, 2741, 1991
- [Hauser3] Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 192, 65, 1992

- [Hauser4] a) Hauser A., Gütlich P., Spiering H., *Inorg. Chem.*, 25, 4245, 1986 ; b) Hauser A., Vef A., Adler P., *J. Chem. Phys.*, 95, 8710, 1991 ; c) Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 192, 65, 1992 ; d) Jeftic J., Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 248, 458, 1996 ; e) Hauser A., *Comments Inorg. Chem.*, 17, 17, 1995 ; f) Jeftic J., Romstedt H., Hauser A., *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 1743, 1996 ; g) Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 173, 507, 1990
- [Hauser5] Hauser A., *Coord. Chem. Rev.*, 111, 275, 1991
- [Hauser6] Hauser A., Adler J., Gütlich P., *Chem. Phys. Lett.*, 152, 468, 1988
- [Hendrickson] Hendrickson D.N., Xie C.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 6981, 1987
- [Jeftic] a) Jeftic J., Hinek R., Cappelli S.C., Hauser A., *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997 ; b) Jeftic J., Hauser A., *Inorg. Chem.*, 36, 1997
- [Kahn] Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH : New York, 53, 1993
- [König] König E., Ritter G., Kulshreshtha S.K., *Chem. Rev.*, 85, 219, 1985
- [Landau] Landau L.D. and Lifshitz. E.M., *Statistical Physics.*, Pergamon Press, 1958
- [McGarvey] McGarvey J.J., Lawthers I., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 906, 1982
- [Purcell] Purcell K.L., Edwards M.P., *Inorg. Chem.*, 23, 2620, 1984
- [Reger] Reger D.L., Little C.A., Rheingold A.L., Lam M., Lioble-Sands L.M., Rhagitan B., Concolino T.L., Mohan A., Long G.J., Brioris V., Grandjean F., *Inorg. Chem.*, 40, 1508, 2001
- [Roux] Roux C., Zarembowitch J., Gallois B., Granier T., Claude R., *Inorg. Chem.*, 33, 2273, 1994
- [Schläfer] Schläfer H.L., Gliemann G., *Basic principles of ligand field theory*, Wiley-Interscience, 1969
- [Sim] a) Sim P.G., Sinn E., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 241, 1981 ; b) Kaustov L., Tal M.E., Shames A.I., Gross Z., *Inorg. Chem.*, 36, 3503, 1997
- [Slichter] Slichter C.P., Drickamer H.G., *J. Chem. Phys.*, 56, 2142, 1972
- [Sorai] a) Sorai M., Seki S., *J. Phys. Soc. Japan*, 33, 572, 1972 ; b) Sorai M., Seki S., *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 555, 1974

- [Stoufer] Stoufer R.C., Bush D.H., Hardley W.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3732, 1961
- [Stouter] a) Stouter R.C., Smith D.W., Cleavenger E.A., Norris T.E., *Inorg. Chem.*, 5, 1196, 1966 ; b) Zarembowitch J., Kahn O., *Inorg. Chem.*, 23, 589, 1984
- [Wajnflasz] Wajnflasz J. , *J. Phys. Stat. Solidi.*, 40, 537, 1970.
- [Zarembowitch] Zarembowitch J., Roux C., *Brevet Francais 9205928*, 1992

Chapitre 3

Etude de la cinétique photo-induite d'un complexe du Fe(II) : $[Fe (PM - BiA)_2 (NCS)_2]$

Le phénomène de transition d'état de spin offre des perspectives d'applications très intéressantes, notamment dans le domaine du stockage de l'information par voie moléculaire. En effet, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les composés à transition d'état de spin peuvent être commutés par différents moyens tels que la température, la pression, le champ magnétique mais aussi la lumière. Descurtins et al ont montré la possibilité de piéger ce type de composé dans un état métastable Haut Spin par irradiation lumineuse (effet LIESST). Par la suite, la réversibilité du processus a été observée par Hauser. Néanmoins, cet effet a été observé à basse température.

Pour pouvoir utiliser les composés à transition d'état de spin, il apparaît important de pouvoir étudier les cinétiques de relaxation et d'obtenir l'effet LIESST à plus haute température. Sur ce dernier point, nous verrons l'importance d'une boucle d'hystérésis thermique. Dans ce chapitre, nous allons expliciter les expériences qui ont été développées au sein du laboratoire pour mener ces études. Dans un premier temps, nous allons donner les caractéristiques du composé utilisé lors des expériences : le $[Fe (PM - BiA)_2 (NCS)_2]$.

3.1 Caractéristiques du composé

Les études sur les composés à transition d'état de spin au sein du laboratoire sont le fruit d'une collaboration avec l'ICMCB, qui a une grande expérience dans la synthèse et la caractérisation magnétique de ce type de composé. Ils ont notamment beaucoup travaillé sur l'obtention de composés fortement co-

opératifs. L'un de ces composés est le $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$. C'est sur ce composé que les résultats importants exposés dans ce chapitre ont été obtenus. Nous allons, dans un premier temps, expliciter les caractéristiques de ce composé.

3.1.1 Données structurales

Dans le but de synthétiser des composés présentant une forte coopérativité, la famille des complexes mononucléaires du Fer(II) de formule générale $[Fe(PM - L)_2(NCS)_2]$ a été étudiée. Divers ligands ont été sélectionnés pour leur forte délocalisation d'électrons π afin de favoriser les interactions intermoléculaires. Ainsi le $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ (cis-bis(thiocyanato)-bis[(N-2'-pyridylmethylene)-4-(aminobiphenyl)]fer(II)) a été synthétisé (voir figure 3.1).

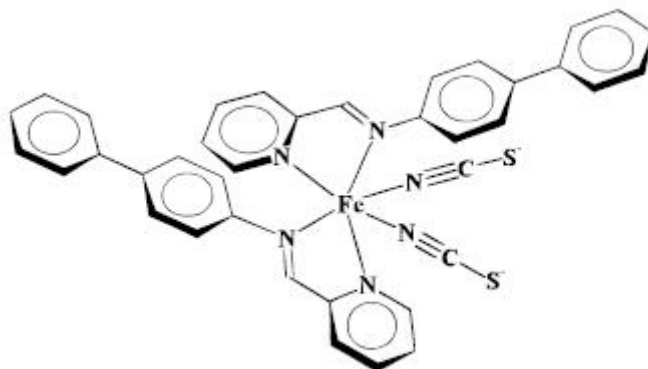


FIG. 3.1: Représentation schématique du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$

Ce composé existe sous deux formes distinctes qui ne présentent pas les mêmes caractéristiques de transition d'état de spin. Il ne cristallise pas dans le même groupe d'espace. En effet la forme I de ce complexe adopte le groupe orthorhombique $Pccn$ alors que la forme II cristallise dans le groupe monoclinique $P2_1/c$. La figure 3.2 représente la maille cristalline sous ces deux formes.

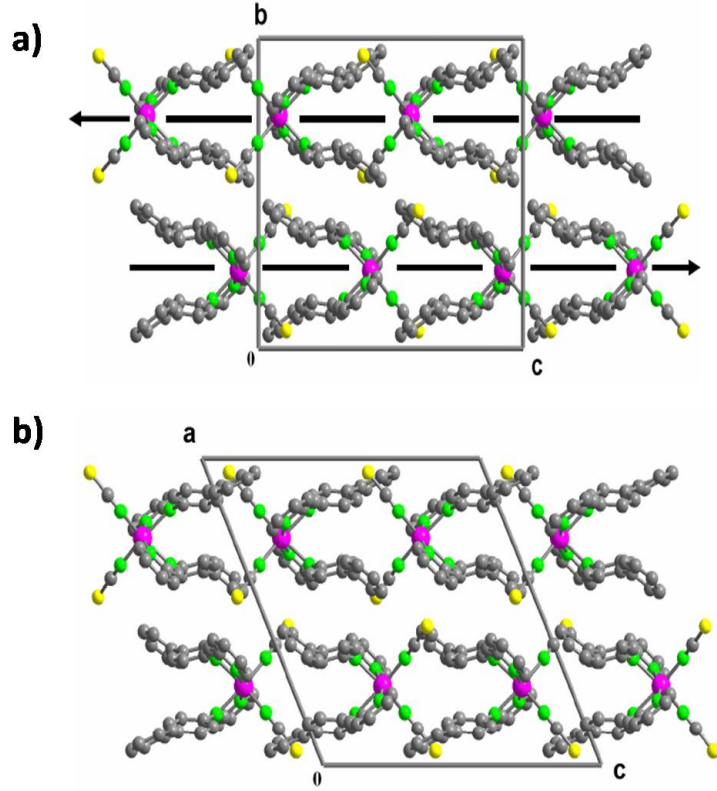


FIG. 3.2: Représentation de la maille du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ dans a) la forme I (Pccn) b) la forme II ($P2_1/c$).

Ces deux structures apparaissent très similaires. La cohésion du réseau est assurée par les interactions π . En effet, dans ce type de composé, l'arrangement moléculaire dépend principalement de deux types d'interactions : les interactions $\pi - \pi$ entre cycles aromatiques de molécules voisines et les interactions Hydrogène avec les atomes de Soufre des branches NCS. Le réseau des interactions π est très semblable entre la phase monoclinique et la phase orthorombique. Par contre, les interactions de type hydrogène, notamment les liaisons soufre-carbone présentent, elles, des différences. On peut noter, par ailleurs, que les deux phases se distinguent par l'arrangement des atomes de Fer. Pour des raisons de symétrie, ceux-ci sont alignés dans la phase I orthorombique alors qu'ils sont en zigzag dans la phase II monoclinique.

3.1.2 Données spectroscopiques

Dans la perspective des expériences d'optique, la connaissance des bandes d'absorption et de leur évolution au cours de la transition est très importante.

En effet, l'absorption des molécules a une influence directe sur les propriétés optiques du matériau, notamment sur sa constante diélectrique. La figure 3.3 présente les spectres d'absorption du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ dans un film d'acétate de cellulose et en solution de butyronitrile.

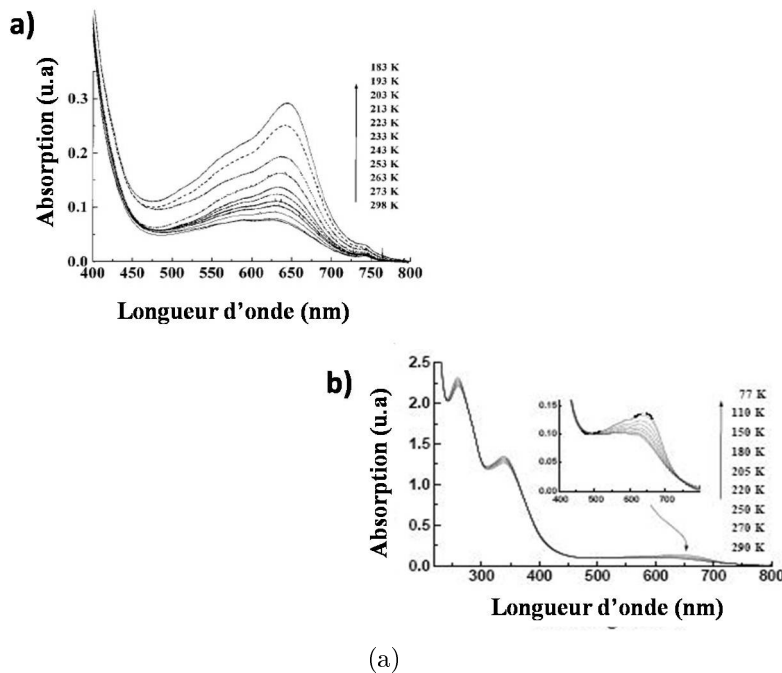


FIG. 3.3: Spectres UV-Visible du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$: a) dans le butyronitrile b) dans un film d'acétate de cellulose.

Ces spectres montrent trois bandes d'absorption principales situées respectivement à 286 nm, 337 nm et 585 nm. Ces spectres sont typiques des composés à transition d'état de spin à base de Fer (II) pour lesquels le centre métallique est lié à un anneau aromatique.

La bande située à 337 nm peut être reliée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des ligands (PM-BiA). Celle à 585 nm peut, quant à elle, être attribuée à une transition du métal vers le ligand, notée MLCT (Metal to Ligand Charge Transfert), associée à l'état BS. Remarquons que cette bande disparaît lors de la transition $BS \rightarrow HS$. Ainsi, le changement d'indice associé à la transition MLCT est très utile pour pouvoir suivre les transitions thermo-induite et photo-induite. Cette bande est aussi très large et intense. Par conséquent, elle a tendance à masquer les transitions électroniques d-d du Fer dans l'état de Bas Spin qui se situent vers 530 nm. Dans l'état Haut Spin, la bande d-d du Fer se situe vers 830 nm.

Nous pouvons aussi faire une dernière remarque sur l'aspect visuel du composé lors de la transition. Certains composés à transition d'état de spin peuvent présenter un fort changement de couleur comme les composés avec des ligands triazoles. Ici, le composé est vert foncé dans l'état de BS et devient légèrement plus clair en état de HS.

3.1.3 Transition thermo-induite du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$

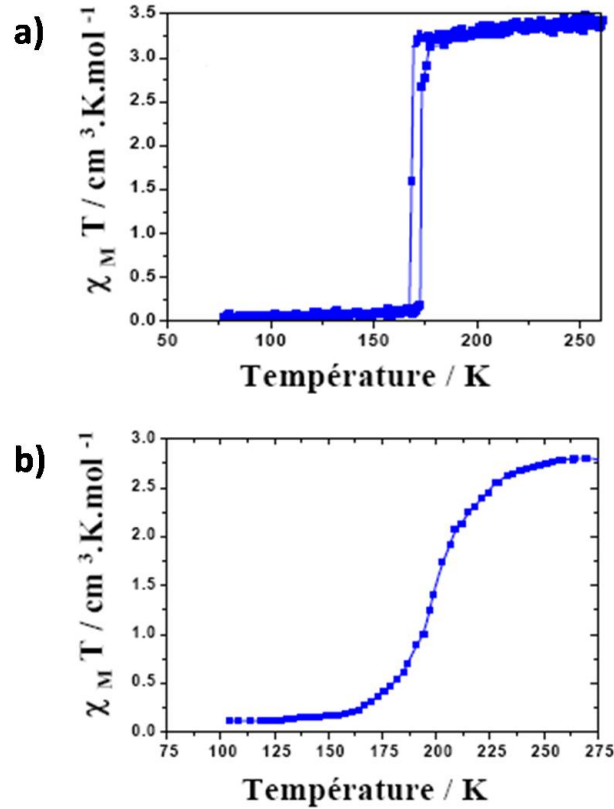


FIG. 3.4: Produit $\chi_M T$ en fonction de la température : a) forme I b) forme II.

Comme nous l'avons dit plus haut, ce composé peut être synthétisé sous deux formes distinctes. Le suivi de la transition en fonction de la température montre des comportements très différents. La forme I présente une transition très abrupte autour de 170 K avec la présence d'une boucle d'hystérésis thermique d'environ 5 K. La forme II présente, elle, une transition graduelle sans hystérésis autour de 200 K. La forme I orthorombique est beaucoup plus coopérative que la forme II monoclinique. La figure 3.4 montre l'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température.

Les spectres Mössbauer de la forme I pour différentes températures sont présentés sur la figure 3.5. On peut suivre la transition pendant le chauffage puis lors du refroidissement. Ces spectres permettent de vérifier que la transition d'état de spin est complète. A 140 K, on constate la présence d'un doublet caractéristique de l'état BS du Fe(II). Le spectre à 200 K montre lui le doublet de l'état HS.

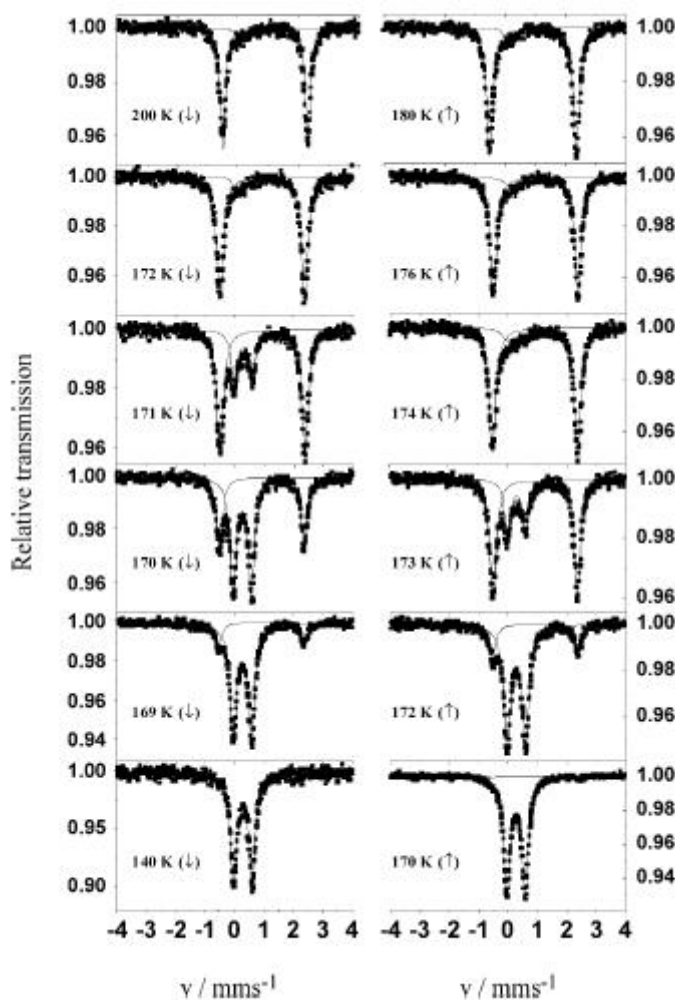


FIG. 3.5: Spectres Mössbauer de la forme I du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ pour différentes températures.

Les expériences de transitions photo-induites qui vont être décrites plus tard dans ce chapitre ont été réalisées avec la forme I. C'est la forme pour laquelle la coopérativité est la plus grande (transition abrupte avec hystérésis). En effet, sur ce composé, on peut observer le phénomène d'auto-accélération.

Suivant la température, la cinétique de relaxation $HS \rightarrow BS$ peut avoir soit un comportement monoexponentiel, soit un comportement de type sigmoïdal.

3.2 Cinétique de la transition photo-induite : effet de la température

La cinétique de relaxation de la transition d'état de spin photo-induite a été largement étudiée. Suivant la force des interactions intramoléculaires, elle peut suivre un déclin de type monoexponentiel, voire exponentiel étiré, ou présenter un comportement de type sigmoïdal. Dans ce dernier cas, Hauser a introduit un modèle empirique tenant compte du phénomène d'auto-accélération [Hauser2]. Néanmoins, ces études ont été réalisées à basse température. Les expériences décrites ici se proposent d'étudier la relaxation $HS \rightarrow BS$ sur une plus grande plage de température, de 10 K à 160 K. Elles se situent en dehors de la boucle d'hystérésis.

3.2.1 Dispositif expérimental

Suivant la température, les dispositifs expérimentaux utilisés ne sont pas les mêmes. Entre 10 K et 78 K, les cinétiques de relaxation sont déduites des mesures de photomagnétisme. Entre 80 K et 160 K, les cinétiques ont été observées en mesurant la variation de la réflectivité diffuse.

Entre 10 K et 78 K : Sur cette gamme de température, les mesures ont été réalisées par l'équipe de l'ICMCB avec laquelle nous collaborons. Les cinétiques de relaxation sont enregistrées en utilisant un magnétomètre SQUID couplé à une diode Laser continue émettant à 830 nm via une fibre optique. Dans ce type d'expérience, le composé est refroidi jusqu'à une température de 10 K puis il est irradié. Tout en maintenant l'irradiation, la température est amenée jusqu'à la température d'étude voulue. Lorsque la température est stabilisée, l'irradiation est coupée et la cinétique de relaxation $HS \rightarrow BS$ est enregistrée. C'est l'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction du temps qui est mesurée. La fraction en espèce Haut Spin est déduite de cette mesure en utilisant l'équation 3.1 :

$$\gamma_{HS}(t) = \frac{\chi_M T(t)}{(\chi_M T)_{HS}} \quad (3.1)$$

$(\chi_M T)_{HS}$ représente la valeur du produit $\chi_M T$ lorsque 100 % des molécules sont dans l'état de Haut Spin. Comme nous le verrons par la suite, lorsque la

température augmente, les cinétiques deviennent de plus en plus rapides. Au-dessus de 80 K, elles deviennent trop rapides pour utiliser ce type de montage. La résolution temporelle du magnétomètre SQUID n'est plus suffisante.

Entre 80 K et 160 K : Un montage pompe-sonde résolu en temps permettant de mesurer la variation de réflectivité diffuse a été monté au laboratoire pour mesurer les cinétiques de relaxation pour des températures entre 80 K et 160 K.

Le principe de ce montage consiste à venir sonder les modifications des propriétés d'un composé solide ou liquide préalablement excité par un faisceau pompe. La figure 3.6 montre le montage expérimental développé au laboratoire.

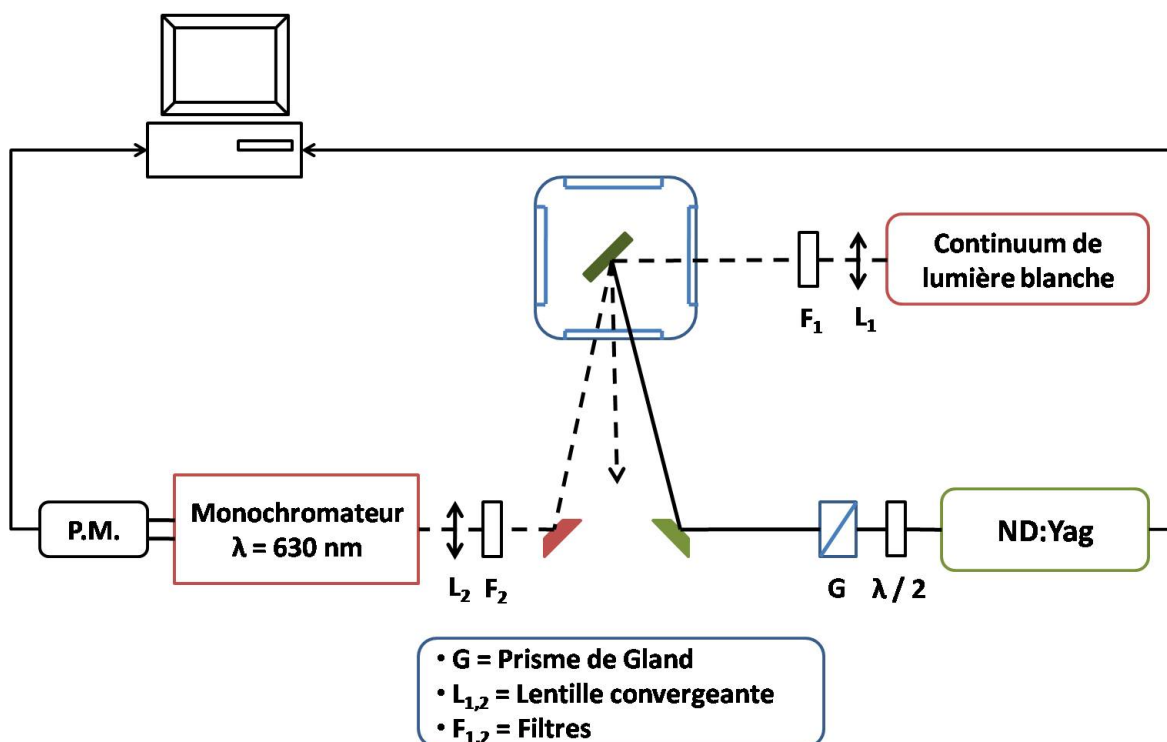


FIG. 3.6: Montage pompe-sonde permettant d'induire et de mesurer la transition d'état de spin

Dans ce montage, la pompe est un Laser Minilite (Nd :Yag nanoseconde Q-switché, doublé en fréquence) de chez *Continuum*. Il délivre des impulsions de 5 ns à 532 nm avec une fréquence de répétition de 10 Hz. La puissance moyenne est de 10 mJ. La sonde est un continuum de lumière blanche délivré par une lampe halogène. Cette lumière est incohérente et peu intense. Par

conséquent, elle ne peut pas induire de transition. L'échantillon est placé dans un cryostat *Oxford Instruments* dans un porte-échantillon où il est pris en sandwich entre deux lames de verre. Il se présente sous la forme d'une poudre de microcristaux.

Dans un premier temps, l'échantillon est excité par une impulsion pompe. Les propriétés optiques de l'échantillon sont alors modifiées. L'intensité de la lumière sonde réfléchie est ainsi modulée. La réflexion diffuse est alors imagée à l'entrée d'un spectromètre réglé à $\lambda = 630\text{ nm}$ et ayant une résolution d'environ 2 nm. A cette longueur d'onde, la lumière transmise à travers le monochromateur est collectée par un photomultiplicateur qui est relié à une résistance de 1 M Ω . C'est la variation de tension aux bornes de cette résistance qui est enregistrée en fonction de la température de l'échantillon.

Nous devons faire ici quelques remarques importantes par rapport à la technique pompe-sonde mais aussi par rapport au déroulement de l'expérience.

En ce qui concerne l'expérience pompe-sonde, la zone de l'échantillon excitée doit être plus grande que la zone sondée. L'impulsion excitatrice a un profil transverse gaussien. L'intensité sur l'échantillon n'est pas spatialement homogène. En utilisant une sonde de petite taille, on ne sonde que les molécules ayant "vu" une intensité quasiment constante. Ainsi, on s'affranchit du profil transverse. Cela garantit que le signal mesuré n'est dû qu'aux molécules excitées. De plus, le phénomène étudié doit être plus court que le taux de répétition de la pompe. Dans notre cas, l'échantillon qui a transité doit avoir relaxé avant qu'une autre impulsion pompe ne vienne l'exciter afin d'éviter des effets cumulatifs.

En ce qui concerne le déroulement de l'expérience, on peut noter la présence d'un filtre à l'entrée du spectrophotomètre. C'est un filtre Notch à $\lambda = 532\text{ nm}$. Il permet de couper les fuites du Laser. Le monochromateur devrait suffire à couper la lumière Laser. Pourtant, elle est tellement intense qu'une légère fuite détectée par le photomultiplicateur vient perturber le signal enregistré.

Notre dernière remarque porte sur la calibration de l'expérience. Avant d'étudier les cinétiques, il faut connaître la puissance laser minimale pour laquelle nous faisons transiter 100 % des molécules. Pour ce faire, la transition thermique sert de référence. La tension aux bornes de la résistance reliée au photomultiplicateur est mesurée, en l'absence de la pompe, lorsque l'échantillon est dans l'état de Bas Spin et de Haut Spin. La différence de tension correspond à 100 % de transfert. L'échantillon est placé dans l'état de Bas Spin. Puis, on fait varier l'intensité laser jusqu'à obtenir 100 % de transfert. Le taux de transfert augmente en fonction de l'intensité laser. Dans l'échantillon de $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$, il faut au minimum 1 mJ pour faire transiter la totalité des molécules sondées. Le seuil de dommage de l'échantillon est atteint

pour une puissance laser moyenne de 9 mJ.

3.2.2 Relaxation $HS \rightarrow BS$ en fonction de la température

3.2.2.1 Résultats

La figure 3.7 représente les cinétiques de relaxation pour des températures entre 50 K et 80 K. On se situe dans la région thermiquement activée. Ces mesures ont été réalisées avec un magnétomètre SQUID.

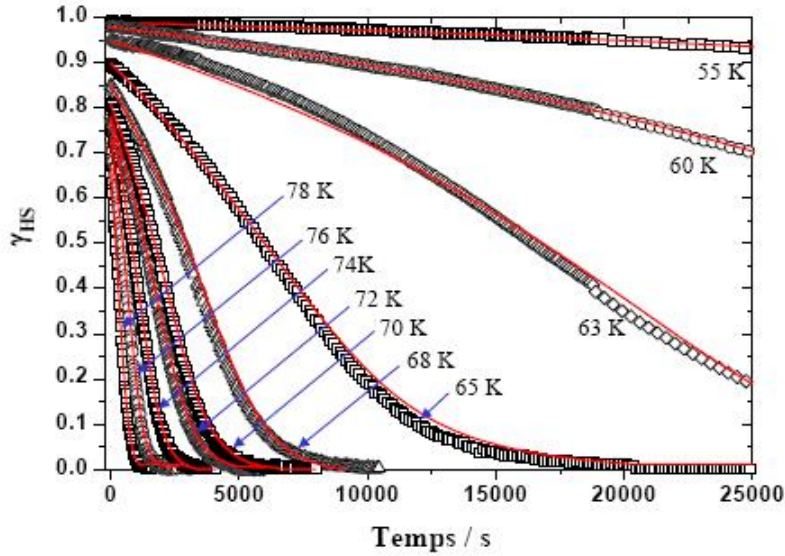


FIG. 3.7: Relaxation $HS \rightarrow BS$ de la transition photo-induite du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ entre 50 K et 80 K.

Suivant la température initiale, les cinétiques suivent, comme attendu, un comportement exponentiel ou sigmoïdal. Ce caractère plus ou moins non-linéaire de la cinétique est dû à une modification de l'énergie d'activation. Nous avons vu dans le chapitre 1 que cette modification est engendrée par une variation de la pression interne du réseau cristallin, due au changement de la liaison Fe-Ligand lors de la transition. Ces cinétiques peuvent être modélisées grâce au modèle empirique introduit par Hauser, dont nous rappelons ici les équations :

$$\begin{cases} \left(\frac{d\gamma_{HS}}{dt}\right)_T = -k_{HL}(T, \gamma_{HS}) \gamma_{HS} \\ k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T) \exp[\alpha(T)(1 - \gamma_{HS})] \end{cases} \quad (3.2)$$

Dans ces équations, la constante de vitesse de relaxation k_{HL} dépend de

la température T , de la fraction en espèce Haut Spin γ_{HS} et de la constante d'auto-accélération $\alpha(T)$.

En-dessous de 50 K, les cinétiques sont extrêmement lentes. A 50 K, après 10 h, seulement 6 % des molécules ont relaxé dans l'état de Bas Spin. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'enregistrer une cinétique complète et, par conséquent, de mesurer la vitesse de relaxation. Néanmoins, pour ce composé, on peut estimer la valeur limite de cette constante $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ en considérant la cinétique mesurable la plus proche c'est-à-dire pour $T = 63$ K. Par conséquent, $k_{HL}(T \rightarrow 0) < 1,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

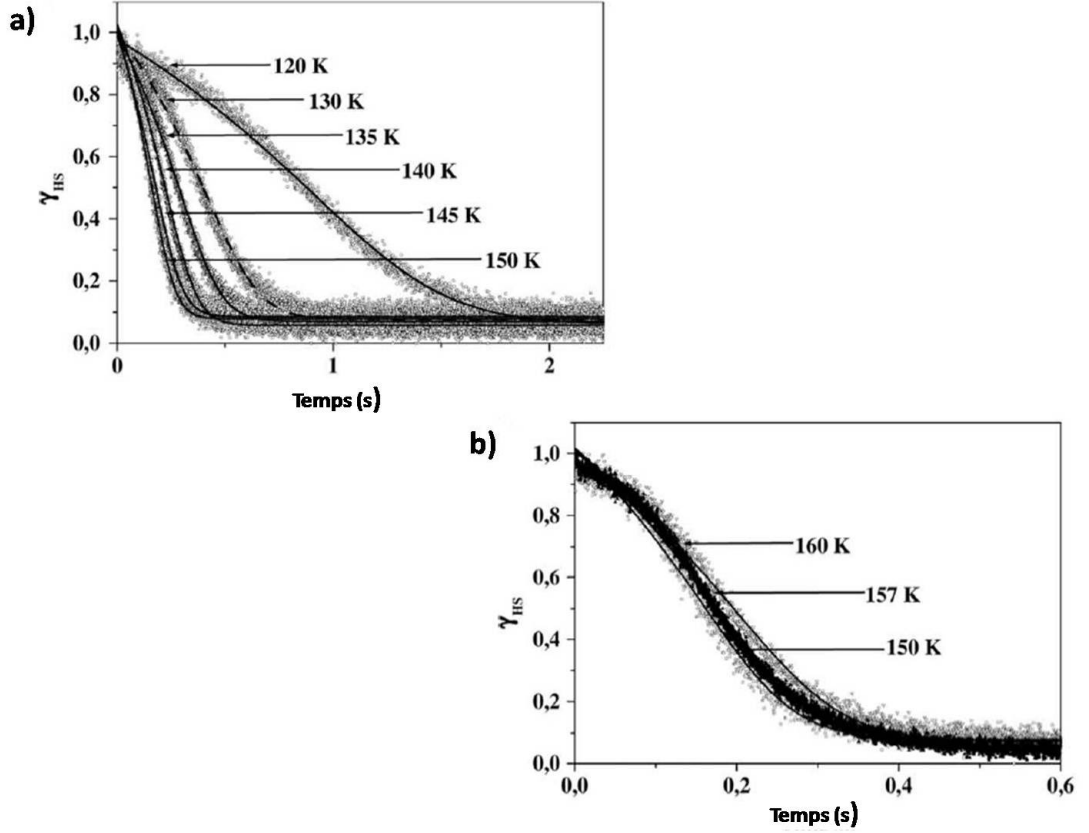


FIG. 3.8: Relaxation $HS \rightarrow BS$ de la transition photo-induite du $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ a) entre 80 et 150 K b) entre 150 et 160 K.

Les figures 3.8 a et 3.8 b représentent les cinétiques de relaxation pour des températures comprises entre 80 K et 160 K. Ces mesures ont été faites avec le montage pompe-sonde du laboratoire.

Le système d'équations permet de modéliser ces courbes correctement. Du-

rant l'expérience, c'est la variation de réflectivité $\Delta R(t)$ induite par le laser en fonction du temps qui est mesurée. L'intensité du changement de réflectivité dû à la transition d'état de spin est très importante. Ainsi, le signal mesuré est assez important. La fraction en espèce Haut Spin est déduite de ces mesures en les normalisant par la variation de réflectivité thermique ΔR_{th} suivant l'équation :

$$\gamma_{HS} = \frac{\Delta R(t)}{\Delta R_{th}} \quad (3.3)$$

A première vue, les courbes obtenues confirment le comportement observé lors de mesures SQUID entre 50 K et 80 K. La vitesse de relaxation a tendance à augmenter au fur et à mesure que la température augmente. Pourtant, on constate un ralentissement à l'approche de l'hystérésis thermique. Ce comportement est en bon accord avec le modèle introduit par Shteto et coll [Shteto].

Des études ont aussi été menées dans la boucle d'hystérésis thermique. Les résultats seront décrits et discutés plus tard. Néanmoins, nous présentons ici quelques courbes au pied de la boucle d'hystérésis et à l'intérieur (voir figure 3.9) afin de discuter de points importants concernant la vitesse de relaxation et l'effet de la coopérativité.

Ces courbes montrent que dans la boucle, le composé transite dans l'état de Haut Spin avant de relaxer dans un état mixte BS/HS. Cet état n'est pas un état Haut Spin ni l'état initial Bas Spin. Du point de vue de la relaxation, on peut remarquer que le temps pour atteindre un état d'équilibre augmente. Par conséquent, la cinétique de relaxation a tendance à ralentir. De plus, ces courbes ont un comportement de plus en plus exponentiel. L'effet de la coopérativité est de moins en moins prononcé.

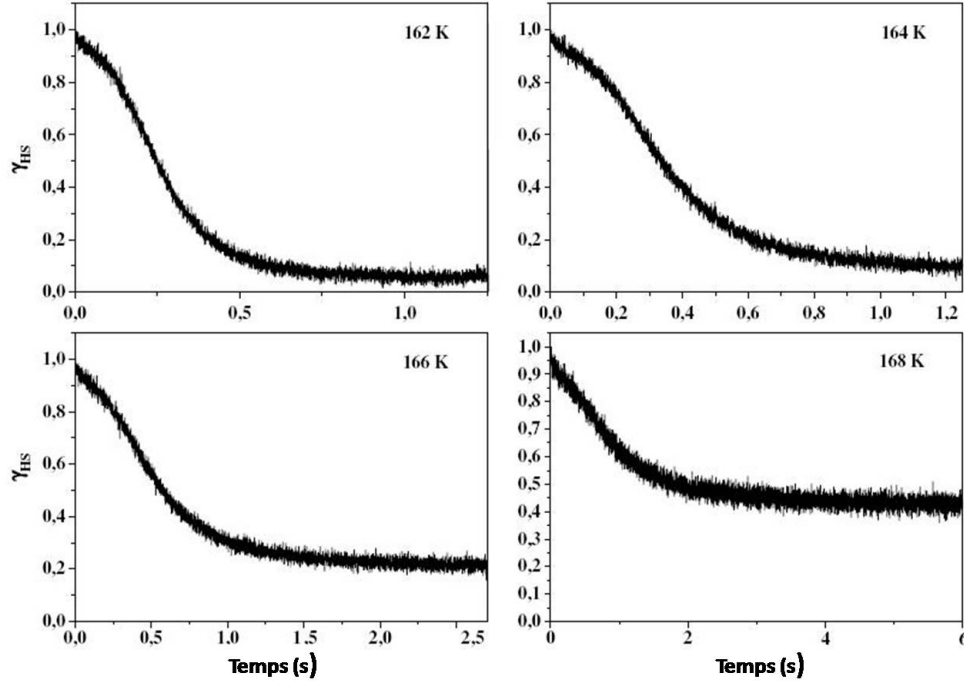


FIG. 3.9: Evolution de $\gamma_{HS}(t)$ au pied et au début de la boucle d'hystérésis thermique.

3.2.2.2 Evolution de la constante de vitesse de relaxation k_{HL}

Dans la perspective d'utiliser ce type de composé pour stocker des données, la relaxation $HS \rightarrow BS$ traduit le temps nécessaire pour que les données soient effacées. Pour des températures en-dessous de 50 K, il faut 14 h pour que la moitié des molécules aient relaxé dans l'état de Bas Spin. Comme nous l'avons dit plus haut, une valeur limite de la vitesse a pu être estimée, $k_{HL}(T \rightarrow 0) < 1,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est la borne haute de la constante de vitesse de relaxation dans la région où la relaxation est régie par l'effet tunnel. Dans cette région, k_{HL} est indépendante de la température. Le modèle introduit par Buhks et al permet d'estimer une borne basse. Pour le $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$, cette valeur est de $k_{HL}(T \rightarrow 0) = 5,8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Elle correspond à une relaxation durant environ 20 jours. Bien que ce soit une durée importante, elle n'est pas comparable aux constantes de temps requises pour le stockage de données qui sont de plusieurs années. Ces mesures sont valables dans la région à effet tunnel et donc à basse température. Ceci est une première limite pour les applications potentielles. Les constantes de vitesse de relaxation en sont une autre. Une solution à ce problème serait, comme nous le verrons plus tard, de travailler au sein de la boucle d'hystérésis thermique.

Les résultats présentés plus haut montrent les cinétiques de relaxation dans la région thermiquement activée. La figure 3.10 représente l'évolution de la constante de vitesse de relaxation en fonction de la température.

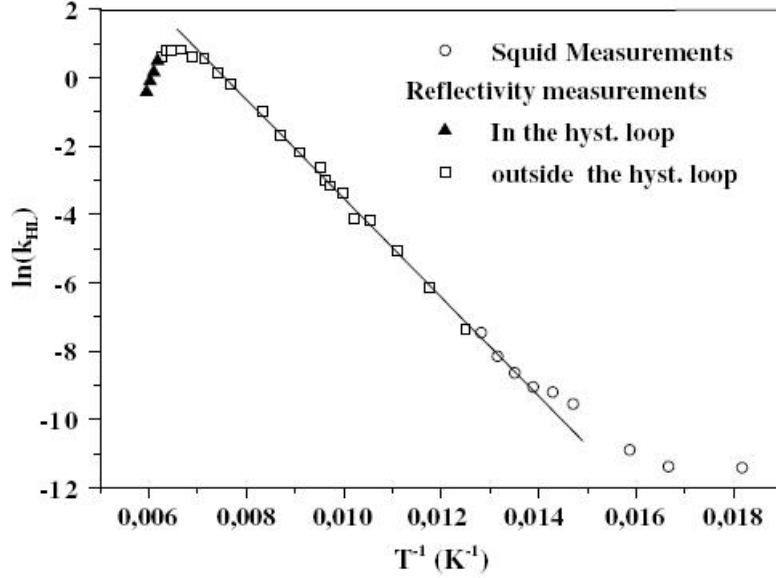


FIG. 3.10: Evolution de $\ln(k_{HL}(T))$ en fonction de $1/T$ pour T entre 55 - 168 K

Les paramètres déduits de cette courbe ont été obtenus en utilisant les équations d'Hauser (voir équation 3.2). Le facteur préexponentiel k_{∞} et l'énergie d'activation E_a sont les paramètres importants pour une courbe de relaxation. En effet, ils permettent d'exprimer la constante de vitesse de relaxation en fonction de la température suivant l'équation :

$$k_{HL}(T) = k_{\infty} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

Les valeurs déduites des courbes sont $k_{\infty} = 5,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $E_a = 968 \text{ cm}^{-1}$. Elles sont en bon accord avec des données publiées précédemment [Letard2]. Les mesures faites par les deux techniques décrites ici sont en bon accord. On constate que la vitesse de relaxation augmente lorsque la température augmente. Les cinétiques ont tendance à s'accélérer. Ce comportement change à l'approche de l'hystérésis thermique. Les cinétiques ont alors tendance à ralentir. Des études sur l'évolution de la vitesse de relaxation ont déjà été menées par Shteto et al [Shteto]. Cet auteur mettait en avant l'influence de la température. En effet, elle intervient comme une force permettant à l'équilibre des phases de s'établir. De plus, l'agitation thermique permet aux molécules

de passer plus facilement la barrière énergétique séparant l'état de Haut Spin et l'état de Bas Spin.

3.2.2.3 Le facteur d'auto-accélération $\alpha(T)$

Le facteur d'auto-accélération traduit le caractère coopératif d'un système. Il s'exprime en fonction d'une énergie d'activation complémentaire E_a^* dans la région thermiquement activée.

$$\alpha(T) = \frac{E_a^*}{k_B T} \quad (3.5)$$

Ce facteur d'auto-accélération atteint une valeur limite $\alpha(T \rightarrow 0)$ dans la région régie par l'effet tunnel [Hauser3]. La figure 3.11 représente les différentes valeurs de ce facteur pour des températures comprises entre 50 K et 170 K.

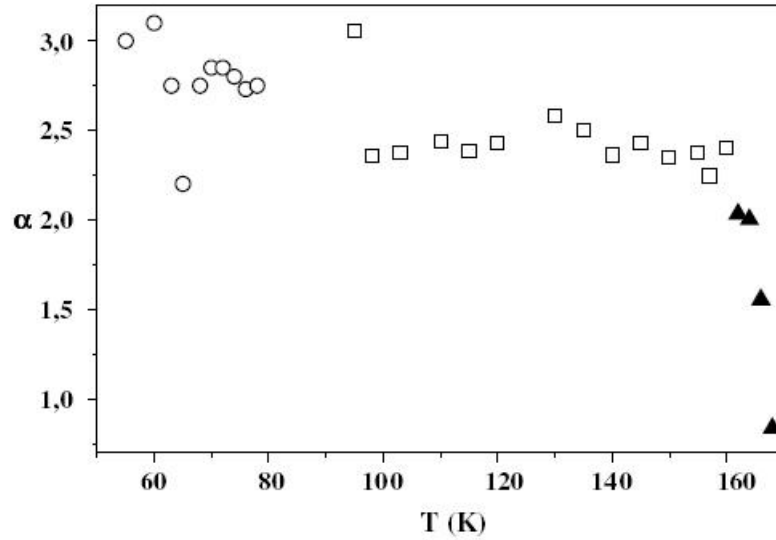


FIG. 3.11: Evolution du facteur d'auto-accélération $\alpha(T)$ en fonction de la température

En-dessous de 55 K, la relaxation est régie par l'effet tunnel. La valeur mesurée à cette température est d'environ 3. On peut considérer que cette valeur correspond à la valeur limite de la région à effet tunnel. Le facteur d'auto-accélération conserve cette valeur jusqu'à $T = 100$ K. Au-dessus de cette température, la valeur de ce facteur reste constante aux alentours de 2,4. Par la suite, on constate une chute drastique de la valeur de $\alpha(T)$ de 2,4 à 0,75 à l'approche et à l'intérieur de la boucle d'hystérésis thermique.

D'après Hauser, le facteur d'auto-accélération doit avoir un comportement en $1/T$ [Hauser3]. Les valeurs présentées ne suivent pas ce comportement. Cette différence peut s'expliquer par le fait que Hauser a négligé la stabilisation de l'état Haut Spin à la température considérée ici.

La chute drastique observée à l'approche de l'hystérésis met en évidence le caractère de moins en moins coopératif du système. En effet, les cinétiques présentées plus haut (voir figure 3.9) avaient un comportement de plus en plus exponentiel, notamment dans la boucle. Le caractère coopératif des cinétiques de relaxation dans une boucle d'hystérésis a été étudié dans de nombreux systèmes [Chakrabarti]. Dans la boucle, les molécules excitées relaxent dans un état mélange. Par conséquent, plus le nombre de molécules dans l'état excité augmente, moins le système est coopératif. Les cinétiques ont alors un comportement proche de celles obtenues dans les systèmes dilués [Hauser4].

3.3 Cinétique de la transition photo-induite : effet de la longueur d'onde

Nous venons de voir l'évolution de la relaxation $HS \rightarrow BS$ en fonction de la température. Plus précisément, nous nous sommes intéressés à la constante de vitesse de relaxation et au facteur d'auto-accélération. Dans le montage pompe-sonde utilisé, la longueur d'onde de l'impulsion pompe était de 532 nm. Elle permettait d'exciter le composé dans la bande MLCT. Il existe d'autres bandes possibles pour induire la transition. Nous avons donc cherché à induire la transition photo-induite sur une large gamme de longueurs d'onde.

3.3.1 Dispositif expérimental

Le montage utilisé est similaire à celui mis en oeuvre et explicité dans la partie précédente. La détection n'a pas changé. Les courbes de relaxation sont observées et mesurées sur un oscilloscope. Par contre, la partie excitatrice a été modifiée. Le laser Nd :Yag utilisé auparavant ne pouvait émettre qu'à 355 nm, 532 nm et 1064 nm. Pour pouvoir mener des études en fonction de la longueur d'onde, nous avons utilisé un OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) pompé par un Laser Surelite (Nd :Yag doublé et triplé en fréquence) de chez *Continuum*. Cet OPO doit être pompé par des impulsions à 355 nm de 10 ns cadencées à 1 Hz et d'une puissance moyenne de 160 mJ. Dans ces conditions, l'OPO génère des impulsions d'une durée de 10 ns et d'une énergie par impulsion pouvant aller jusqu'à 30 mJ sur une gamme spectrale s'étendant de 400 nm à $2,5 \mu m$. La figure 3.12 présente le montage de l'expérience.

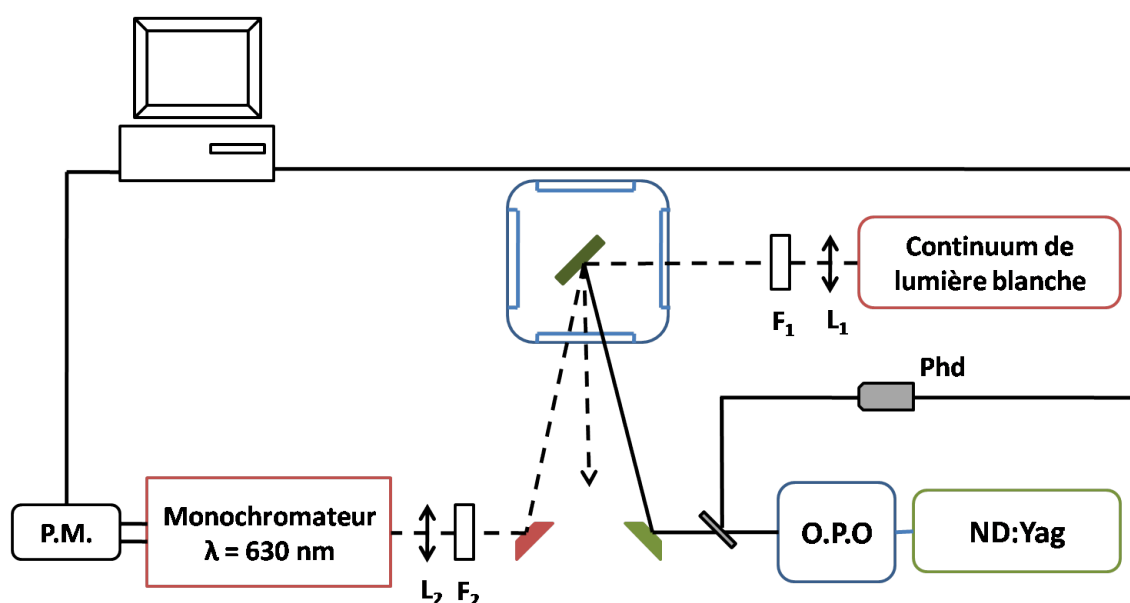


FIG. 3.12: Montage Pompe-Sonde permettant des études en fonction de la longueur d'onde

Dans le montage permettant les études en température, un filtre Notch à 532 nm était placé à l'entrée du monochromateur afin de filtrer le signal parasite dû au laser de pompe. Dans cette expérience, il nous faut des filtres pour de multiples longueurs d'onde. Dans les faits, nous avons utilisé deux filtres interférentiels :

- Un passe-haut à 568 nm avec une coupure franche sur 10 nm
- Un passe-bande qui transmet entre 540 et 570 nm.

En utilisant ces deux filtres, nous avons pu éliminer le signal dû au laser de pompe sur toute la gamme spectrale d'étude. Néanmoins, leur utilisation nécessite un réglage au niveau du monochromateur. En effet, lorsque nous utilisons le filtre passe-haut, il est réglé sur la longueur d'onde 578 nm. Dans le cas du filtre passe-bande, le monochromateur est réglé pour sélectionner la longueur d'onde 565 nm.

De plus, la puissance nécessaire pour faire transiter 100 % des molécules varie en fonction de la longueur d'onde. En effet, les propriétés optiques diffèrent selon la longueur d'onde. Par conséquent, le nombre de photons à déposer sur l'échantillon pour observer une transition complète varie en fonction de la longueur d'onde. Pour faire varier la puissance laser, nous décalons le délai du Q-switch du Laser Nd :Yag servant à pomper l'OPO.

Le montage est toujours basé sur la mesure de la réflexion diffuse. Pour

chaque longueur d'onde, un étalonnage de la transition thermique a été réalisé afin de pouvoir déduire des mesures photo-induites le taux de molécules dans l'état Haut spin : $\gamma_{HS} = \frac{\Delta R_{hv}}{\Delta R_{th}}$. La figure 3.13 présente le type de courbe mesurée.

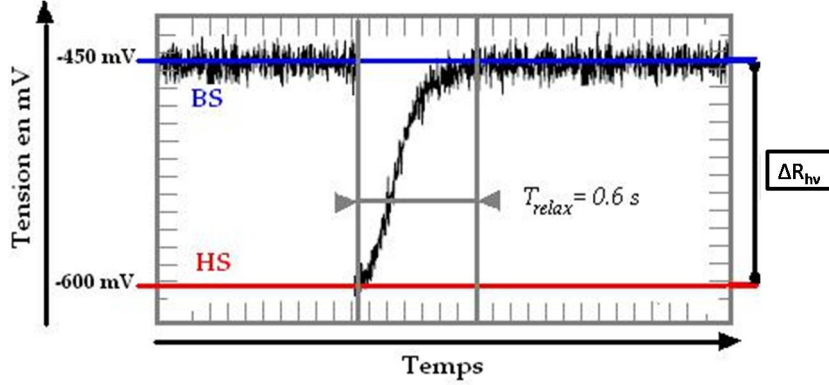


FIG. 3.13: Cinétique photo-induite du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ avec le montage pompe-sonde observée sur un oscilloscope.

Les mesures de transition photo-induite ont été réalisées en se plaçant à une température $T = 150$ K. A cette température, la relaxation est rapide environ 0,6 ms. Cela permet de moyenner sur plusieurs tirs laser dans le but d'augmenter le rapport signal sur bruit.

3.3.2 Photo-excitation en fonction de la longueur d'onde

3.3.2.1 Résultats

Les cinétiques des transitions photo-induites ont été mesurées pour des longueurs d'onde comprises entre 440 nm et 670 nm par pas de 10 nm. Néanmoins, pour faire transiter complètement le composé, la puissance nécessaire varie en fonction de la longueur d'onde. Pour chaque longueur d'onde, nous avons mesuré le taux de transfert en fonction de la puissance du laser de pompe. Nous présentons ici les courbes (voir figures 3.14) obtenues pour quelques longueurs d'onde.

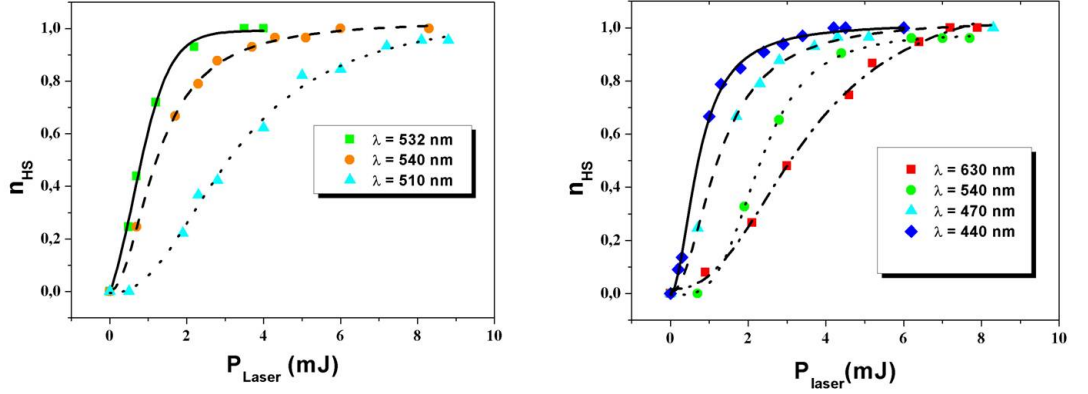


FIG. 3.14: Evolution du taux de molécules HS en fonction de la puissance de pompe pour plusieurs longueurs d'onde.

Le nombre de molécules dans l'état de Haut Spin noté n_{HS} dépend directement de la puissance excitatrice et de la longueur d'onde. Nous pouvons remarquer deux effets. Premièrement, une puissance seuil est nécessaire pour commencer à induire la transition. Deuxièmement, une puissance minimale est nécessaire pour obtenir 100 % de transfert.

Les mesures ont été réalisées pour des longueurs d'onde allant de 440 nm à 670 nm. En-dessous de 440 nm, nous avons constaté que l'échantillon se dégrade extrêmement vite. A la puissance la plus basse que nous autorise le laser, nous sommes déjà au-dessus du seuil de dommage de l'échantillon. Au-dessus de 670 nm, la puissance maximale autorisée par l'OPO n'est pas suffisante pour pouvoir faire transiter complètement le composé. En effet, au-dessus de cette longueur d'onde, l'efficacité de conversion de l'OPO n'est pas suffisante.

3.3.2.2 Effet de seuil

Suivant la longueur d'onde, la longueur de pénétration n'est pas la même. Par conséquent, c'est le nombre de photons déposés sur l'échantillon qui est pertinent pour comparer les courbes. La surface sondée de l'échantillon est de 7 mm². L'équation 3.6 permet de calculer le nombre de photons seuil N_{th} .

$$N_{th} = \frac{P_{th}\lambda}{hc} \quad (3.6)$$

Dans cette formule, P_{th} désigne la puissance laser pour laquelle la transition débute. Cette puissance est déterminée par l'intersection de la pente des

courbes 3.14 et de l'axe des abscisses. Les termes λ , h et c correspondent, respectivement, à la longueur d'onde en nm, à la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s) et à la vitesse de la lumière (3×10^8 m.s $^{-1}$). La figure 3.15 présente la variation du nombre de photons nécessaire pour débuter la transition en fonction de la longueur d'onde. Elle présente un comportement non-linéaire en fonction de l'intensité Laser. Par conséquent, la transition photo-induite ne peut être enregistrée que pour un nombre minimal de molécules photo-excitées.

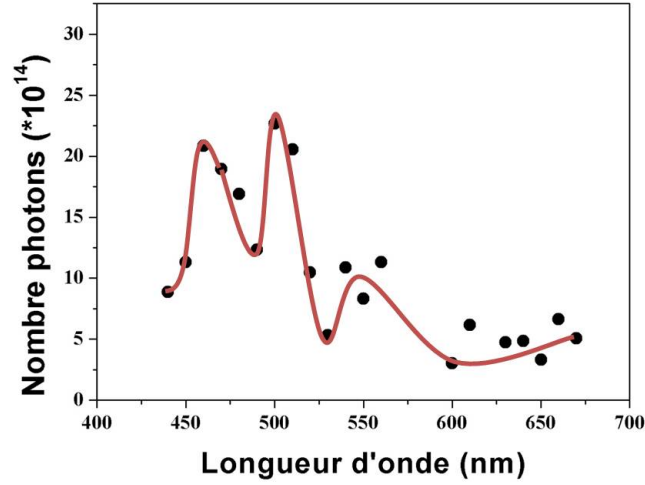


FIG. 3.15: Nombre de photons nécessaire pour débuter la transition en fonction de la longueur d'onde.

3.3.2.3 Transition photo-induite complète

Les puissances nécessaires pour obtenir 100 % de transfert varient avec la longueur d'onde. Comme pour l'effet de seuil, c'est le nombre de photons N_{90} déposés sur l'échantillon qui est pertinent pour comparer les courbes. Nous le déterminons en mesurant la puissance $P_{90\%}$ nécessaire pour faire transiter 90 % des molécules dans l'état de HS et en appliquant l'équation 3.7.

$$N_{90\%} = \frac{P_{90\%}\lambda}{hc} \quad (3.7)$$

La figure 3.16 représente la variation du nombre de photons nécessaire pour faire transiter 90 % de molécules dans l'état HS en fonction de la longueur d'onde.

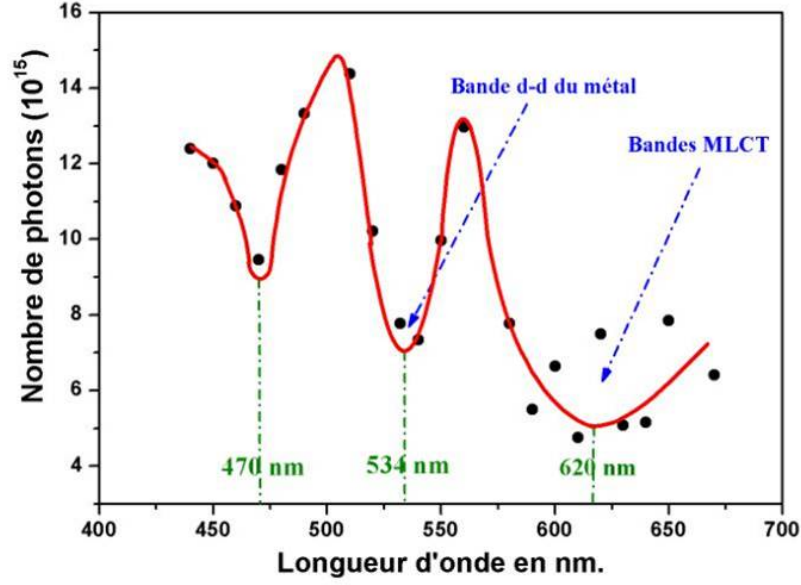


FIG. 3.16: Nombre de photons nécessaire pour faire transiter 90 % de molécules dans l'état HS en fonction de la longueur d'onde.

Nous constatons que l'efficacité maximale de transition se trouve notamment à 470 nm, 534 nm et 620 nm. A ces longueurs d'onde, il faut un minimum de photons pour faire transiter 100 % des molécules dans l'état de Haut Spin. Le minimum observé autour de 470 nm correspond à la bande de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) associée à l'état de BS. En effet, en-dessous de 500 nm, le ligand commence à absorber du fait de la transition $\pi - \pi^*$ (transfert de charge intra-ligand). Le minimum autour de 670 nm est attribué à la bande de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT à 620 nm) associée à l'état de BS. Par ailleurs, nous observons un minimum centré autour de 530 nm qui est dû à la transition d-d du Fer. Les deux bandes (534 nm et 620 nm) sont assez bien discriminées ce qui n'est pas le cas sur le spectre d'absorption. L'absorption est plus faible à 534 nm qu'à 620 nm. Il semblerait que la transition d-d du Fer apporte une grande contribution à l'effet LIESST. Par conséquent, l'excitation directe ou indirecte du centre métallique Fe^{2+} influence fortement la transition $BS \rightarrow HS$.

Notons que la courbe 3.16 est assez similaire à la courbe 3.15. Ceci suggère l'existence d'une relation entre N_{th} et N_{90} .

3.3.2.4 Effet reverse-LIESST

En utilisant l'accordabilité de notre OPO, nous avons essayé d'observer l'effet reverse-LIESST. Cet effet peut être obtenu en excitant la transition d-d du Fer associée à l'état de HS qui est centrée autour de 830 nm. Dans le cas de notre composé, cette bande est totalement masquée par la bande de transfert de charge du métal vers le ligand associée à l'état de BS et, par conséquent, empêche en principe d'induire ce phénomène. Néanmoins, au vu des résultats précédents, nous pensions pouvoir exciter la transition d-d du Fer.

Nous avons alors amené le composé dans l'état de HS en le chauffant jusqu'à 190 K. De plus, nous avons utilisé l'onde idler de l'OPO qui est accordable entre 800 nm et 900 nm pour pouvoir induire l'effet reverse-LIESST. Malheureusement, nous n'avons pas pu observer ce phénomène. Ceci peut être dû au rapport des forces d'oscillateurs de la bande d-d du Fer associées à l'état de HS et de la bande MLCT associée à l'état de BS qui est moins favorable pour l'état de HS que pour l'état de BS. Le même type d'expérience a été mené au sein de la boucle d'hystérésis et pour différentes longueurs d'ondes. Nous n'avons pas observé de reverse-LIESST.

La hausse de température de l'échantillon induite par l'échantillon peut expliquer cet échec. En effet, l'énergie déposée sur l'échantillon est absorbée et se diffuse au sein du matériau provoquant une hausse de température. Pour les hautes températures, l'état de Haut Spin est favorisé au détriment de l'état de Bas Spin. Par ailleurs, l'échec rencontré pour obtenir l'effet reverse-LIESST au sein de la boucle d'hystérésis semble confirmer cette approche. En effet, si on place l'échantillon au sein de la boucle dans l'état de HS, à priori, l'irradiation laser doit permettre d'amener au composé l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel entre les niveaux Haut Spin et Bas Spin. La hausse de température induite par le laser va s'opposer à ce processus puisqu'elle va amener l'échantillon vers l'état Haut Spin. Cette opposition va empêcher la transition $HS \rightarrow BS$.

3.4 L'effet LIESST dans la boucle d'hystérésis thermique

3.4.1 Pourquoi travailler dans la boucle ?

Nous avons vu que les composés à transition d'état de spin ont la propriété d'être dans deux états stables distincts : l'état de Bas Spin (BS) et l'état de Haut Spin (HS). Le caractère bistable de ces composés offre des perspectives d'application très intéressantes comme le stockage d'information. De

plus, la transition de l'état de BS (HS) vers l'état de HS (BS) peut être induite par une perturbation extérieure telle qu'une irradiation lumineuse. Ce sont les effets LIESST et reverse-LIESST [Descurtins, Hauser1]. Néanmoins, le phénomène LIESST a été particulièrement observé à basses températures. De plus, l'état photo-induit à ces températures finit par relaxer avec des constantes de temps allant de la minute à quelques jours. La figure 3.17 représente l'évolution de l'état photomagnétique en fonction de la température du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$.

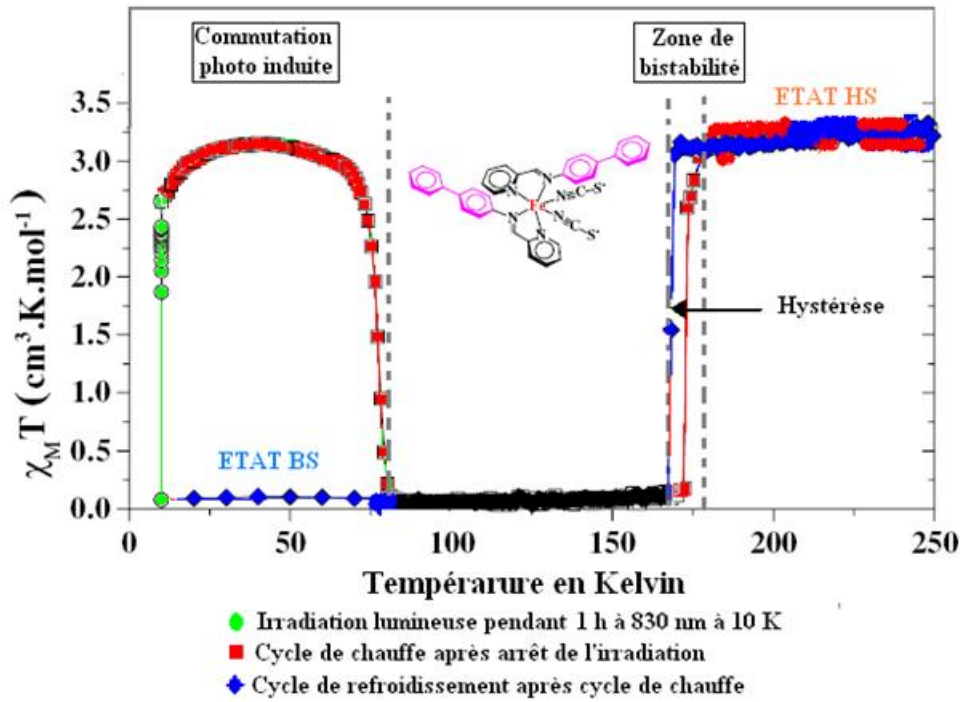


FIG. 3.17: Evolution du signal photomagnétique en fonction de la température

Une solution à ces problèmes est de travailler dans la boucle d'hystérésis thermique, puisque dans cette zone de bistabilité les deux états sont thermodynamiquement stables. Un changement d'état de spin au sein de la boucle d'hystérésis a été observé [Bousseksou]. Le phénomène a été induit par un champ magnétique intense, ce qui n'est pas envisageable pour les applications pratiques.

La première perturbation de la boucle d'hystérésis thermique par la lumière a été rapportée par Renz et al [Renz]. Ces auteurs ont observé, en fonction de la longueur d'onde, un décalage de la boucle des basses températures vers les hautes températures, induit par une irradiation laser continue. Néanmoins, le

phénomène appelé effet LiPTH (Light Perturbation Thermal Hysteresis) relaxe dès que le laser est coupé. Par la suite, il a été montré qu'une impulsion laser pouvait convertir l'état électronique $Fe^{III} (S = 0) - CN - Co^{II} (S = 0)$ vers l'état $Fe^{II} (S = 1/2) - CN - Co^{II} (S = 3/2)$ et inversement. Ce phénomène a été observé sur le bleu de Prusse à température ambiante. Cette conversion se fait par effet domino c'est-à-dire que lorsque la concentration locale de molécules excitées est supérieure à une valeur critique, tout le système commute.

Compte tenu de ces divers résultats, travailler dans la boucle d'hystérésis thermique présente un grand intérêt. Ainsi, nous allons voir l'influence d'une impulsion laser au sein de la boucle d'hystérésis du $[Fe (PM - BiA)_2 (NCS)_2]$. Ce composé présente une transition abrupte avec une boucle d'hystérésis thermique centrée autour de 170 K. La figure 3.18 représente cette boucle mesurée avec le montage optique décrit dans la première partie. En effet, en absence d'impulsion pompe, ce montage permet de suivre la transition thermique en mesurant pour chaque température la réflexion diffuse.

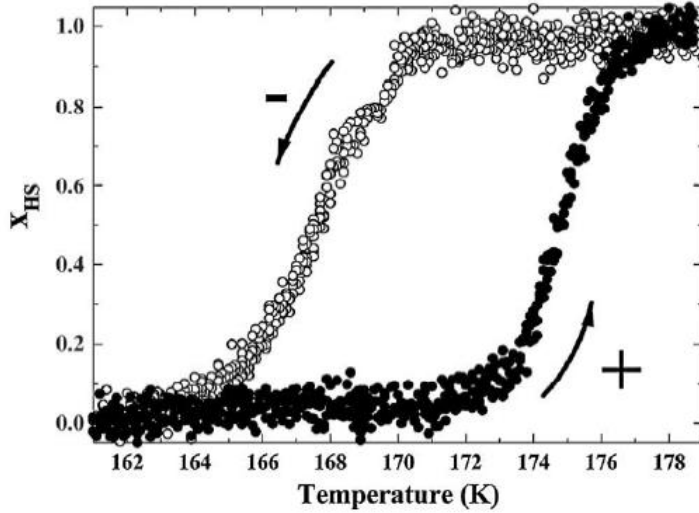


FIG. 3.18: Boucle d'hystérésis thermique du $[Fe (PM - BiA)_2 (NCS)_2]$.

La boucle se caractérise par deux températures $T_{1/2}$ où les taux de molécules dans l'état BS et dans l'état HS sont égaux. Lors du chauffage (transition $BS \rightarrow HS$), $T_{1/2}$ est de 173 K. Lors du refroidissement (transition $HS \rightarrow BS$), $T_{1/2}$ est de 168 K. Il est aussi à noter que la structure des états photo-induits n'est pas la même que celle des états thermo-induits car les longueurs de liaison sont différentes. Dans le cas de l'état photo-induit, les longueurs de liaison sont plus importantes et, par conséquent, ce n'est pas un état thermodynamiquement stable. La transition photo-induite relaxe dans l'état de Bas Spin de plus en plus rapidement en fonction de la température.

3.4.2 L'effet LIESST dans la boucle

3.4.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en oeuvre pour cette étude est le même que celui utilisé pour les études sur les relaxations $HS \rightarrow BS$ décrit dans la première partie de ce chapitre. Néanmoins, le déroulement de l'expérience est très différent. Tout d'abord, on refroidit le composé au sein du cryostat pour le faire transiter dans l'état de BS. Puis le composé est chauffé doucement pour se placer dans une température au sein de la boucle, $T = 170\text{ K}$. Enfin, l'échantillon est irradié par une impulsion à 532 nm d'une puissance d'au moins 1 mJ. Pour cette puissance, la transition est complète. Cela correspond à une densité d'énergie de $14\text{ mJ.cm}^{-2}.\text{pulse}^{-1}$. Le seuil de dommage du composé est atteint pour une puissance de 9 mJ.

Suite à l'impulsion pompe, le composé transite dans l'état de HS, mais ne relaxe pas dans l'état de Bas Spin. Par conséquent, le signal doit être enregistré après à une seule impulsion. Plusieurs études ont été menées avec ce montage : l'influence de plusieurs impulsions successives ainsi que la stabilité de l'état photo-induit.

3.4.2.2 Un état stable induit par une impulsion laser

Un fois placé à 170 K, le composé est irradié et la cinétique de relaxation est enregistrée. La figure 3.19 représente cette cinétique.

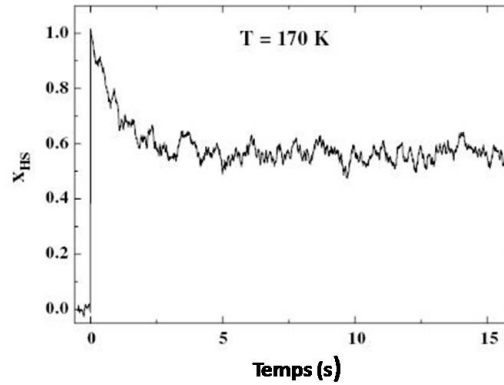


FIG. 3.19: Cinétique de la transition photo-induite à $T = 170\text{ K}$.

Juste après l'irradiation, le composé transite dans l'état de Haut Spin. Puis, il relaxe dans un état intermédiaire qui est un état mélange en espèce BS et en espèce HS. Ainsi, le composé ne relaxe pas complètement dans un état BS ou HS. Cet état "mélange" peut-il être induit par une hausse de température due

au laser ? En effet, l'énergie déposée par l'impulsion laser est absorbée par le composé et génère localement une hausse de température. Néanmoins, dans ce cas et en accord avec la figure 3.17, le composé devrait se retrouver dans l'état HS. Ceci n'est clairement pas le cas. Il est par ailleurs intéressant de noter que si on applique une autre impulsion, le composé transite dans l'état de HS puis relaxe dans l'état mélange initial comme l'illustre la figure 3.20.

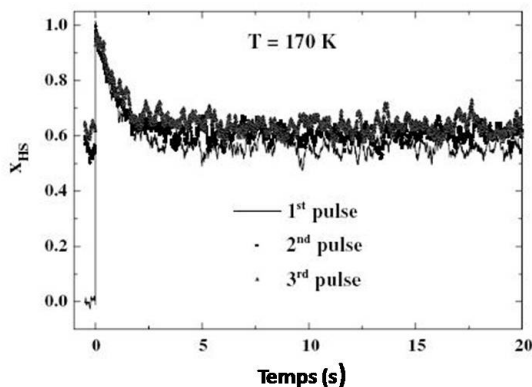


FIG. 3.20: Effet de plusieurs impulsions sur l'état photo-induit

Par analogie avec le modèle introduit par Bousseksou, ce phénomène pourrait s'expliquer par une modification du diagramme de phase du système. En effet, les particules interagissent avec le champ laser ce qui induit une augmentation de l'énergie libre du système. Néanmoins, le modèle proposé par cet auteur ne décrit pas la dynamique de la transition. Plus fondamentalement, ce modèle suppose que le système évolue de manière adiabatique avec le champ électrique associé à l'impulsion laser. La transition devrait alors s'effectuer à l'échelle de quelques nanosecondes. Ce type de constante de temps n'est pas compatible avec l'évolution des paramètres thermodynamiques tels que la température. L'évolution du système est donc une évolution hors équilibre.

La transition peut alors s'expliquer par la photoexcitation des particules du composé. L'échantillon utilisé se présente sous forme de poudre qui peut être considérée comme une distribution de cristaux moléculaires. D'un point de vue *microscopique*, chaque molécule individuelle ne présente pas de comportement bistable. Dans ce cas, suite à la photo-excitation, elle transite dans l'état de Haut Spin (noté HS_m) puis relaxe. Le comportement bistable apparaît grâce aux interactions dans une assemblée de molécules. D'un point de vue *macroscopique*, le composé transite dans un état "mélange" (noté HS_M). Dans ce cas, il faut que l'énergie déposée par l'impulsion laser soit suffisante pour permettre de passer la barrière énergétique séparant les états HS_m et HS_M . Si l'énergie apportée est suffisante, le système transite dans l'état "mélange" et y

demeure tant que la température n'est pas modifiée.

3.4.2.3 Effet de la température sur l'état "mélange"

Comme nous venons de le voir, l'état mélange reste stable tant que la température n'est pas modifiée. En se plaçant toujours à 170 K c'est-à-dire au centre de la boucle, on fait transiter le composé dans l'état excité. Par la suite, on chauffe le composé. Celui-ci reste dans cet état jusqu'à la température $T_{1/2} = 173 \text{ K}$. Après cette température, le composé transite dans l'état HS thermique en suivant la branche ascendante de la boucle d'hystérésis comme l'illustre la figure 3.21.

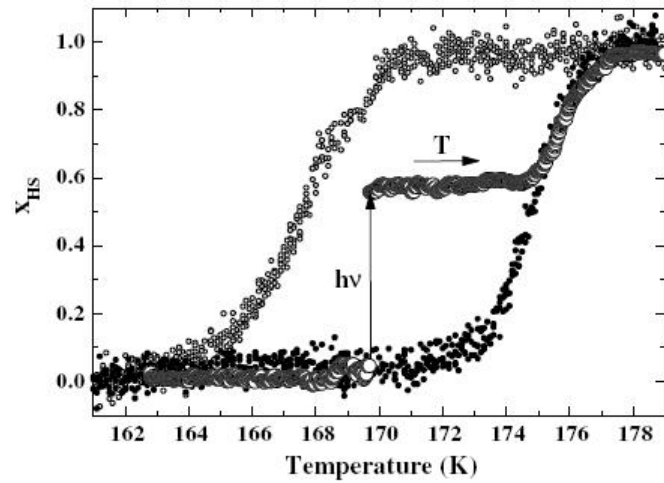


FIG. 3.21: Evolution de l'état photo-induit en fonction de la température.

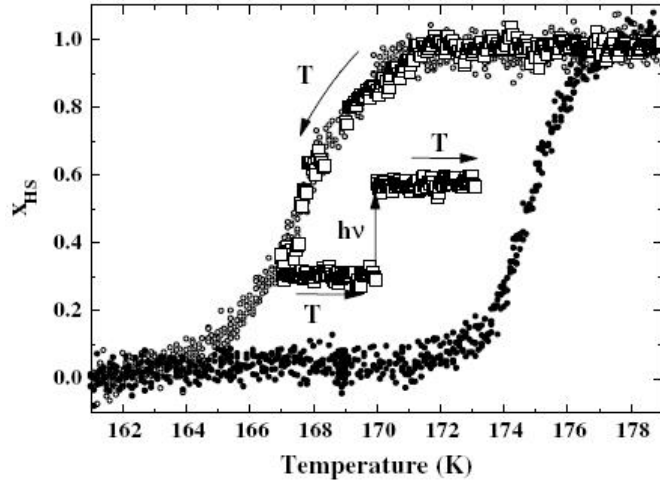


FIG. 3.22: Etat mélange photo-induit partant d'un état intermédiaire.

De plus, cet état mélange peut être obtenu en faisant varier la température. En effet, en partant de l'état HS, on refroidit l'échantillon jusqu'à une température $T = 167\text{ K}$. De cette température, on chauffe l'échantillon jusqu'à 170 K . Celui-ci reste dans un état "mélange". Partant de cet état, on irradie l'échantillon. Il transite alors dans le même état "mélange" que celui présenté sur la figure 3.21 à cette température. Pourtant, dans ce cas, l'échantillon était initialement dans l'état BS. Par conséquent, on peut en conclure que l'état "mélange" photo-induit est indépendant de la fraction de molécule dans l'état BS et de l'histoire en température du composé (voir figure 3.22).

Enfin, nous pouvons faire une dernière remarque sur l'évolution de la fraction de molécules transférées dans l'état HS par la lumière en fonction de la température. Partant de l'état BS, on chauffe l'échantillon et pour plusieurs températures à l'intérieur de la boucle, le composé est photo-excité. Bien évidemment, après chaque mesure, on refroidit l'échantillon dans l'état BS, puis on le chauffe jusqu'à la température d'étude suivante. Comme le montre la figure 3.23, le niveau de molécules dans l'état HS augmente continûment en partant de zéro (le composé relaxe dans l'état Bas Spin au pied de l'hystérésis thermique) jusqu'à 1 (le composé est dans l'état HS pur).

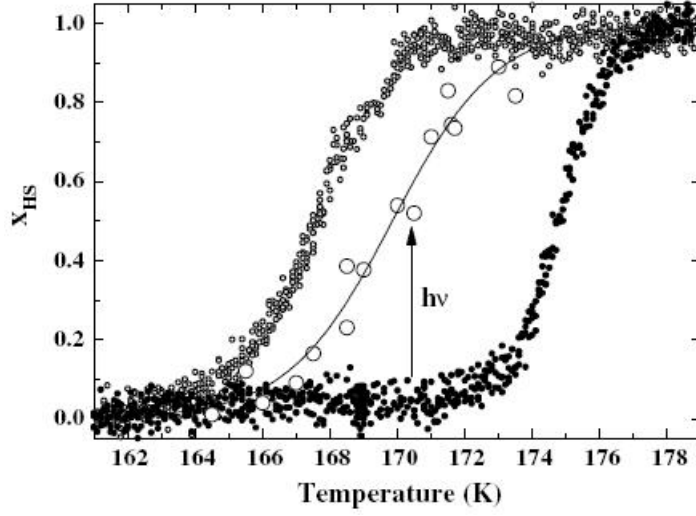


FIG. 3.23: Evolution du niveau de l'état "mélange" en fonction de la température

3.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter les résultats obtenus dans notre laboratoire sur le composé à transition d'état de spin $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$. Ce composé a été synthétisé par Jean-Francois Létard et son équipe à l'ICMCB avec laquelle nous collaborons. Ce composé a été sélectionné parce qu'il présente une forte coopérativité. D'un point de vue thermique, la transition est abrupte avec une boucle d'hystérésis thermique. Nous avons présenté les résultats de photomagnétisme obtenus à l'ICMCB. Ils ont largement étudié l'effet LIESST et la relaxation $HS \rightarrow BS$ dans la région régie par l'effet tunnel c'est-à-dire pour des températures inférieures à 50 K. Dans la région thermiquement activée, leur montage utilisant un magnétomètre SQUID leur a permis de faire ces études jusqu'à 80 K. En effet, pour des températures supérieures, les temps de relaxation sont trop rapides pour leur montage. Une expérience pompe-sonde optique a donc été montée au laboratoire. Les résultats obtenus ont montré que la relaxation $HS \rightarrow BS$ s'accélère lorsque la température augmente jusqu'au pied de l'hystérésis thermique où elle a tendance à ralentir. Le facteur d'auto-accélération reste relativement constant jusqu'au pied de la boucle d'hystérésis, puis il chute de manière drastique une fois dans la boucle. Cela se traduit par le passage d'un comportement sigmoïdal des relaxations à un comportement exponentiel. Dans la boucle, l'effet LIESST a été observé pour la première fois. Néanmoins, l'état photo-induit est un état "mélange". Le niveau de cet état est indépendant du nombre de molécules dans l'état BS et

de l'histoire en température du composé. De plus, il évolue continûment avec la température. Il est à noter que l'effet reverse-LIESST n'a pas été observé. La relaxation $HS \rightarrow BS$ a été observée sur un composé du Fer (II) suite à une impulsion laser et à une température située sur la branche descendante de la boucle d'hystérésis de ce composé [Bonhommeau]. Par la suite, l'effet de longueur d'onde sur la relaxation a été étudié. Des effets de seuil ont été mis en évidence. Tout d'abord, un minimum de molécules doit être photo-excité pour amorcer la transition $BS \rightarrow HS$. Puis, un minimum de puissance est nécessaire pour photo-induire complètement le composé. La variation du nombre de photons nécessaire pour faire transiter 90 % de molécules dans l'état HS en fonction de la longueur d'onde présente plusieurs minimas, notamment vers 530 nm. Cette bande correspond à la transition d-d du Fer ce qui indique l'influence de cette transition sur l'effet LIESST.

Ces études, notamment dans la boucle, ont montré que ce type de composé est extrêmement intéressant pour des applications comme le stockage de données. Néanmoins, plusieurs problèmes se posent. Ces phénomènes ont été observés pour des températures très basses. Les échantillons utilisés sont des poudres de monocristaux de quelques micromètres. Pour pouvoir être utilisé, ce type de composé doit présenter ces effets à température ambiante. Il paraît alors nécessaire de comprendre comment les composés transitent de l'état Bas Spin vers l'état Haut Spin. De plus, avec l'essor des nanotechnologies, l'obtention d'objets nanométriques à transition d'état de spin paraît inévitable. Dans cette optique, l'étude de nanoparticules à transition d'état de spin sera présentée dans la suite de ce manuscrit. Nous commencerons par présenter le montage pompe-sonde permettant pour la première fois l'étude de composés à l'échelle de la nanoseconde.

Bibliographie

- [Bonhommeau] Bonhommeau S., Molnar G., Galet A., Zwick A., Real J.A., McGarvey J.J., Bousseksou A., *Angew. Chem. Int.*, 44, 4069, 2005
- [Bousseksou] Bousseksou A., Negre N., Goiran M., Salmon L., Tuchagues J.-P., Boillot M.-L., Boukheddaden K., Varret F., *Eur. Phys. J. B*, 13, 451, 2000
- [Chakrabarti] Chakrabarti B.K., Acharyya M., *Rev. Mod. Phys.*, 71, 847, 1999
- [Chastanet] Chastanet G., Thèse Université Bordeaux 1, 2002
- [Descurtins] Descurtins S., Gütlich P., Khöhler C.-P., Spiering H., Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 105, 1984
- [Hauser1] Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 124, 543, 1986
- [Hauser2] Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 192, 65, 1992
- [Hauser3] Hauser A., *Comments Inorg. Chem.*, 17, 17, 1995
- [Hauser4] Hauser A., Jeftic J., Romstedt H., Hinek R., Spiering H., *Coordin. Chem. Rev.*, 190, 471, 1999
- [Letard1] Létard J.-F., Guionneau P., Rabardel L., Howard J.A.K., Goeta A.E., Chasseau D., Kahn O., *Inorg. Chem.*, 37, 4432, 1998
- [Letard2] Letard J.-F., Chastanet G., Nguyen O., Marcén S., Marchivie M., Guionneau Ph., Chasseau D., Gütlich Ph., *Monatsh. Chem.*, 134, 165, 2003
- [Liu] Liu H.W., Matsuda K., Gu Z.Z., Takahashi K., Cui A.L., Nakajima R., Fujishima A., Sato O., *Phys. Rev. Lett.*, 90, 167403, 2003
- [Marchivie1] Marchivie M., Guionneau P., Howard J.A.K., Chastanet G., Létard J.-F., Goeta A.E., Chasseau D., *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 194, 2002
- [Marchivie2] Marchivie M., Thèse Université Bordeaux 1, 2003
- [Renz] Renz F., Spiering H., Goodwin H.A., Gütlich P., *Hyperfine Interact.*, 126, 155, 2000

- [Shimamoto] Shimamoto N., Ohkoshi S.S., Sato O., Hashimoto K., *Chem. Lett.*, 486, 2002
- [Shteto] Shteto I., Boukheddaden K., Varret F., *Phys Rev B*, 60, 5139, 1999

Chapitre 4

Expérience pompe-sonde nanoseconde

De nombreuses techniques expérimentales permettent d'étudier la transition d'état de spin photo-induite telles que le suivi du moment magnétique avec magnétomètre SQUID couplé à une diode laser, la spectroscopie Mössbauer ou encore la spectroscopie Raman. Dans le chapitre consacré à l'étude du composé $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$, nous avons décrit une expérience pompe-sonde permettant de mesurer la cinétique photo-induite et notamment, la relaxation $HS \rightarrow BS$. Afin de pouvoir progresser dans l'élaboration de ce type de composé (température de transition, coopérativité), il est nécessaire de comprendre les mécanismes entraînant la transition photo-induite. Dans ce but, nous avons développé au laboratoire une expérience pompe-sonde résolue en temps à l'échelle nanoseconde. Dans ce chapitre, nous allons exposer les caractéristiques et la mise en oeuvre de cette expérience.

4.1 Etude aux temps courts : l'échelle de la nanoseconde

4.1.1 Processus induit par laser

Les études aux temps courts sont nécessaires pour comprendre les mécanismes mis en jeu dans le phénomène de transition d'état de spin. Dans le chapitre précédent, la sonde utilisée était une lampe Halogène émettant un continuum de lumière blanche. Dans cette configuration, nous pouvions mesurer des dynamiques relativement lentes comme la relaxation $HS \rightarrow BS$ allant de la milliseconde à la seconde. Nous ne pouvions pas, en revanche, avoir accès à la cinétique d'excitation et par conséquent aux processus mis en jeu dans la

transition $BS \rightarrow HS$. En effet, la résolution temporelle du dispositif expérimental était limitée par l'électronique d'acquisition. Pour pouvoir étudier la totalité de la dynamique, il nous faut pouvoir sonder les modifications induites par une impulsion laser sur des échelles de temps comparables aux processus étudiés.

Suivant la durée de l'impulsion excitatrice, différents processus, rapides ou ultra-rapides, peuvent exister. L'échelle de temps de la nanoseconde représente une frontière entre deux types de processus : les processus non-thermiques et les processus thermiques.

Les processus thermiques : Ces processus ont des temps caractéristiques entre 100 ps et 1000 ps. Ils sont induits par des processus stochastiques pour la dynamique des atomes ou des molécules, en particulier la diffusion de la chaleur. Un processus est appelé stochastique lorsque son évolution temporelle peut être soumise à des calculs probabilistes. Néanmoins, la statistique de ce type de processus suit le plus souvent des lois simples et reproductibles dans la mesure où leur étude est effectuée sur une échelle de temps appropriée.

Les processus non-thermiques : Ces processus précèdent les processus thermiques dans la mesure où ils se produisent avant que l'énergie soit transférée au réseau via des interactions électron-phonon. Ces processus ont des temps caractéristiques de quelques femtosecondes à la picoseconde. Ils apparaissent suite à l'excitation et avant la thermalisation du réseau.

L'expérience mise en oeuvre durant ma thèse nous permet d'avoir accès au processus thermique. Dans ce cas, une impulsion laser dépose de l'énergie qui provoque une hausse locale de la température du système. Cette chaleur se propage alors via un processus de diffusion. Cette hausse de température favorise l'apparition de germes HS. Si l'énergie est trop faible, la taille de ces germes est inférieure à une taille critique et, par conséquent, ils disparaissent. En revanche, si l'énergie est suffisante, leur taille devient supérieure à la taille critique. Ils sont alors stables et ils croissent. Ce type de transformation est un processus nucléation/croissance.

Pour pouvoir suivre la dynamique complète de la transition photo-induite de composé à transition d'état de spin, il faut avoir accès à plusieurs échelles de temps. La technique pompe-sonde que nous avons développée nous permet de faire des études allant de la nanoseconde jusqu'à la seconde.

4.1.2 La technique pompe-sonde résolue en temps

La technique pompe-sonde résolue en temps est l'expérience la plus courante pour suivre la dynamique des processus photo-induits. Le principe de cette technique est assez simple. Elle repose sur l'utilisation de deux impulsions laser synchronisées entre elles afin de suivre l'évolution du processus photo-induit au cours du temps. La première impulsion dite impulsion "*pompe*" vient exciter l'échantillon que l'on souhaite étudier. Une seconde impulsion dite impulsion "*sonde*" vient mesurer les modifications induites par l'impulsion pompe. Il est important que l'intensité de l'impulsion sonde soit faible afin de ne pas perturber le système une seconde fois.

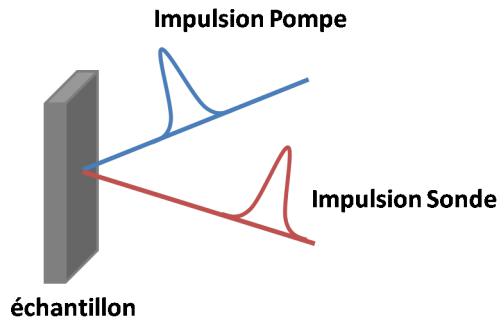


FIG. 4.1: Schéma de principe de la technique pompe-sonde

D'un point de vue temporel, l'origine des temps correspond au moment où l'impulsion pompe irradie l'échantillon. Au cours de l'expérience, l'impulsion sonde va mesurer les modifications induites. Pour chaque mesure, l'impulsion sonde est retardée par rapport à l'impulsion pompe. Ainsi, nous allons pouvoir mesurer en fonction du temps les effets de l'impulsion excitatrice, dans notre cas la transition d'état de spin photo-induite.

La figure 4.2 représente le retard temporel entre la pompe et la sonde au cours de la mesure. La cinétique représente la variation de réflectivité de l'échantillon en fonction du temps. L'impulsion sonde induit un changement des propriétés optiques du matériau, notamment son indice de réfraction. Par conséquent, la variation de réflectivité de l'échantillon traduit la transition d'état de spin au cours du temps. A l'instant $t = 0$, l'impulsion induit cette variation. En faisant varier le retard entre la pompe et la sonde, nous allons pouvoir la suivre au cours du temps. Pour chaque retard Δt , nous faisons une mesure de la réflectivité. En d'autres termes, on construit point par point la courbe de réflectivité. Nous présentons ici le cas de la réflectivité car c'est cette mesure que nous avons utilisée dans notre montage. Nous pourrions travailler en transmission et le déroulement de la mesure serait le même.

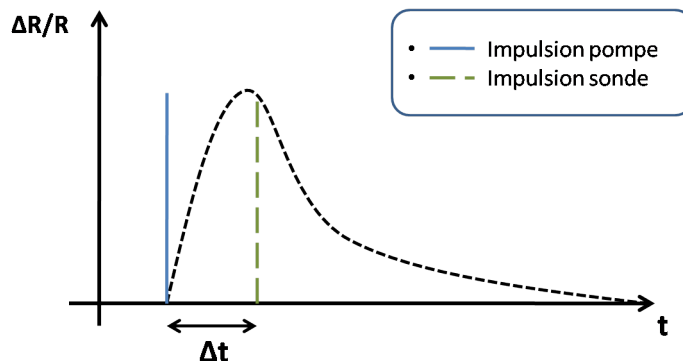


FIG. 4.2: Retard temporel entre la pompe et la sonde

4.2 Dispositif expérimental

4.2.1 Cahier des charges

Les composés que nous souhaitons étudier présentent des temps caractéristiques qui diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. Ces temps peuvent aller de la nanoseconde jusqu'à la seconde. Par conséquent, il faut pouvoir générer des retards variables que l'on peut contrôler au cours de l'expérience. En effet, pour sonder les premiers temps de la transition, il nous faut des pas de temps de quelques nanosecondes afin d'avoir une bonne précision. Ce type de précision est inutile pour suivre la relaxation. Dans la région thermiquement activée, la relaxation a un temps caractéristique pouvant aller de quelques millisecondes à plusieurs secondes. Il apparaît donc important de pouvoir faire varier les pas de temps pour le contrôle des retards. La synchronisation des sources lasers devra tenir compte de cette problématique.

Par ailleurs, les composés à transition d'état de spin présentent différents effets suivant la longueur d'onde. Il est donc judicieux de pouvoir sonder ou exciter les échantillons avec plusieurs longueurs d'onde. Il s'impose alors d'utiliser une source accordable.

Enfin, la détection doit être assez précise pour pouvoir étudier des effets qui présenteraient une faible intensité. La précision d'une mesure dépend du rapport signal sur bruit. Dans la mesure où le signal est faible, il faut réduire le bruit. Il nous faut donc moyenner sur plusieurs mesures. De plus, l'acquisition doit être pilotée. Nous avons donc décidé d'écrire un programme *Labview* permettant de contrôler le retard entre pompe et sonde ainsi que le moyennage des mesures.

Nous allons présenter une vue d'ensemble du montage dans le cas où la source accordable sert de pompe. Nous préciserons par la suite comment passer

flectivité diffuse. En effet, la transition de l'état Bas Spin vers l'état Haut Spin induite par l'impulsion pompe produit une modification de l'indice de réfraction du matériau et, par conséquent, de son coefficient de réflexion. L'ensemble de l'expérience est piloté par ordinateur. La détection se fait par des photodiodes. Nous verrons par la suite comment le signal est traité. Tout d'abord, nous allons présenter les sources utilisées pour la pompe et la sonde.

Les impulsions pompe et sonde sont fournies par deux lasers nanosecondes. Dans le cas de la pompe, nous avons utilisé un OPO pour avoir accès à une large gamme de longueurs d'onde.

4.2.3 Source laser : la pompe

Le faisceau pompe est généré par un OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) pompé par un laser Nd :Yag à 355 nm cadencé à 10 Hz. L'accordabilité de l'OPO nous permet d'avoir accès à une large gamme spectrale allant du visible au proche infrarouge (400 nm à $2,5\ \mu\text{m}$). Celui dont nous disposons au laboratoire est un OPO Panther de chez *Continuum*. Le laser de pompe est un laser Surelite II également de chez *Continuum*.

Avant de préciser les caractéristiques du laser de pompe, nous allons préciser le principe de fonctionnement d'un OPO.

4.2.3.1 L'Oscillateur Paramétrique Optique

Un OPO est constitué de deux éléments essentiels :

- Un cristal non-linéaire qui permet la conversion de fréquence et sert de milieu à gain pour les ondes générées ;
- Une cavité optique, composée de deux miroirs réfléchissants situés de part et d'autre du cristal, qui permet l'amplification par passages successifs au sein du cristal.

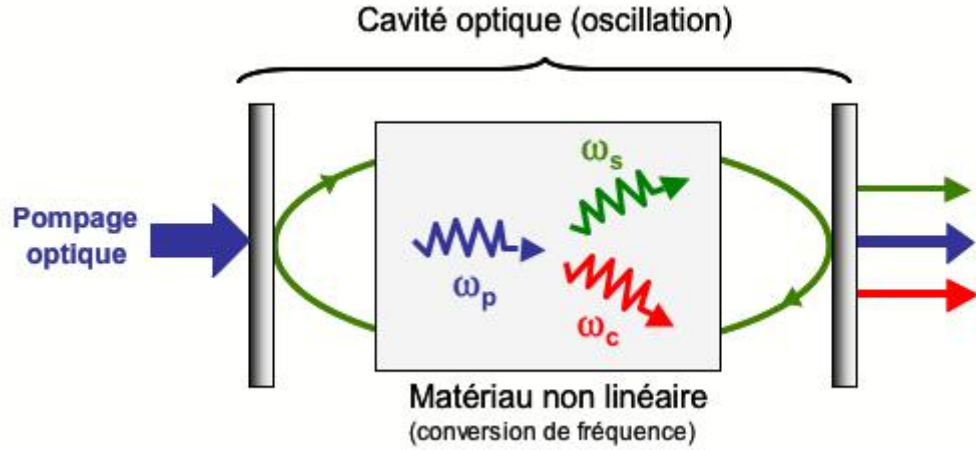


FIG. 4.4: Schéma de principe d'un OPO

Le principe de base est relativement simple. A partir d'une onde pompe à la fréquence ω_P , l'OPO va produire deux ondes de plus basse énergie, l'onde signal ω_S et l'onde complémentaire appelée onde idler ω_C . La conversion de fréquence se fait par interaction non-linéaire dans le cristal, dans notre cas du Beta Borate de Baryum (BBO) et impose la conservation de l'énergie (équation 4.1 et figure 4.5). Comme pour tous les phénomènes non-linéaires, cette conversion ne se produit que pour des puissances assez importantes ce qui justifie l'emploi d'un laser pour le faisceau pompe.

$$\omega_P = \omega_S + \omega_C \quad (4.1)$$

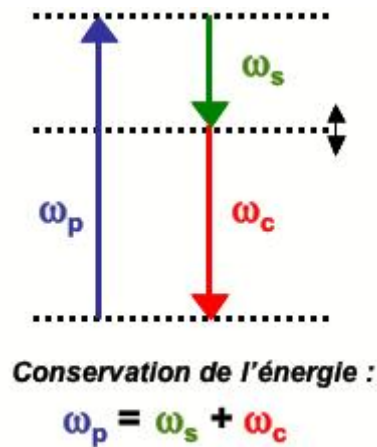


FIG. 4.5: Conservation de l'énergie lors de conversion de fréquence.

Même si la relation de conservation de l'énergie n'impose pas de valeur de fréquence pour les ondes signal et complémentaire, les trois ondes mises en jeu doivent respecter la relation d'accord de phase (équation 4.2 et figure 4.6).

$$\vec{k}_P = \vec{k}_C + \vec{k}_S \quad (4.2)$$

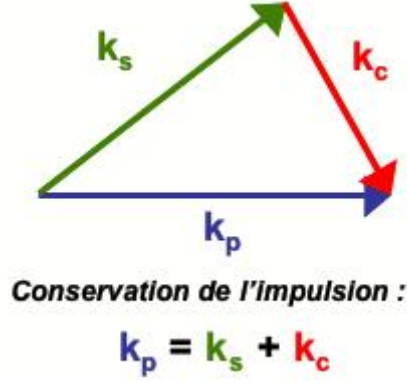


FIG. 4.6: Conservation de l'impulsion

En géométrie d'interaction colinéaire pour les trois ondes, l'équation de conservation de l'impulsion (équation 4.2) s'écrit en fonction des indices de réfraction où $n(\omega_P)$, $n(\omega_S)$ et $n(\omega_C)$ sont les indices du cristal respectivement pour les fréquences des ondes propre, signal et idler.

$$n(\omega_P) \times \omega_P = n(\omega_S) \times \omega_S + n(\omega_C) \times \omega_C \quad (4.3)$$

En raison de la dispersion, les indices de réfraction ne peuvent pas être égaux dans les milieux isotropes. Cette relation ne peut pas être vérifiée simplement. Néanmoins, il existe des matériaux dit biréfringents qui ont la propriété d'avoir un indice de réfraction qui dépend de la polarisation de la lumière et de la direction de propagation. C'est le cas du BBO utilisé dans notre OPO. En choisissant bien la polarisation de l'onde pompe et la direction de propagation, il est possible de réaliser l'accord de phase par biréfringence.

Les cristaux biréfringents possèdent deux indices de réfraction : un indice ordinaire $n_o(\omega)$ indépendant de la direction de propagation pour les polarisations O et un indice extraordinaire $n_e(\omega, \theta)$ pour les polarisations perpendiculaires E qui dépend lui de la direction de propagation. Par conséquent, pour une onde pompe polarisée E et se propageant dans une direction faisant un angle θ par rapport à l'axe optique, il est possible de satisfaire l'équation 4.3 qui peut alors s'écrire :

$$n_e(\omega_P) \times \omega_P = n_o(\omega_S) \times \omega_S + n_o(\omega_C) \times \omega_C$$

C'est l'accord de phase de type I. Les ondes signal et idler sont alors générées efficacement. Cette dépendance suivant la direction de propagation permet aussi d'expliquer l'accordabilité des ondes signal et complémentaire en modifiant l'orientation du cristal. Dans notre cas, pour une onde pompe dans l'ultraviolet (355 nm), on peut avoir accès à une gamme spectrale s'étendant du visible (400 nm) au proche infrarouge (2,5 μm). L'orientation du cristal est gérée par ordinateur. Plus précisément, l'onde signal émet entre 400 nm et 700 nm et l'onde complémentaire entre 700 nm et 2,5 μm . La limitation à 2,5 μm est due au cristal non-linéaire utilisé pour la conversion de fréquence, en l'occurrence le BBO. En effet, celui-ci absorbe fortement au-dessus de 2,5 μm .

4.2.3.2 Laser de pompe de l'OPO

Une autre caractéristique de l'OPO est sa cohérence et sa largeur spectrale. En effet, il faut que le faisceau pompe soit aussi cohérent. Lors de la conversion, l'onde pompe transfère une partie de ces caractéristiques aux ondes signal et complémentaire. De plus, la qualité spatiale des ondes générées dépend de la qualité spatiale de l'onde pompe. Ainsi, l'emploi d'un laser impulsionnel nanoseconde de bonne qualité spatiale comme faisceau pompe nous assure des impulsions signal et complémentaire de bonne qualité et d'une durée de quelques nanosecondes.

Au laboratoire, nous disposons d'un Laser Surelite-II 10 de chez *Continuum* qui émet à 1064 nm à 10 Hz. Il est doté de cristaux doubleurs et tripleurs qui nous permettent de doubler et de tripler la fréquence et ainsi d'atteindre les longueurs d'onde de 532 nm et 355 nm. Les impulsions délivrées ont une durée de 10 ns. L'OPO doit être pompé à 355 nm à 10 Hz avec une puissance moyenne de 160 mJ. En théorie, nous pouvons obtenir 190 mJ en sortie du Surelite. Mais pour éviter d'endommager l'OPO, on réduit la puissance du Laser en augmentant le délai de Q-Switch du Surelite. Donc, en pompant avec des impulsions de 160 mJ à 355 nm et à une fréquence de répétition de 10 Hz, on obtient en sortie de l'OPO des impulsions à 10 Hz pour des longueurs d'onde allant du visible au proche infrarouge. L'efficacité de conversion maximum est obtenue à 450 nm. En sortie, les impulsions ont une énergie moyenne de 30 mJ et une durée de 10 ns. C'est la durée de ces impulsions qui fixe la résolution temporelle de l'expérience.

4.2.4 Source laser : la sonde

L'impulsion sonde est fournie par un laser Nd :Yag Minilite de chez *Continuum*. Ce système génère des impulsions à 1064 nm. Comme pour le Surelite,

cette longueur d'onde peut être convertie en “fréquence” par des cristaux doubleurs et tripleurs qui nous permettent d'atteindre les longueurs d'onde de 532 nm et 355 nm. A ces deux longueurs d'onde, les impulsions ont une durée d'environ 5 ns et des énergies de 10 mJ et 4 mJ respectivement à 532 nm et 355 nm. Pour notre expérience, nous avons sondé à 532 nm.

Pour contrôler l'énergie des impulsions, nous avons placé à la sortie du laser une lame $\lambda/2$ et un prisme de Glan (figure 4.7). Ceci nous permet de moduler la puissance du laser. En effet, la présence de la lame demi-onde nous permet de contrôler la polarisation incidente sur le prisme de Glan. Ce type de prisme, taillé dans un matériau biréfringent, est formé de deux prismes rectangulaires séparés par de l'air ou de la colle. Au niveau de cette séparation, le faisceau incident est séparé en deux faisceaux dont l'intensité dépend de l'état de polarisation incidente, l'un polarisé p et l'autre s. Le premier est transmis et le second réfléchi. Par conséquent, en jouant sur la polarisation incidente, nous pouvons faire varier l'intensité des faisceaux de sortie.

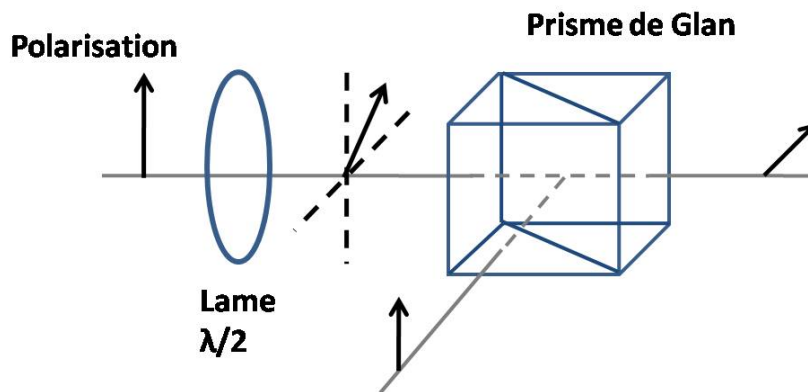


FIG. 4.7: Atténuateur optique : Lame $\lambda/2$ et prisme de Glan

4.2.5 Synchronisation des lasers

Pour réaliser une expérience pompe-sonde résolue en temps, il faut s'assurer de la synchronisation des impulsions pompe et sonde. En effet, cette technique nécessite de contrôler finement le retard entre les deux impulsions. Dans notre montage, ce retard est géré électroniquement via un boîtier de commande appelé P.S.L.S (Pulse Start Laser Synchronisation).

4.2.5.1 Le cahier des charges

Le cahier des charges de la synchronisation de ces deux lasers présente plusieurs points importants. En effet, les phénomènes que nous voulons étudier présentent des temps caractéristiques d'ordres de grandeurs différents. De plus, cette différence impose que le taux de répétition des impulsions soit adapté. Ainsi, pour analyser une cinétique ayant un temps caractéristique τ de l'ordre de 10 ms, une cadence de répétitions comprise entre 10 et 30 Hz convient. Notons que pour des cinétiques plus lentes ($\tau \sim 100$ ms), cette cadence de répétition devra être plus lente (entre 1 et 3 Hz).

Le retard pompe-sonde Δt doit varier entre -200 ns et 1 s. De plus, le pas de temps entre chaque retard est variable et peut être ajusté aux différents temps caractéristiques. Il peut varier entre quelques nanosecondes et plusieurs millisecondes. Plus précisément, le pas de temps minimal accessible sera de 10 ns pour des retards compris entre -200 ns et 1 μ s. Pour des retards compris entre 1 μ s et 1 s, le pas minimal sera de 1 μ s.

En ce qui concerne le fonctionnement du laser pompe, il faut prendre en compte que la fréquence de déclenchement des lampes flash doit impérativement être fixée à 10 Hz. Cette fréquence est imposée pour assurer le bon fonctionnement du laser de pompe. En effet, elle permet d'éviter les problèmes de lentille thermique au sein du barreau de Yag.

De plus, les retards entre les impulsions TTL permettant de déclencher des lampes Flash et des Q-switch sont fixes et différents pour les deux lasers.

- Pour le Surelite, le retard est de 230 μ s $\pm$ 1 μ s
- Pour le Minilite, le retard est de 180 μ s $\pm$ 1 μ s

De plus, ces impulsions ont une durée de 20 μ s. Le boîtier va donc agir sur la fréquence de déclenchement des Q-switch.

4.2.5.2 Le boîtier P.S.L.S

La figure 4.8 présente la face avant du boîtier de contrôle des retards. Il présente quatre sorties BNC qui permettent de contrôler le déclenchement des lampes Flash et des Q-switch des Lasers Surelite et Minilite.

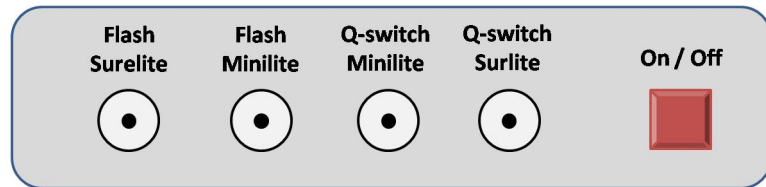


FIG. 4.8: Face avant du boîtier P.S.L.S.

La carte électronique du P.S.L.S génère des impulsions TTL de commande. Elle est également composée de deux micro-contrôleurs qui génèrent les retards. Le chronogramme de la figure montre les trains d'impulsions TTL générés permettant de commander les lasers.

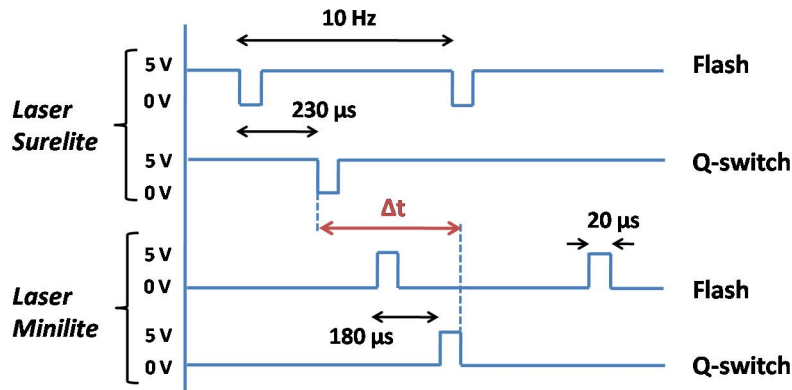


FIG. 4.9: Chronogramme des impulsions TTL générées par le P.S.L.S

Le boîtier est piloté par ordinateur via une liaison USB. Au lancement du programme, la fenêtre présentée sur la figure 4.10 s'affiche.

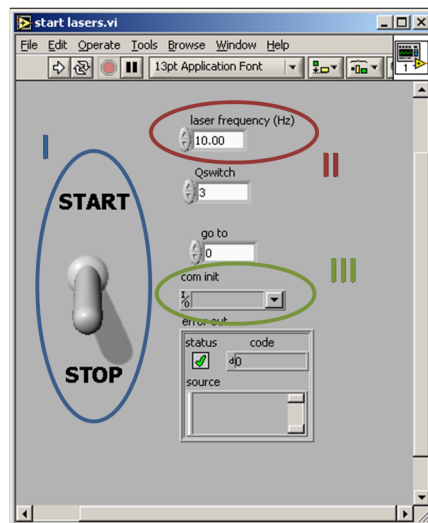


FIG. 4.10: Fenêtre de contrôle du boîtier P.S.L.S

1. *le bouton I* : ce bouton permet de démarrer les lasers. En effet, les deux lasers sont pilotés par un signal de déclenchement externe. Ainsi, ce bouton indique au boîtier qu'il doit générer les impulsions TTL de déclenchement des lampes flash et des Q-switch.

2. *la fenêtre II* : Cet afficheur permet de préciser le taux de répétition commun aux deux lasers.
3. *la fenêtre III* : Cet afficheur permet de préciser le port de communication utilisé pour dialoguer avec le boîtier.

4.3 Acquisition des mesures

4.3.1 Dispositif expérimental

Cette expérience permet de mesurer la variation de réflectivité de l'échantillon. Cette mesure est faite à l'aide de deux photodiodes silicium détectant l'intensité du faisceau sonde avant interaction avec l'échantillon (référence) et après interaction (signal). Les photodiodes convertissent en signaux électriques les intensités lumineuses détectées. Les signaux ainsi mesurés sont envoyés sur un Boxcar qui intègre chaque signal. Donc pour un délai donné entre la pompe et la sonde, on obtient une valeur en volt des intensités référence et signal. Ces valeurs sont envoyées sur une carte électronique qui les convertit en valeurs numériques. Celles-ci permettent alors de calculer la variation de réflectivité pour un délai donné. Ainsi, en faisant varier le délai, on construit point par point la cinétique de transition. La figure 4.11 présente le schéma de principe du dispositif expérimental d'acquisition.

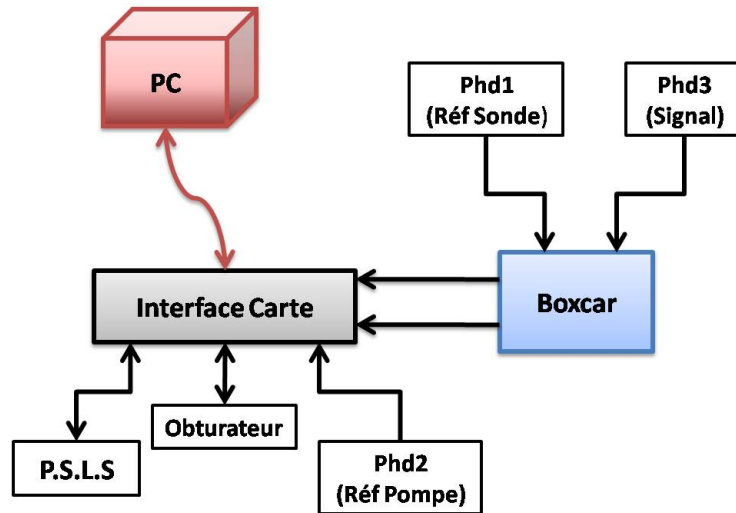


FIG. 4.11: Schéma de principe du dispositif d'acquisition

Pour améliorer la précision de la mesure, nous utilisons une troisième photodiode pour l'onde pompe. Ceci nous permet de prendre en compte d'éven-

tuelles fluctuations de la pompe. De plus, nous avons placé sur le trajet de la pompe un obturateur qui nous permet de moyenner sur plusieurs tirs de cette dernière.

Le Boxcar utilisé (voir figure 4.12) est de chez *Stanford Research Systems*. Plus précisément, c'est une porte intégratrice. En effet, ce système permet de mesurer le signal enregistré par les photodiodes. Ce dernier est envoyé sur le Boxcar où il est multiplié par une porte temporelle puis intégré. Cette mesure est déclenchée par une impulsion TTL issue du boîtier P.S.L.S, à savoir l'impulsion TTL qui déclenche le Q-switch de la sonde.



FIG. 4.12: Gate integrator SR250

Ce type de matériel génère des portes d'une largeur de 2 ns à 15 μs . Dans notre cas, nous avons réglé cette largeur à 1,2 μs . Il est à noter que le signal d'entrée ne doit pas dépasser deux Volts.

4.3.2 Acquisition de la mesure

Le signal mesuré par les photodiodes et le Boxcar sont traités par un programme *Labview* et une carte d'acquisition Lab PC+ de chez *Texas Instruments*. Cette carte permet de convertir les signaux analogiques en signaux numériques pouvant être traités sous *Labview*.

Les cinétiques que nous mesurons sont construites point par point. Chaque point est moyenné sur N mesures de la variation de réflectivité au même délai pompe-sonde. Pour chaque mesure, nous mesurons le coefficient de réflectivité diffuse $R = \frac{I_{signal}}{I_{ref}}$ en présence du faisceau pompe appelé Sig (équation 4.4 a) et sans le faisceau pompe appelé Ref (équation 4.4 b). I_{signal} et I_{ref} sont les intensités mesurées respectivement par les photodiodes signal et référence. Les mesures avec et sans le faisceau pompe permettent de calculer le coefficient de réflectivité de l'échantillon respectivement dans l'état excité et dans l'état Bas Spin.

Nous faisons donc une moyenne statistique pour mesurer signal et référence (équation 4.4)

$$\begin{cases} Sig = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \left(\frac{I_{signal}}{I_{ref}} \right)_{avec pompe} \\ Ref = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \left(\frac{I_{signal}}{I_{ref}} \right)_{sans pompe} \end{cases} \quad (4.4)$$

Nous pouvons alors mesurer la variation du coefficient de réflexion diffuse (équation 4.5)

$$\Delta R = \frac{Sig}{Ref} \quad (4.5)$$

Dans la configuration présentée dans ce chapitre, le faisceau sonde provient du laser Minilite. Ce laser est relativement stable. En effet, tir à tir, les impulsions sont stables. Le rapport signal sur bruit est alors assez bon. Dans le cas où nous voudrions utiliser l'OPO comme sonde, le signal fluctuerait beaucoup plus. Le rapport signal sur bruit serait moins bon et par conséquent la précision de mesure aussi. Ceci peut être préjudiciable dans le cas d'un signal détecté faible.

4.3.3 Exemple : *Rhodamine 6G*

Pour tester le montage, nous avons fait une mesure de la cinétique de relaxation de l'état triplet de la Rhodamine 6G. La Rhodamine est un colorant utilisé dans les lasers à colorant.

Nous avons placé dans une cellule Hellma un échantillon de colorant dissout dans de l'eau. Nous avons travaillé en transmission (absorption) et à température ambiante. Nous avons pompé à 510 nm et sondé à 532 nm. La figure 4.13 présente la cinétique de relaxation mesurée.

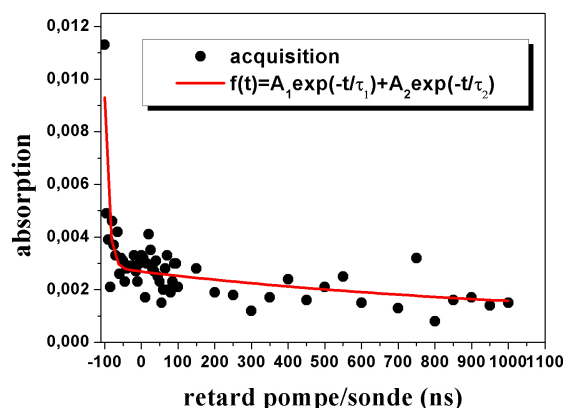


FIG. 4.13: Cinétique de relaxation de la Rhodamine 6G

Le signal mesuré était assez faible. Néanmoins, nous avons observé deux temps de relaxation, l'un très rapide et l'autre beaucoup plus long. Ce second temps ($> 1 \mu s$) correspond à la relaxation de l'état triplet.

4.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de décrire précisément l'expérience pompe-sonde résolue en temps que nous avons montée au laboratoire. Cette expérience présente des originalités.

Tout d'abord, elle permet d'étudier des cinétiques de processus photo-induits sur plusieurs échelles de temps en une mesure. En effet, la synchronisation entre les lasers pompe et sonde permet de faire évoluer le délai entre les deux avec un pas de temps variable et sur une plage allant de -200 ns à quelques secondes.

Deuxièmement, cette expérience permet des études à plusieurs longueurs d'onde grâce à l'utilisation d'un OPO (Oscillateur Paramétrique Optique). Dans ce chapitre, le montage présenté utilise l'OPO comme pompe. Néanmoins, nous avons la possibilité de le modifier afin de l'utiliser comme source sonde.

Le montage de cette expérience a nécessité la mise en commun de nombreux matériels. De plus, nous partions de zéro. La synchronisation des lasers a été faite avec l'aide précieuse de l'équipe d'électroniciens du CPMOH. L'installation et la maintenance des sources lasers a été réalisée avec l'aide de la cellule d'optique. Nous avons connu quelques mésaventures, notamment avec la carte

électronique qui gère la haute tension du Laser Surelite permettant de pomper l'OPO. Ceci a entraîné des pannes de l'OPO, notamment un endommagement du cristal de BBO. La détection et le programme de pilotage ont été réalisés au laboratoire. Leur mise en oeuvre a nécessité de prendre en compte nombre de paramètres. Par ailleurs, nous avons placé en annexe une explication plus détaillée du protocole expérimental.

Ce montage nous a permis d'étudier des composés à transition d'état de spin. Il est à remarquer que l'étude de ce type de composés nécessite un contrôle en température. Il existe, en effet, beaucoup de composés présentant des températures de transition très variées. Dans ce chapitre, le contrôle en température est réalisé avec un porte échantillon en laiton permettant une circulation d'eau effectuée grâce à un chiller. Ceci est valable pour des composés ayant des températures de transition à l'ambiante. Pour des températures plus basses (vers 150 K), il faut utiliser un cryostat à azote liquide.

Chapitre 5

Cinétique photo-induite à l'échelle nanoseconde de composés à transition d'état de spin

Le chapitre précédent nous a permis de présenter l'expérience pompe-sonde résolue en temps à l'échelle nanoseconde que nous avons développée au laboratoire. Celle-ci permet d'étudier la cinétique photo-induite de composés à transition d'état de spin sur des échelles de temps s'étendant de la nanoseconde à la seconde. Cette expérience nous a permis d'étudier l'excitation (transition $BS \rightarrow HS$) et la relaxation (transition $HS \rightarrow BS$) des processus photo-induits.

Elle a également permis d'étudier des composés présentant des températures de transition différentes. Dans un premier temps, nous allons présenter les résultats obtenus sur le composé $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ qui présente une transition à température ambiante.

5.1 Nouveaux composés à base de Fer (II)

Le développement de dispositifs photo-adressables optiquement et utilisant la transition d'état de spin nécessite de disposer de composés fonctionnant à température ambiante.

Afin de répondre à cette problématique, l'équipe de chimistes de l'ICMCB avec laquelle nous collaborons a synthétisé des composés à base de Fer (II) utilisant des ligands 4-amino-1,2,3-triazoles. Des composés présentant des transitions à température ambiante ayant une boucle d'hystérésis thermique ont ainsi été mis au point.

5.1.1 Propriétés de ces composés

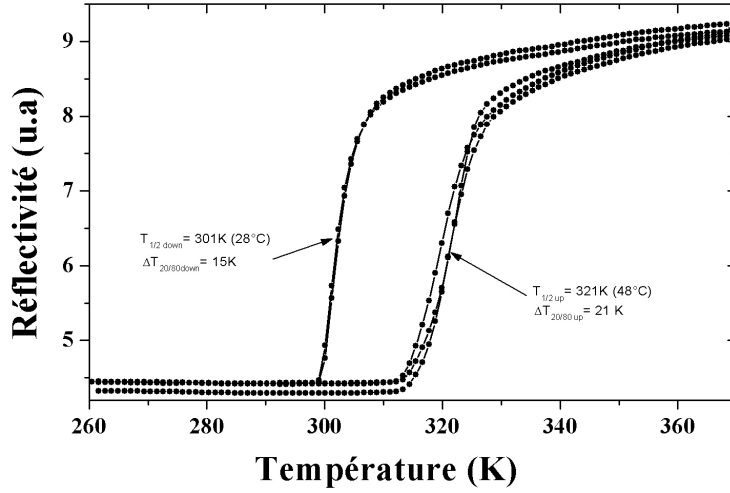


FIG. 5.1: Variation de la quantité de molécules Haut Spin en fonction de la température.

La figure 5.1 présente la variation de la réflectivité en fonction de la température pour l'un de ces composés : le $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$. Lors des cycles de chauffage et de refroidissement, les températures de transition sont respectivement de 48°C et 28°C. Les composés que nous avons étudiés se présentent sous la forme de poudre de monocristaux ayant des tailles variables de la centaine de microns à la centaine de nanomètres. En l'occurrence, le composé présenté sur la figure 5.1 est composé de grains ayant des tailles comprises entre 100 μm et 250 μm .

Ce type de composé présente un fort thermochromisme. De couleur rose dans l'état de Bas Spin, il devient blanc dans l'état de Haut Spin. Cette transition peut être induite optiquement. La figure 5.2 illustre le changement de couleur associé à la transition d'état de spin induite par une impulsion laser à 532 nm. Seule la zone éclairée change de couleur. La température a été choisie afin de travailler au sein de la boucle d'hystérésis thermique. Le spot blanc, où la transition a été photo-induite, disparaît dès que la température de l'échantillon est en dehors de la boucle d'hystérésis thermique. Nous observons donc clairement un effet LIESST au sein de la boucle d'hystérésis.

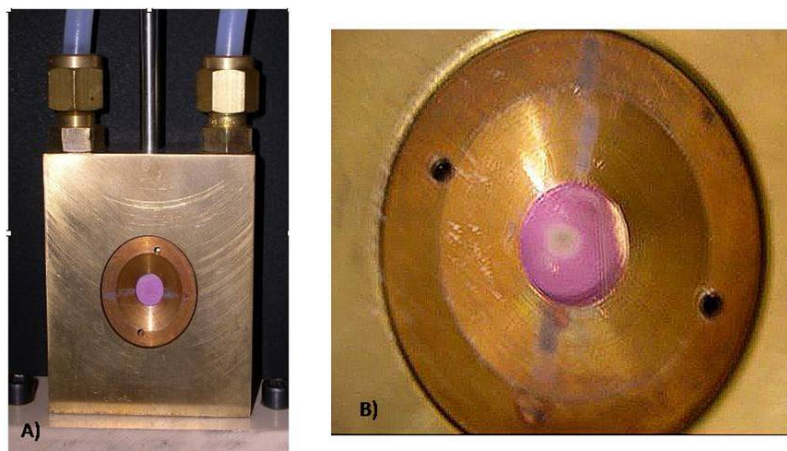


FIG. 5.2: Effet LIESST sur les composés du Fe (II) et ligand triazole : a) Rose avant l'impulsion b) Blanc après l'impulsion.

5.1.2 Effet de la taille

La synthèse de ce même type de composé permet de faire varier la taille des monocristaux. Des particules sphériques ayant des tailles de 30 nm et 70 nm ont ainsi été réalisées. La figure 5.3 montre l'évolution de la réflectivité en fonction de la température pour ces composés. On note que lorsque la taille des particules diminue, la transition est de moins en moins abrupte et la largeur de la boucle d'hystérésis thermique est réduite. Cependant, quelle que soit la taille des particules, nous avons pu observer le phénomène de LIESST.

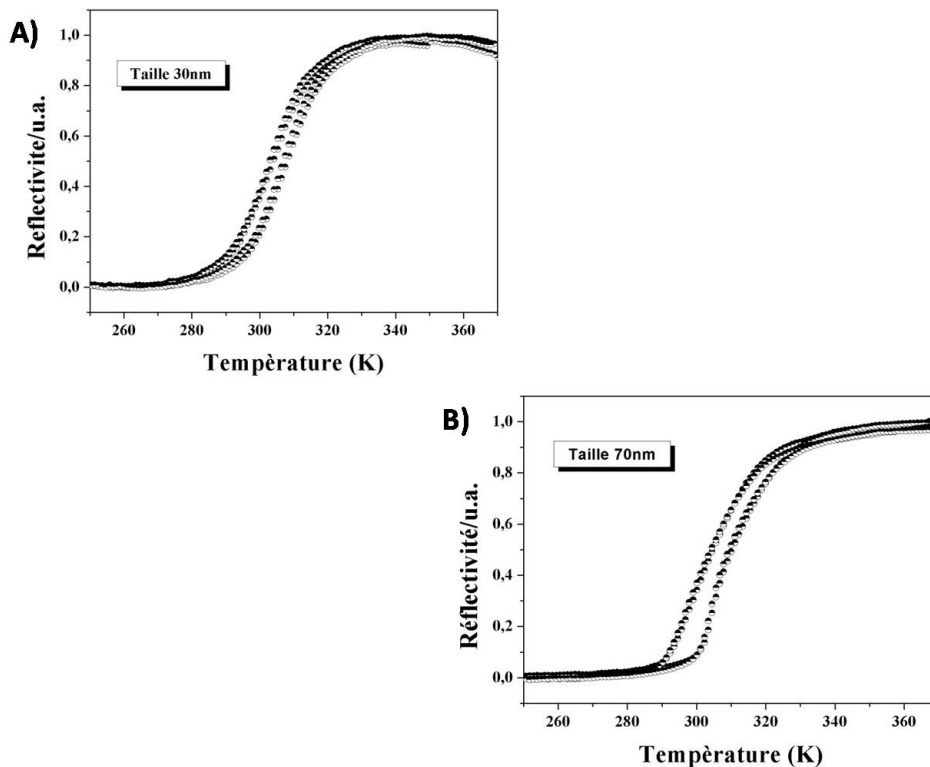


FIG. 5.3: Courbes de réflectivité en fonction de la température pour des composés ayant des tailles de (A) 30 nm et (B) 70 nm.

5.1.3 Cinétique de la transition photo-induite du $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$

Pour étudier la cinétique de la transition photo-induite dans ces composés, nous avons utilisé notre montage pompe-sonde résolu en temps à l'échelle nanoseconde. L'impulsion pompe est ici générée par l'OPO. En effet, sur ce composé, une excitation efficace n'est induite que pour des faibles longueurs d'onde ($\lambda \leq 450 \text{ nm}$). Dans ce domaine spectral, nous pensons que la bande de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) associée à l'état Bas Spin est responsable de la photoexcitation. Le changement de réflectivité a été enregistré pour $\lambda = 532 \text{ nm}$ car la disparition de la bande d-d du Fer située à cette longueur d'onde est responsable du changement de couleur de l'échantillon.

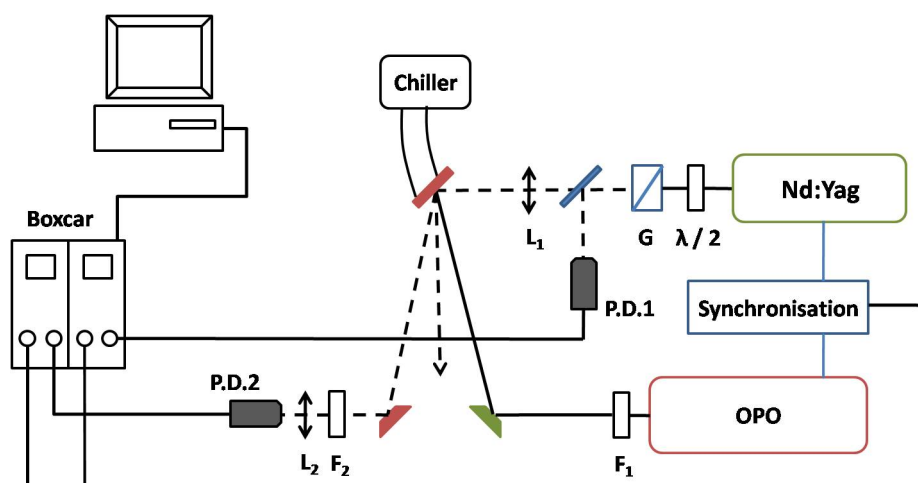


FIG. 5.4: Schéma de principe de l'expérience pompe-sonde résolue en temps à l'échelle de la nanoseconde.

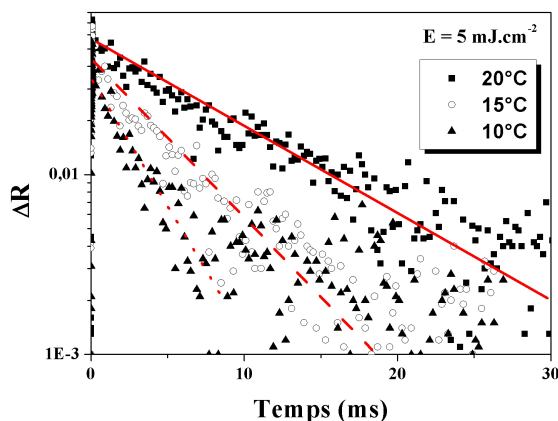


FIG. 5.5: Cinétiques photo-induites du $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ en fonction de la température.

Sur la figure 5.5, les cinétiques de photocommutation du $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ mesurées à différentes températures présentent un comportement similaire. Ces mesures ont été effectuées à des températures plus ou moins proches de la boucle d'hystérésis thermique. La densité d'énergie par unité de surface ou fluence utilisée pour exciter l'échantillon était de $5 mJ.cm^{-2}$.

Bien qu'un changement de couleur soit enregistré au niveau de la zone éclairée par le faisceau laser, le changement de réflectivité est au maximum égal à

10 % de celui enregistré lors d'une transition purement thermique. Le maximum de transfert a été obtenu pour une densité d'énergie par unité de surface de 9 mJ.cm^{-2} . Sur la figure 5.5, les cinétiques enregistrées pour différentes températures ont été représentées. Nous constatons que les relaxations sont mono-exponentielles. Le faible nombre de molécules photo-excitées pourrait expliquer l'absence de décroissance sigmoïdale, signature d'un comportement coopératif. Néanmoins, on note clairement que plus l'on se rapproche de la boucle d'hystérésis thermique, plus la relaxation est lente.

Nous avons également enregistré la cinétique de relaxation en faisant varier l'énergie des impulsions d'excitation tout en fixant la température initiale à $T = 10^\circ\text{C}$. La figure 5.6 présente les résultats obtenus. L'évolution de la relaxation est très similaire à celle observée lorsque l'on fait varier la température de l'échantillon. En effet, la hausse de la puissance d'excitation induit un ralentissement de la cinétique.

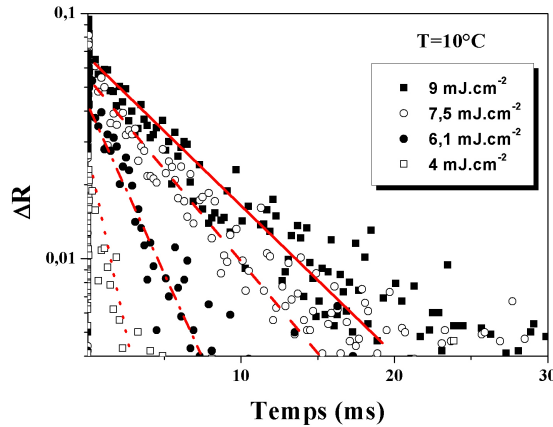


FIG. 5.6: Cinétiques photo-induites du $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ en fonction de la puissance d'excitation.

Nous avons réalisé les mêmes expériences en faisant varier la taille des particules constituant la poudre photo-excitée. La figure 5.7 présente l'évolution de la cinétique de relaxation pour une poudre composée de particules ayant des tailles de 70 nm de diamètre en fonction de l'intensité d'excitation. Nous notons l'apparition de deux temps caractéristiques qui, aux incertitudes de mesures près, ne semblent pas varier avec la puissance d'excitation.

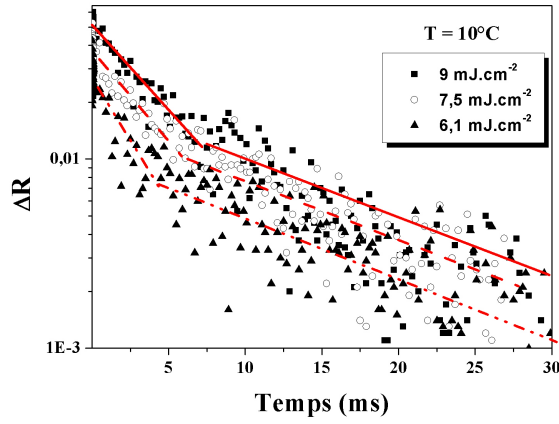


FIG. 5.7: Evolution des cinétiques photo-induites en fonction de l'intensité d'excitation pour la poudre composée de particules de 70 nm de diamètre.

La figure 5.8 présente l'évolution de la cinétique de relaxation pour une poudre composée de particules ayant des tailles de 30 nm de diamètre. Dans ce dernier cas, nous avons fait varier la température de l'échantillon et la densité de puissance d'excitation par unité de surface. Dans le cas (A), la fluence d'excitation est fixée à 6 mJ.cm^{-2} et les cinétiques sont enregistrées pour trois températures 5°C , 10°C et 15°C . Dans le cas (B), la température est fixée à 15°C et les cinétiques sont enregistrées pour des densités de puissance d'excitation par unité de surface de $6,1 \text{ mJ.cm}^{-2}$, $7,5 \text{ mJ.cm}^{-2}$ et 9 mJ.cm^{-2} .

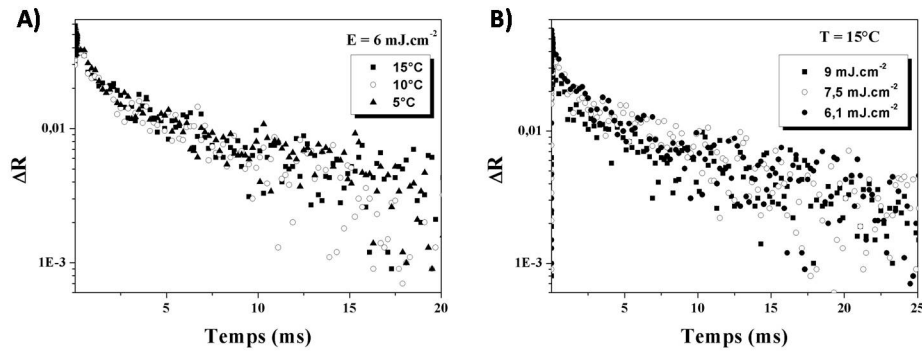


FIG. 5.8: Evolution des cinétiques photo-induites en fonction de la température (A) et de la fluence d'excitation (B).

La variation de densité de puissance pour l'excitation à température fixe

ou de la température à densité de puissance fixe ne semblent pas affecter la cinétique de relaxation.

5.1.4 Relaxation

Les figures 5.5 et 5.6 présentent la relaxation de la transition photo-induite respectivement en fonction de la température et de l'intensité d'excitation pour la poudre composée de grains ayant des tailles de 100 μm à 250 μm . Comme nous l'avons souligné, cette relaxation est monoexponentielle.

$$\Delta R_{HS}(t) = \Delta R_{HS}(T_{photo}) \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (5.1)$$

Nous observons des temps caractéristiques allant de 4,5 ms à 16 ms en fonction de la température et de 3 ms à 13 ms en fonction de l'intensité d'excitation. De plus, il est à noter que les temps de relaxation observés sont plus rapides que pour le composé avec ligand PM-BiA dans lequel le temps caractéristique de relaxation est de l'ordre de quelques centaines de millisecondes.

Par ailleurs, nous pouvons noter sur la figure 5.9 que ces temps caractéristiques de relaxation augmentent linéairement avec la température et l'intensité d'excitation. Les pentes de ces deux droites sont respectivement de $\sim 0,76 \text{ ms} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ et de $\sim 2 \text{ ms} \cdot \text{mJ}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Si on admet que le processus de relaxation est effectué à température constante, nos données semblent indiquer qu'il faut $0,38 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour élever la température de 1°C .

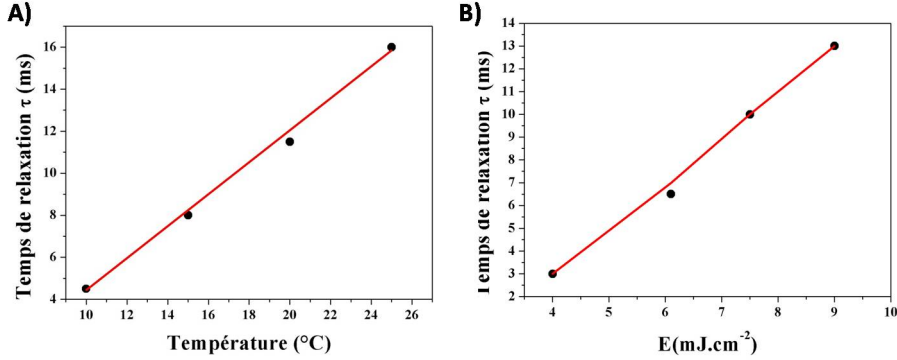


FIG. 5.9: Evolution du temps de relaxation en fonction de la température (A) et de l'intensité d'excitation (B).

Pour les poudres composées de grains de 70 nm de diamètre, la relaxation peut être modélisée par la somme de deux exponentielles décroissantes ayant

chacune un temps caractéristique, respectivement τ_1 et τ_2 . Le couple de temps caractéristiques pour la relaxation est $\tau_1 \sim 1$ ms et τ_2 de l'ordre de 10 ms. Dans le cas du composé formé de nanoparticules de 30 nm, il est difficile de dégager un ou deux temps caractéristiques.

5.2 Etudes temporelles de la cinétique du $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$

Les cinétiques étudiées ont été représentées sur une échelle linéaire en temps. Or les temps caractéristiques de la photo-excitation et de la relaxation sont très différents. Cette échelle des temps n'est donc pas adaptée à l'analyse de la cinétique de formation de l'état Haut Spin. Elle ne permet pas de suivre la cinétique de transition $BS \rightarrow HS$. Nous devons, par conséquent, analyser séparément la relaxation et la photoexcitation.

5.2.1 Photo-excitation : *Effet de la température*

La figure 5.10 présente les deux étapes mises en évidence pour la photo-excitation de la poudre de $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ composée de grains de 100 à 250 μm . Pour une densité de puissance de 4 $mJ.cm^{-2}$, ces cinétiques ne dépendent pas de la température initiale de l'échantillon (10°C, 15°C et 20°C). Les courbes A et B mettent respectivement en évidence la première étape ($0 \leq t \leq 300$ ns) et la seconde étape (300 ns $\leq t \leq 20$ μs) de la photocommutation. Sur la figure B, on constate qu'après une évolution rapide, la réflectivité reste à un niveau presque constant durant environ 100 μs .

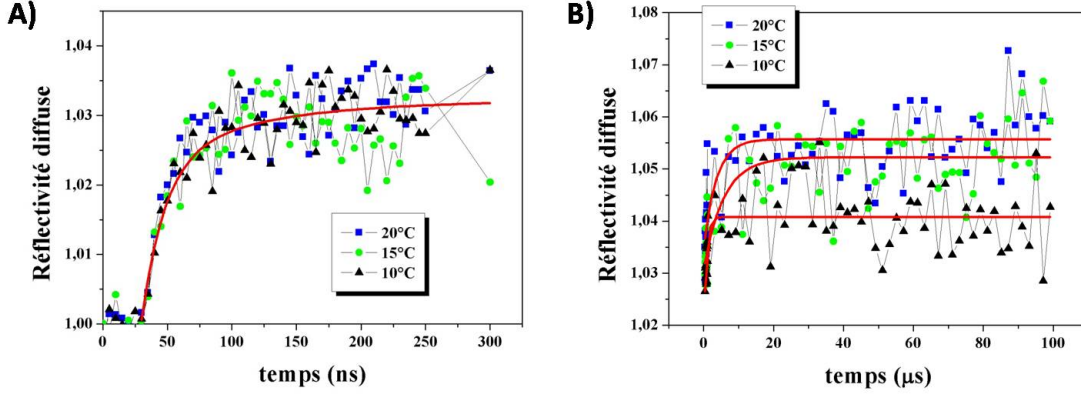


FIG. 5.10: Photo-excitation du $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ en fonction de la température.

Le premier point que l'on note, là encore, est que la photocommutation du composé n'est pas instantanée. On remarque cependant que cette cinétique de photocommutation apparaît avec des temps caractéristiques très différents. La transition semble se produire en deux étapes bien distinctes.

Nous avons modélisé chacune des deux étapes d'excitation par l'équation 5.2.

$$\Delta R_{HS}(t) = \Delta R_i \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_i} \right) \right) \text{ avec } i = 1, 2 \quad (5.2)$$

Sur la figure 5.10, nous avons représenté les courbes obtenues avec cette modélisation. Elles sont en bon accord avec les données expérimentales. Nous trouvons deux temps caractéristiques correspondant respectivement à la première étape et à la seconde. Ces temps sont respectivement $\tau_1 \sim 110$ ns et $3 \mu s < \tau_2 < 12 \mu s$ pour la première et la seconde étape.

Il est également frappant de noter que quelle que soit la température initiale de l'échantillon, l'amplitude de la variation de réflectivité aux temps très courts ($0 \leq t \leq 300$ ns) reste, aux incertitudes de mesure près, de l'ordre de 3 %. Les variations de réflectivité apparaissant aux temps plus longs (300 ns $\leq t \leq 20$ μs) ont des amplitudes qui varient entre 1 % et 3 %.

Nous avons représenté sur la figure 5.11 l'évolution de la cinétique de photo-excitation pour une poudre de nanoparticules ayant des tailles de 30 nm en fonction de la température et à une puissance fixée à 5 mJ.cm^{-2} . Nous constatons que la photocommutation se produit en une seule étape. Le niveau photo-induit reste stable pendant environ 80 μs. Ce temps est plus court que celui

mesuré pour la poudre composée de grains de $100\ \mu m$ à $250\ \mu m$. Nous avons représenté cette cinétique pour t compris entre 0 et 900 ns. Elle peut être paramétrée avec un seul temps caractéristique $\tau \sim 100\ ns$.

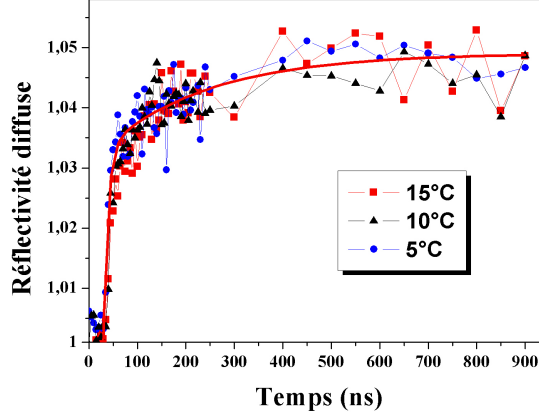


FIG. 5.11: Photo-excitation du composé ayant des particules de taille de 30 nm en fonction de la température.

Plusieurs remarques peuvent être faites sur ces mesures :

- La présence d'une large boucle d'hystérésis se traduit par une photo-excitation $BS \rightarrow HS$ en deux étapes ;
- Le temps caractéristique associé à la première étape est le même ($\sim 100\ ns$) quelle que soit la taille des grains constituant le composé ;
- A puissance d'excitation constante, la température initiale de l'échantillon n'influe pas sur la cinétique associée à la première étape ;
- Dans le cas d'un composé ayant une boucle d'hystérésis thermique, la température initiale influe sur la seconde étape de la photo-excitation. Le niveau photo-induit s'établit sur des temps caractéristiques de $3\ \mu s$ à $12\ \mu s$;
- Enfin, le niveau photo-induit reste stable durant $100\ \mu s$ pour la poudre composée de grains ayant des tailles de $100\ \mu m$ à $250\ \mu m$ et durant $80\ \mu s$ pour la poudre de nanoparticules ayant des tailles de 30 nm.

5.2.2 Photo-excitation : *Effet de la puissance laser*

Sur la figure 5.12, nous avons reporté, pour différentes intensités du faisceau pompe (4 , 6,1 , 7,5 et 9 $mJ.cm^{-2}$) et $T = 10^\circ C$, la cinétique de la photo-excitation $BS \rightarrow HS$ sur une poudre composée de grains ayant des tailles de

100 μm à 250 μm . Les temps caractéristiques des deux étapes évoluent peu. Par contre, l'amplitude du changement de réflectivité associé à chacune des étapes varie avec la densité d'énergie par unité de surface de l'impulsion excitatrice.

Il est également intéressant de noter qu'aux temps longs, l'accroissement de réflectivité est de l'ordre de 2,5 % quelle que soit la densité d'énergie par unité de surface utilisée.

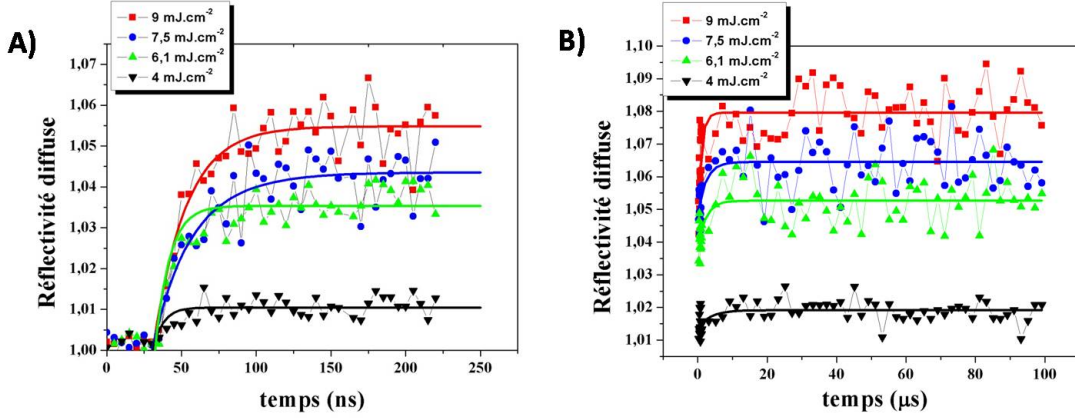


FIG. 5.12: Photo-excitation du $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ (taille de particules comprise entre 100 μm à 250 μm) en fonction de l'intensité pompe.

Par ailleurs, nous avons représenté la variation de réflectivité maximum en fonction de la densité d'énergie par unité de surface sur la figure 5.13. Nous constatons qu'il existe une relation quadratique entre ΔR et E .

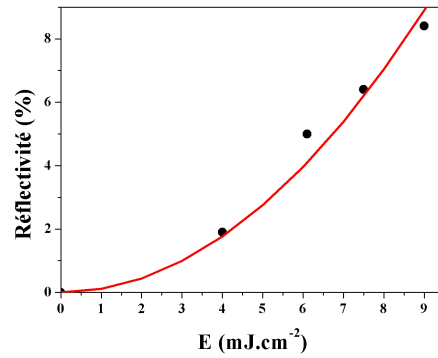


FIG. 5.13: Variation de réflectivité en fonction de la fluence d'excitation.

Pour la poudre composée de nanoparticules ayant des tailles de 70 nm, le comportement est similaire. La cinétique de la photo-excitation se déroule en deux étapes. Pour la première étape, le temps caractéristique varie très peu en fonction de l'intensité. Il est d'environ 100 ns. La seconde étape est plus nettement influencée. Le temps caractéristique évolue de 12 μ s à 15 μ s. Par contre pour une densité d'énergie de 6,1 mJ.cm⁻², la présence d'une deuxième étape est difficilement décelable. Dans tous les cas, l'état photo-induit reste stable $\sim$ 90 μ s puis le système relaxe lentement vers l'état de BS.

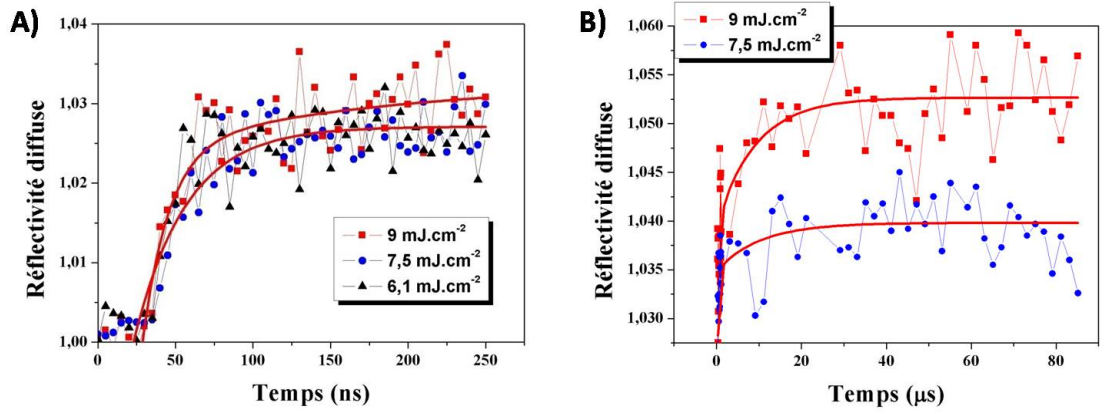


FIG. 5.14: Photo-excitation du $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ ($r = 70$ nm) en fonction de l'intensité pompe.

Enfin, la figure 5.15 présente l'évolution de la réflectivité en fonction de la densité d'énergie par unité de surface pour le composé formé de nanoparticules de 30 nm. La puissance excitatrice n'a d'influence que sur l'amplitude de la variation de réflectivité. Celle-ci s'effectue en une seule étape et sur des temps caractéristiques de l'ordre de 100 ns. L'état photo-induit reste stable durant 80 μ s.

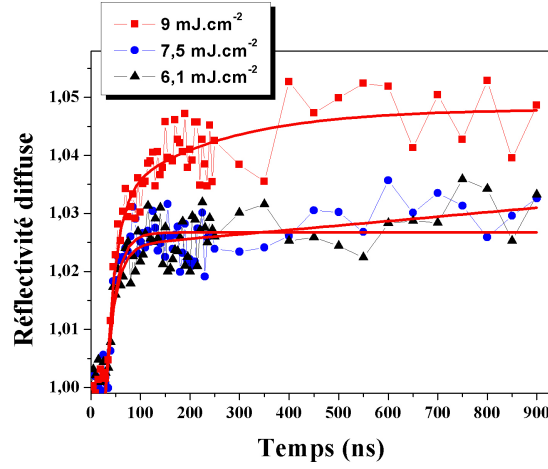


FIG. 5.15: Photo-excitation du $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ ($r = 30\text{ nm}$) en fonction de l'intensité pompe

Plusieurs remarques peuvent être faites

- Pour les trois composés, la puissance excitatrice influe sur l'amplitude de la variation de réflectivité et peu sur la cinétique de photo-excitation $BS \rightarrow HS$;
- Quand la taille des particules diminue et que la largeur du cycle d'hystérésis se réduit, la transition $BS \rightarrow HS$ s'effectue en une seule étape ;
- Quelle que soit la taille des particules, le temps caractéristique aux temps courts est de l'ordre de 100 ns ;
- Le second temps caractéristique varie avec la taille des particules. Il est de 10 μs pour des tailles de 100 μm à 250 μm et de 12 μs à 15 μs pour des tailles de 70 nm. Nous pouvons noter que ce temps est légèrement plus long lorsque la taille diminue ;
- L'état photo-induit reste stable pendant 100 μs , 90 μs et 80 μs respectivement pour les poudres composés de particules ayant des tailles de 100 μm à 250 μm , 70 nm et 30 nm.

5.3 Discussion des résultats obtenus sur le $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$

5.3.1 Quelles sont les différentes contributions à la variation d'indice ?

Les caractéristiques physiques de nos composés dépendent de l'état thermodynamique du système étudié. Cet état thermodynamique est fixé par la pression p , la température T et la fraction massique C de molécules dans l'état HS du composé. Toutes les grandeurs physiques telles que l'indice de réfraction n ou l'absorption k dépendent de ces trois quantités. Ainsi, n et k sont des fonctions de p , T et C . On peut estimer l'évolution de n et k pour de faibles variations de ces trois paramètres et écrire :

$$n(p_0 + \Delta p, T_0 + \Delta T, C_0 + \Delta C) = n(p_0, T_0, C_0) + \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_{T_0, C_0} \Delta p + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p_0, C_0} \Delta T + \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)_{p_0, T_0} \Delta C \quad (5.3)$$

$$k(p_0 + \Delta p, T_0 + \Delta T, C_0 + \Delta C) = k(p_0, T_0, C_0) + \left(\frac{\partial k}{\partial p}\right)_{T_0, C_0} \Delta p + \left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_{p_0, C_0} \Delta T + \left(\frac{\partial k}{\partial C}\right)_{p_0, T_0} \Delta C \quad (5.4)$$

Si maintenant ces trois variables dépendent du temps, on doit avoir :

$$n(p_0 + \Delta p(t), T_0 + \Delta T(t), C_0 + \Delta C(t)) = n(p_0, T_0, C_0) + \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_{T_0, C_0} \Delta p(t) + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p_0, C_0} \Delta T(t) + \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)_{p_0, T_0} \Delta C(t) \quad (5.5)$$

$$k(p_0 + \Delta p(t), T_0 + \Delta T(t), C_0 + \Delta C(t)) = k(p_0, T_0, C_0) + \left(\frac{\partial k}{\partial p}\right)_{T_0, C_0} \Delta p(t) + \left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_{p_0, C_0} \Delta T(t) + \left(\frac{\partial k}{\partial C}\right)_{p_0, T_0} \Delta C(t) \quad (5.6)$$

On note ainsi que pour décrire l'évolution de l'indice de réfraction ou de l'absorption au cours du temps, il est nécessaire de connaître les variations de pression, température ou concentration dans l'échantillon. Les lois de conservation de la masse, de l'impulsion, de l'énergie et du nombre de particules permettent de relier les évolutions de ces trois quantités en présence de gradient de pression, de température et de concentration dans le composé.

Pour simplifier notre approche, nous considérons dans la suite qu'aux échelles de temps que nous explorons après excitation par une impulsion, nos mesures ne sont sensibles qu'aux variations de température et de concentration. L'équation d'évolution de la chaleur en présence d'une excitation impulsionnelle s'écrit

$$\frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} = D_{th} \nabla^2 (\Delta T(r, t)) + \alpha E^2(r, t) \delta(t) \quad (5.7)$$

Dans cette expression, D_{th} est la diffusivité thermique du composé. α est le coefficient reliant la variation de température au champ électrique appliqué. Le second terme de la partie droite de cette expression correspond à la chaleur déposée à l'instant $t = 0$.

A ces équations, il faut bien sûr rajouter des conditions aux limites. Celles-ci dépendent des configurations expérimentales. Dans notre cas particulier, on peut considérer que la surface de la poudre est constituée de grains répartis de manière homogène et en contact les uns avec les autres. Ces grains ont un coefficient d'absorption important. On peut considérer que la longueur de pénétration L_P de la longueur d'onde d'excitation est de l'ordre de 500 nm [Loutete]. Celle-ci est donc petite devant la taille d de certains grains mais grande devant la taille d'autres grains. Nous aurons ainsi deux cas particuliers à considérer $L_P \ll d$ et $L_P \gg d$ où d est le diamètre des particules constituant la poudre.

L'impulsion excitatrice va apporter à chaque grain dans la zone du spot laser une quantité de chaleur qui va diffuser à l'intérieur des particules. Sans résoudre l'équation de la chaleur, dans ce cas particulier, on peut estimer le temps caractéristique τ d'homogénéisation de la température au sein de la particule. Il est déterminé par le diamètre de la particule d et la diffusivité thermique de la particule D_{th} .

$$\tau = \frac{d^2}{4\pi^2 D_{th}} \quad (5.8)$$

Sachant que la diffusivité thermique d'un polymère tel que celui étudié est de l'ordre de $1,6 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Nunes] et que les grains ont une taille typique de 100 μm , on trouve que l'échantillon a atteint une température homogène en environ 1,5 ms. Ce calcul néglige la dissipation par la particule de la chaleur apportée.

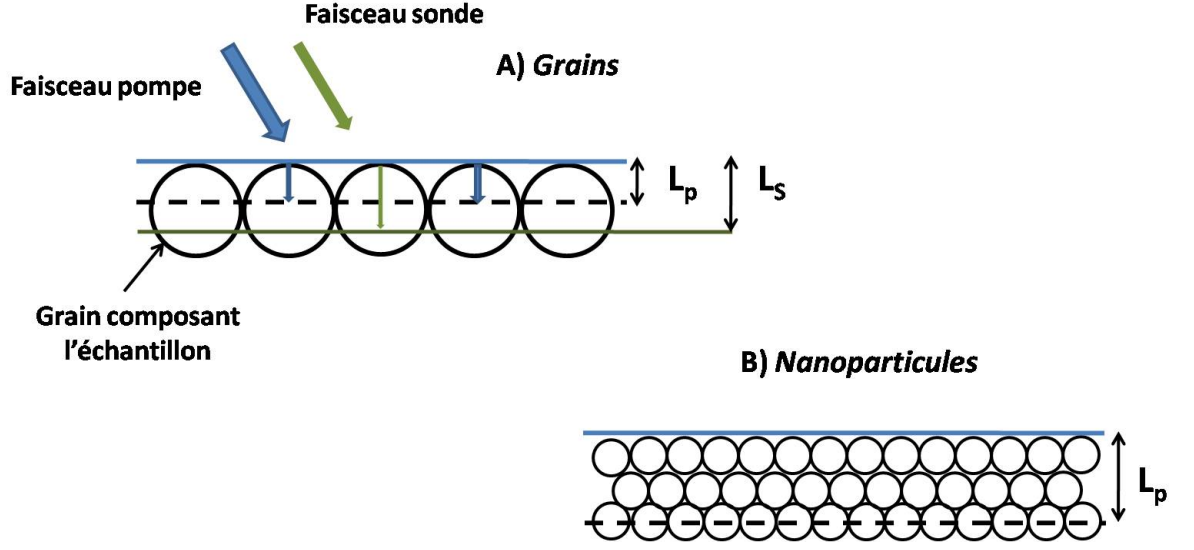


FIG. 5.16: Longueur de pénétration à la longueur d'onde pompe dans l'échantillon composé de grains (A) ou de nanoparticules (B).

Il est cependant important de noter qu'au cours de cette thermalisation, la température à l'échelle de la longueur de pénétration de l'onde sonde évolue avec un temps caractéristique τ_{th}^s

$$\tau_{th}^s = \frac{(L_s)^2}{4\pi^2 D_{th}} \quad (5.9)$$

Pour une longueur de pénétration typique de la sonde $L_s = 1 \mu\text{m}$ [Loutete], on a $\tau_{th}^s \sim 160 \text{ ns}$. Ce temps caractéristique est proche de celui que nous avons mesuré.

Au-delà de ce temps caractéristique, il est également important d'estimer l'élévation locale de température après ce temps caractéristique. L'élévation de température moyenne du grain peut s'exprimer en fonction de la fraction d'énergie laser absorbée par les particules Q (J), la densité volumique du composé ρ (kg.m^{-3}) et la chaleur spécifique C_P ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

$$\Delta T^{eq} = \frac{Q}{\left(\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3\right) \rho C_P} = \frac{6Q}{\pi d^3 \rho C_P} \quad (5.10)$$

Bien avant d'atteindre ce régime, l'énergie absorbée par la particule est dissipée sur une fine couche ayant une épaisseur L_s . L'élévation de température locale est alors :

$$\Delta T_{max}^S = \frac{Q}{\pi L_S d^2 \rho C_P} \quad (5.11)$$

Ainsi, bien que la température moyenne de la particule après diffusion dans tout son volume puisse être faible, à l'échelle de τ_{th}^s , la variation de température est temporairement beaucoup plus importante. Le rapport des hausses de température est proportionnel au rapport entre la taille de la particule et la longueur de pénétration de la sonde.

$$\frac{\Delta T_{max}^S}{\Delta T^{eq}} = \frac{d}{6 \times L_S} \quad (5.12)$$

Dans le cas des grains ayant une taille de 100 μm et une longueur de pénétration de la sonde de 1 μm , on trouve que la hausse locale de température est 16 fois plus grande que la hausse moyenne de la particule. En admettant que 10 % de l'énergie déposée, soit 9 mJ.cm^{-2} , est absorbée par l'échantillon et sachant que la chaleur spécifique de nos composés est de 0,174 $\text{J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ et leur densité volumique de l'ordre de 1,5 g.cm^{-3} , on trouve que la température moyenne de la particule après diffusion est d'environ 18 K et la hausse de température locale de 288 K. Ainsi, aux temps courts, l'élévation locale de température est extrêmement importante.

Par ailleurs, lorsque nous avons tracé l'évolution du temps caractéristique de relaxation en fonction de la température initiale de l'échantillon et en fonction de l'énergie déposée par unité de surface (voir figure 5.9), nous avons observé que pour une densité d'énergie de 0,38 mJ.cm^{-2} , nous devions augmenter la température de 1°C.

La relaxation débute au bout d'un temps caractéristique de 100 μs . En utilisant l'équation 5.8, on trouve une longueur caractéristique associée de $L = 25 \mu\text{m}$. Si nous calculons la hausse de température induite par cette densité d'énergie, en considérant que le volume est un cylindre ayant pour base la surface éclairée par le spot laser et une hauteur égale à la longueur L , nous trouvons une hausse de température $\Delta T = 0,6^\circ\text{C}$.

5.3.2 Transition photo-induite : cas $L_P < L_S \ll d$

La variation de température locale d'un échantillon placé près d'une boucle d'hystérésis peut le conduire dans une zone où l'équilibre thermodynamique dans lequel il se trouvait est instable. Ceci permet donc d'engendrer une transition de phase localisée. Dans ce cas, la transition est induite par une trempe thermique. Tout se passe alors comme si l'échantillon était placé brutalement à une température T pour laquelle l'état BS est instable.

Au-delà de cet effet, le faisceau laser absorbé par l'échantillon va également promouvoir un certain nombre de molécules de l'état BS à l'état HS. Ceci revient à faire varier localement la densité de molécules dans l'état HS. Là encore, si l'échantillon est au voisinage de sa courbe de coexistence c'est-à-dire proche de la boucle d'hystérésis, cette variation locale de concentration peut induire une transition de phase localisée. Tout se passe maintenant comme si le système était placé à une température pour laquelle l'état BS n'est plus stable. On peut considérer que dans ce cas on réalise une trempe en concentration et non plus une trempe en température.

Expérimentalement, il est difficile de discerner les deux mécanismes. En pratique les deux phénomènes coexistent. Seules leurs cinétiques permettent de les différencier. La promotion par l'absorption d'un photon d'une molécule d'un état BS vers un état HS est instantanée par rapport au temps de diffusion thermique. Par contre, on conçoit aisément que la croissance de domaines HS dans un système initialement BS soit un mécanisme lent. On peut donc séparer les étapes de thermalisation locale et de croissance de domaines HS. Il est cependant important de noter que la présence de germes HS dans la phase BS va faciliter grandement la croissance des domaines HS.

La figure 5.17 présente le schéma de principe du scénario que nous proposons pour rendre compte de nos résultats expérimentaux.

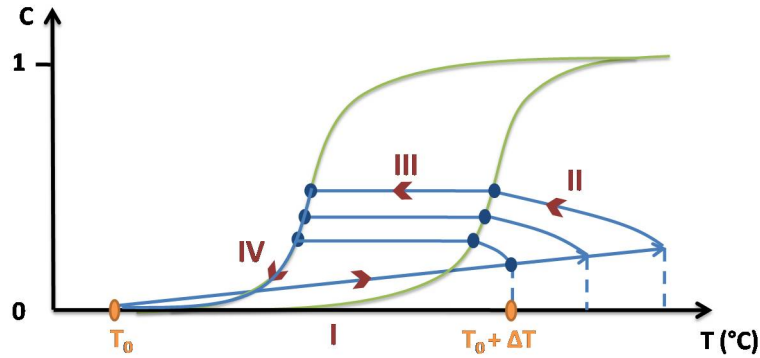


FIG. 5.17: Schéma de principe de la transition photo-induite pour le composé formé de grains de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre.

1. *Etape I* : Suite à l'irradiation, l'énergie déposée à la surface de l'échantillon va diffuser au sein du matériau. Cette trempe thermique va conduire le système dans une zone où l'état de Bas Spin est instable. De plus, un certain nombre de molécules vont transiter dans l'état de Haut Spin. Cette première étape correspond à une thermalisation de l'échantillon et à la création de germes Haut Spin. Elle se traduit sur la cinétique par

une première variation de la réflectivité (figure 5.18).

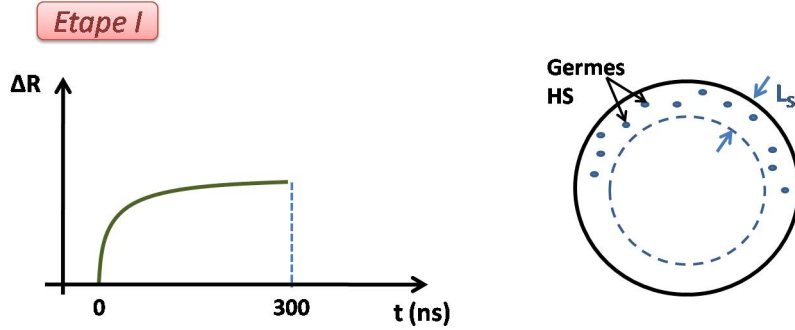


FIG. 5.18: Aspect cinétique de la première étape et schéma de principe du processus à l'échelle d'un grain.

2. *Etape II* : Les germes Haut Spin vont croître. Dans un premier temps, la croissance des domaines HS va être rapide car la phase BS est fortement éloignée de sa température d'équilibre. Néanmoins au cours du temps, la quantité de chaleur déposée à la surface va diffuser et donc la température localement vue par le faisceau sonde va diminuer. Les domaines vont alors progressivement cesser de croître. D'un point de vue cinétique, ceci se traduit par une stabilisation de la variation de réflectivité (figure 5.19).

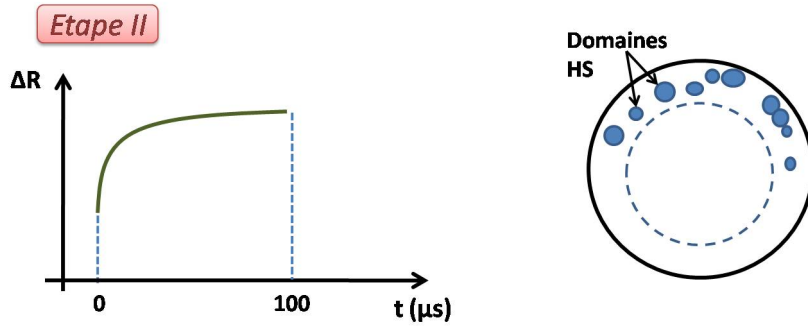


FIG. 5.19: Aspect cinétique de la deuxième étape et processus à l'échelle d'un grain.

3. *Etape III* : Au sein de la boucle d'hystérésis, le niveau reste stable. Ceci se traduit sur la cinétique par un plateau.
4. *Etape IV* : Lorsque la température locale diminue, elle finit par atteindre une valeur pour laquelle le système rejoint la branche descendante de la

courbe d'hystérésis. Les domaines Haut Spin sont alors instables et ils relaxent (figure 5.20)

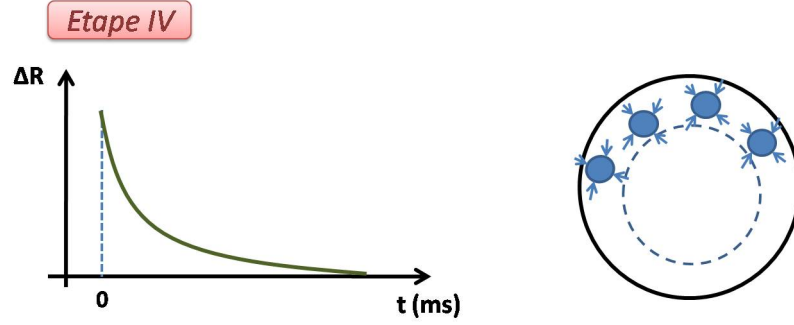


FIG. 5.20: Aspect cinétique de la quatrième étape et processus à l'échelle d'un grain.

5.3.3 Effet de la taille sur la transition photo-induite

Dans le cas des systèmes composés de nanoparticules, les longueurs de pénétration de la pompe et de la sonde sont bien supérieures au diamètre des particules. Nous considérons que l'échantillon est alors formé d'une succession de strates de nanoparticules (voir figure 5.16). Nous considérons par ailleurs que les contacts entre les particules assurent un très bon échange thermique. Nous admettons donc que le système est caractérisé par une diffusivité thermique qui doit être supérieur mais du même ordre de grandeur que celle du composé massif. Dans ces conditions, la thermalisation de l'épaisseur sondée par le faisceau sonde s'effectue avec un temps caractéristique similaire $\tau \sim 160$ ns. La variation de réflectivité associée aux variations de température doit donc être similaire.

Pour la seconde étape, la situation diffère entre les nanoparticules de 70 nm de diamètre et celle de 30 nm. Nous observons la présence d'un second temps de montée uniquement dans le cas des particules de 70 nm. Néanmoins, le scénario envisagé pour les grains doit rester valable pour les deux tailles de nanoparticules étudiées. En effet, nous avons montré que la taille des particules modifiait la boucle d'hystérésis thermique. La réduction de la taille entraîne une diminution de l'hystérésis voire sa disparition. Dans le cas des poudres composées de grains de $100 \mu\text{m}$ de diamètre, la transition est fortement du premier ordre. En réduisant la taille, cette transition a un caractère de plus en plus faiblement du premier ordre (i.e de plus en plus fortement du second ordre). D'un point de vue cinétique, ceci engendre un ralentissement critique de

la croissance des domaines. Ceci apparaît nettement entre la poudre composée de nanoparticules de 70 nm et celle composée de nanoparticules de 30 nm. En effet, pour les nanoparticules de 30 nm, nous pensons que la cinétique de croissance devient tellement lente que le système relaxe avant que nous puissions observer un effet dû à la croissance des domaines Haut Spin. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les temps caractéristiques associés à la croissance des domaines HS sont similaires pour les grains et les nanoparticules de 70 nm.

Suivant la taille des particules, un phénomène important doit être considéré aux temps longs. Lifshitz et Slyozov [Lifshitz, Marqusee] ont calculé la distribution de taille $f(r, t)$ du phénomène de croissance. Cette théorie prend en compte le fait qu'en fin de croissance, les domaines les plus gros croissent au détriment des plus petits qui fusionnent avec les plus gros. Ainsi au cours du temps, seuls les plus gros domaines subsistent. Comme nous l'avons dit, dans le cas des nanoparticules, la taille des domaines ne peut être supérieure à la taille des particules. Ainsi dans le cas des systèmes macroscopiques, on s'attend à observer l'apparition d'un seul temps caractéristique de diffusion massique. Dans le cas des nanoparticules, on s'attend à voir subsister plus longtemps les petits domaines. La relaxation doit alors être la somme des relaxation de domaines de tailles variables. Ceci est d'autant plus le cas puisque l'on doit considérer que chaque couche de nanoparticules subit une trempe différente de la strate en-dessous ou au-dessus d'elle.

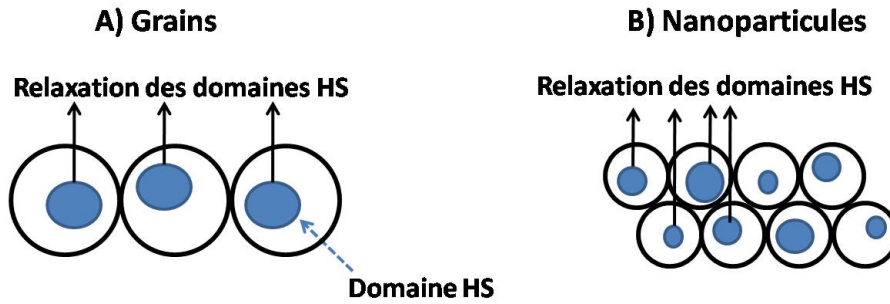


FIG. 5.21: Relaxation des domaines HS pour des grains (A) et des nanoparticules (B)

Ce phénomène permet de rendre qualitativement compte de l'apparition d'un seul temps caractéristique dans le cas des composés constitués de gros grains et de plusieurs temps caractéristiques dans le cas de composés constitués de nanoparticules.

5.3.4 Comment rendre compte de la relation quadratique entre ΔR_{max} et E_{pompe}

Nous avons étudié la relation entre la variation de réflectivité maximum ΔR_{max} et la densité d'énergie par unité de surface E_{pompe} . Il apparaît qu'il existe une relation quadratique entre les deux.

Par ailleurs, le fort thermochromisme de ce composé nous a amenés à considérer que la variation de réflectivité est principalement reliée à la variation d'absorption. Notons que ce composé a été synthétisé sous forme de nanoparticules dont les caractéristiques sont étudiées dans le chapitre 6. Nous verrons qu'en effet, la variation d'absorption est importante durant la transition dans ces composés, notamment à 532 nm. C'est à cette longueur d'onde que nous enregistrons les cinétiques. Nous supposons alors que $n_{HS} \sim n_{BS} \sim n$ et que le coefficient d'extinction dans l'état de Haut Spin peut s'écrire $k_{HS} \simeq k_{BS} - \frac{\partial k}{\partial T} \Delta T \simeq k_{BS} + \Delta k$ avec $k_{HS} \simeq k_0 \simeq 0$. Le coefficient de réflexion dans les états de Haut Spin et de Bas Spin s'écrit alors :

$$\begin{cases} R_{BS}(n, k) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \frac{(n-1)^2 + (\Delta k)^2}{(n+1)^2 + (\Delta k)^2} \\ R_{HS}(n, k) = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \end{cases}$$

La variation de réflectivité s'exprime en fonction de n et k suivant l'équation 5.13.

$$\Delta R_{max} = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \times \left[\frac{1 + \frac{(\Delta k)^2}{(n-1)^2}}{1 + \frac{(\Delta k)^2}{(n+1)^2}} - 1 \right] \quad (5.13)$$

Sachant que ΔR est de l'ordre de 10 %, nous pouvons effectuer un développement limité au premier ordre. En première approximation, la variation de réflectivité peut alors s'exprimer suivant la relation 5.14.

$$\Delta R \simeq \frac{4n^2}{(n+1)^4} (\Delta k)^2 \quad (5.14)$$

Nous pouvons alors exprimer la variation de réflectivité en fonction de l'intensité d'excitation en utilisant le système d'équation 5.15.

$$\begin{cases} \Delta R_{max} \propto (\Delta k)^2 \\ \Delta k \sim \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right) \Delta T \\ \Delta T \propto \alpha E_{pompe} \end{cases} \Rightarrow \Delta R_{max} \propto (E_{pompe})^2 \quad (5.15)$$

Nous trouvons une relation quadratique qui est en bon accord avec la courbe présentée sur la figure 5.13.

5.4 Retour sur le $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$

Ce composé présente une transition à basse température. Il nécessite l'utilisation d'un cryostat ce qui rend sa caractérisation un peu plus contraignante. Dans le chapitre 3, nous avons présenté les résultats obtenus sur ce composé. Nous avons cherché à étudier sa cinétique de transition aux temps courts. Nous présentons ici les premiers résultats. Avant de nous intéresser au processus de photo-excitation, nous allons faire un petit rappel de ses caractéristiques et des résultats obtenus.

5.4.1 Caractéristiques

Les caractéristiques de ce composé ont été largement étudiées [Létard1, Degert]. Sa température de transition se situe autour de 170 K ce qui rend son utilisation, en terme d'application, peu attractive. Néanmoins, sa forte coopérativité lui confère un grand intérêt dans l'étude fondamentale des mécanismes à l'origine du phénomène de transition d'état de spin photo-induite. Nous avons présenté au chapitre 3 les caractéristiques spectrales de ce composé. La figure 5.22 présente l'évolution de son spectre d'absorption UV/Visible en fonction de la température. Il est constitué principalement de deux larges bandes. Une première située autour de 350 nm est due aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des ligands (PM-BiA). La seconde autour de 590 nm est attribuée à la transition des électrons du métal vers le ligand, notée MLCT (Metal to Ligand Charge Transfert). L'amplitude de cette bande diminue lors de la transition vers l'état HS. Il est à noter que la largeur et l'intensité de cette bande d'absorption masquent totalement la bande due aux transitions électroniques d-d du Fer qui est centrée à 530 nm dans l'état BS. Dans l'état de HS, cette bande se situe autour de 830 nm.

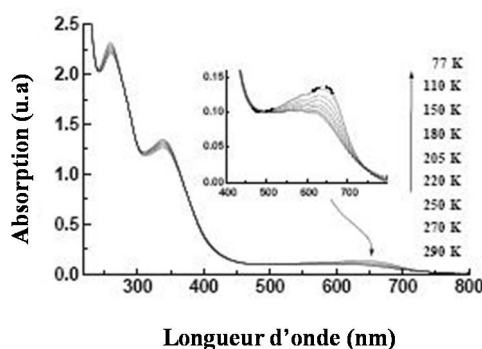


FIG. 5.22: Evolution du spectre d'absorption UV/Visible du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ en fonction de la température.

Les études que nous avons menées jusqu'alors sur ce composé ont été réalisées dans le visible. Cette restriction était due principalement aux caractéristiques de notre montage pompe-sonde. En effet, l'efficacité quantique de notre photomultiplicateur chutait fortement pour $\lambda > 650 \text{ nm}$. Par ailleurs pour $\lambda < 400 \text{ nm}$, l'absorption des fenêtres de notre cryostat augmentait fortement. Par conséquent, nos mesures étaient bornées sur la plage spectrale 400 nm - 650 nm. Ceci limitait considérablement nos mesures. Pour mieux apprécier les limitations associées, sur la figure 5.23, nous avons représenté l'évolution de la réflectivité du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ en fonction de la température.

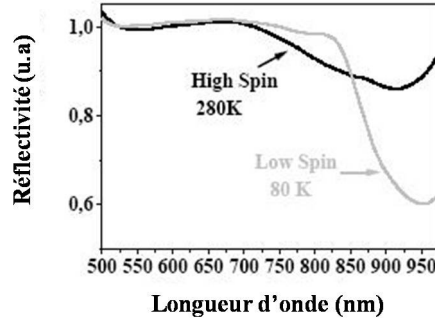


FIG. 5.23: Evolution du spectre de réflectivité Visible/proche IR du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ en fonction de la température.

Nous pouvons remarquer une importante variation du coefficient de réflexion au cours de la transition pour $\lambda \sim 950 \text{ nm}$. Les spectres d'absorption et de réflectivité sont alors très différents. Ceci est lié au fait que le coefficient de réflexion R^1 dépend à la fois des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction. L'absorption n'est liée qu'à la partie imaginaire de l'indice. Le montage pompe-sonde résolu en temps à l'échelle nanoseconde développé au laboratoire, présenté au chapitre 4, permet des études à $\lambda \sim 950 \text{ nm}$. La forte variation du coefficient de réflexion dans le proche infrarouge a ainsi été mise à profit. Notons par ailleurs que l'utilisation de photo-diode silicium pour la détection nous a ainsi permis d'élargir notre étude sur une plage spectrale s'étendant de 400 nm à $1 \mu\text{m}$.

$^1R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$

5.4.2 Transition photo-induite du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$: De la milliseconde à la seconde

Le montage pompe-sonde résolu en temps utilisé dans le chapitre 3 pour caractériser la transition photo-induite du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ avait une résolution temporelle de l'ordre de la milliseconde. Les différentes études réalisées sont présentées dans le chapitre 3 de ce manuscrit. Nous en rappelons ici les principaux résultats [Fouché].

Nous avons pu étudier la relaxation $HS \rightarrow BS$ sur une large gamme de température. Ainsi, nous avons observé une accélération de la relaxation lorsque la température augmente jusqu'au pied de l'hystérésis thermique où elle a tendance à ralentir.

Nous avons également mis en évidence un effet de seuil. La transition $BS \rightarrow HS$ ne s'amorce que pour un nombre minimal de photons N_{th} déposés à la surface de l'échantillon. De plus, il existe un nombre optimal de photons $N_{100\%}$ pour lequel la transition est complète. Ces deux valeurs doivent à priori dépendre de la longueur d'onde d'excitation. L'utilisation d'un OPO nous a permis d'étudier ce phénomène sur une large gamme spectrale. L'évolution de ces deux valeurs en fonction de la longueur est très similaire. Elle présente plusieurs minima, notamment à 530 nm. Cette longueur d'onde correspond à la transition d-d du Fer. Ceci met en évidence l'influence de cette transition sur la transition photo-induite $BS \rightarrow HS$.

Enfin, l'effet LIESST au sein de la boucle d'hystérésis a été étudié. Il apparaît qu'au sein de la boucle, le système relaxe dans un état dit "mélange". Cet état photo-induit est stable pour des températures situées au sein de la boucle d'hystérésis thermique [Freysz].

Le temps caractéristique de notre montage, de l'ordre de la milliseconde, ne nous permettait pas de caractériser les premières étapes de la photo-excitation de ce composé. Le montage pompe-sonde résolu en temps développé au laboratoire et présenté dans le chapitre précédent nous donne accès à des résolutions temporelles de l'ordre de 10 ns. Cette échelle de temps nous a donc permis d'étudier plus précisément le processus de photo-excitation.

5.5 Photo-excitation du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ à l'échelle de la nanoseconde

5.5.1 Étude temporelle

Le schéma du montage pompe-sonde résolu en temps à l'échelle de la nanoseconde est rappelé sur la figure 5.4. Dans cette configuration, l'impul-

sion pompe est générée par un laser Nd :Yag Q-switché, doublé en fréquence. L'échantillon a été placé dans le cryostat à $T = 150\text{ K}$. Il a donc été excité à $\lambda = 532\text{ nm}$. Nous avons sondé les changements de réflectivité induits par l'impulsion pompe à $\lambda = 950\text{ nm}$, longueur d'onde pour laquelle la variation de réflectivité entre l'état BS et HS est très importante (voir figure 5.23).

La figure 5.24 présente la variation de la réflectivité en fonction du temps avec un zoom sur t compris entre 0 et $200\text{ }\mu\text{s}$. Sur cette figure, nous observons que la transition $BS \rightarrow HS$ n'est pas instantanée. La réflectivité croît pendant un temps caractéristique $T = 50\text{ }\mu\text{s}$. Au-delà de ce temps, elle relaxe lentement. Nous avons modélisé la croissance et la relaxation de la réflectivité en utilisant le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \Delta R_{HS}(t) = \sum_{i=1}^2 \Delta R_i \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\right) & \text{pour } 0 < t < T \\ \Delta R_{HS}(t) = \Delta R_{HS}(T) \times \sum_{i=1}^2 a_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) & \text{avec } \sum_i a_i = 1 \text{ pour } t > T \end{cases}$$

Dans ces équations, ΔR_{HS} représente la variation de réflectivité au cours du temps. Après l'excitation, différents processus ayant un temps caractéristique τ_i permettent à un nombre n_i de molécules de transiter de l'état Bas Spin vers l'état Haut Spin. Lorsque $t > T$, dans notre cas particulier $T = 50\text{ }\mu\text{s}$, le système va alors relaxer vers son état initial. Cette relaxation se fait avec différentes constantes de temps.

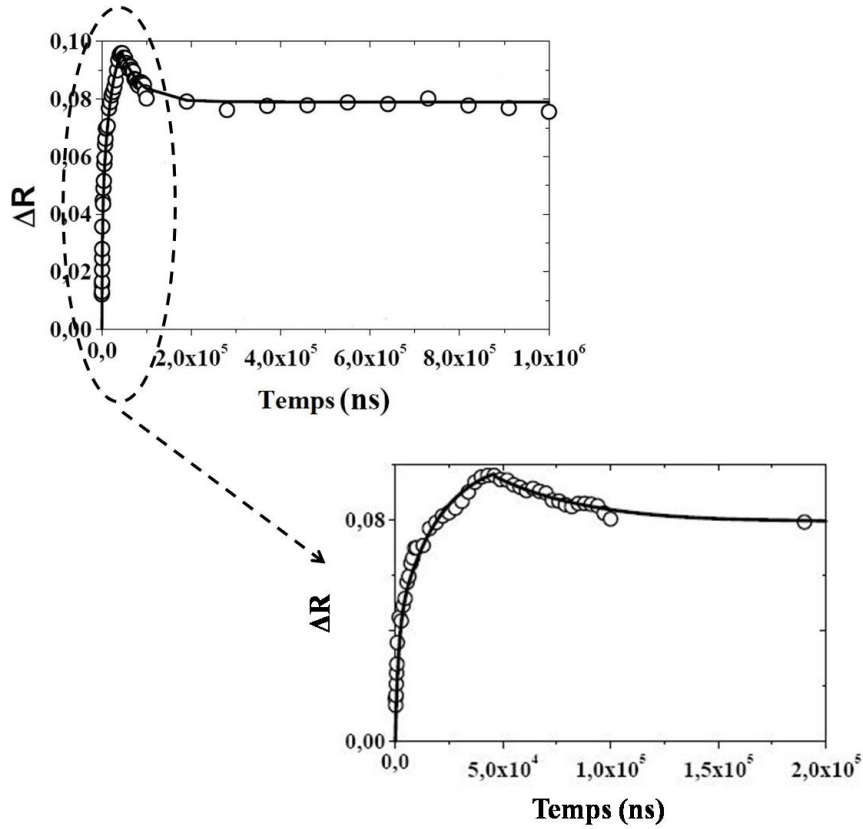


FIG. 5.24: Evolution de la réflectivité du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ en fonction du temps à $\lambda = 950 \text{ nm}$.

La meilleure paramétrisation des courbes est obtenue avec des couples de temps caractéristiques pour l'excitation ($\tau_1 = 1,5 \mu s \pm 0,5 \mu s$ et $\tau_2 = 20 \mu s \pm 1,5 \mu s$) et pour la relaxation ($\tau_3 = 50 \mu s \pm 4 \mu s$ et $\tau_4 = 0,2 \text{ s} \pm 0,01 \mu s$). Nous pouvons remarquer que ces temps sont beaucoup plus longs que la durée d'une impulsion pompe ($\tau_P = 6 \text{ ns}$). De plus, le temps τ_4 associé à la relaxation a été déterminée grâce à la cinétique présentée sur la figure 5.25. Cette cinétique a été enregistrée en utilisant le premier montage pompe-sonde, c'est-à-dire pompe nanoseconde et sonde continue.

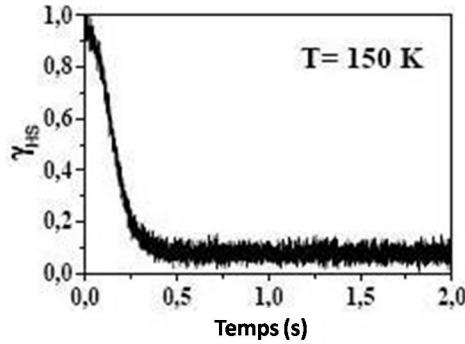


FIG. 5.25: Cinétique de relaxation du $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ à 150 K

Nous avons mesuré des cinétiques pour plusieurs puissances d'excitation sans observer de changement important. L'accordabilité de l'OPO nous permet a priori de faire les mesures pour d'autres longueurs d'onde. Néanmoins, le mauvais rapport signal sur bruit, largement associé aux fluctuations d'intensité de notre OPO, rendait les données difficilement exploitables.

5.5.2 Discussion

Les premiers résultats que nous avons obtenus sur ce composé sont préliminaires. Beaucoup de paramètres physiques de ce composé restent à déterminer, notamment les longueurs de pénétration des ondes pompe et sonde ainsi que la diffusivité thermique. En l'absence de ces données, nous pouvons toutefois proposer le scénario suivant.

Dans le cas particulier de ce composé, la longueur de pénétration de la pompe est faible ($L_p \sim 0,1 \mu m$ car le composé est presque noir) tandis que la longueur de pénétration de la sonde doit être importante ($L_s \sim 10 \mu m$, on note la présence d'une lumière diffuse sur la face arrière de l'échantillon à 950 nm). Dans ces conditions, on conçoit que le temps caractéristique de diffusion thermique à l'échelle sondée par le faisceau sonde augmente fortement. Sachant que ce temps de diffusion thermique évolue comme le carré de la longueur de pénétration, on constate, si l'on suppose que la diffusivité des composés est similaire, que le temps de diffusion thermique à l'échelle du faisceau passe de 160 ns ($L_s \sim 1 \mu m$) pour le $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ à 16 μs ($L_s \sim 10 \mu m$) pour le $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$. Dans ce dernier cas et à ces échelles de temps, la croissance des domaines HS dans le premier micron, sous l'interface de l'échantillon, a largement le temps de se développer. Il devient alors difficile de séparer les étapes de thermalisation de l'étape de croissance des domaines dans l'épaisseur sondée par le faisceau sonde ($\sim 10 \mu m$). Le premier temps

mesuré est donc un temps 'mélange' associé à la diffusion thermique et à la croissance dans l'épaisseur de matériau sondée. Au-delà de ce temps caractéristique ($t > 10\mu s$), seule la croissance des domaines HS subsiste. Si l'on admet ce scénario, on note alors que la croissance de ces domaines s'effectue avec un temps caractéristique $\tau \sim 20\mu s$ très proche de celui mesuré dans les composés de $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ ($12\mu s < \tau < 15\mu s$). Dans l'épaisseur sondée, la croissance des domaines HS est donc très hétérogène. En effet, on conçoit que 9 μm sous l'interface, l'échauffement induit reste faible, la croissance se produit plusieurs microsecondes après l'excitation et les domaines HS n'ont pas ou peu nucléé. Ces petits domaines relaxent donc très rapidement et le temps caractéristique correspond au premier temps de relaxation mesuré. Au contraire 1 μm sous l'interface l'échauffement de l'échantillon est important, la croissance démarre peu après l'excitation et les domaines HS ont largement nucléé. La relaxation de ces domaines est donc extrêmement lente, le temps caractéristique correspond au deuxième temps de relaxation mesuré.

Le scénario envisagé pour le premier composé étudié reste donc valable pour le $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$. La principale différence est associée à la longueur caractéristique de pénétration du faisceau sonde dans chacun des échantillons. Néanmoins, il est important de continuer les études notamment pour connaître l'évolution de la cinétique de la transition photo-induite en fonction de la température et de la densité d'énergie. Par ailleurs, au-delà de la détermination des longueurs caractéristiques de pénétration, une étude qualitative sur ce composé nécessiterait la connaissance de plusieurs paramètres tels que la diffusivité thermique et la chaleur spécifique.

5.6 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'exposer les résultats obtenus sur l'expérience pompe-sonde résolue en temps que nous avons développée au laboratoire. Ils sont très encourageants. Ce montage permet de caractériser la cinétique photo-induite dans sa globalité et notamment la photoexcitation (transition $BS \rightarrow HS$).

Nous avons pu observer l'effet photo-induit à température ambiante sur des nouveaux composés à base de Fer (II) et de ligands triazole. Nous avons étudié plus particulièrement le $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ qui se présente sous forme de poudres composées de grains ayant des tailles de 100 μm à 250 μm ou de nanoparticules ayant des tailles de 70 nm et 30 nm. Ces composés présentent alors une transition qui se déroule en deux étapes successives (nanoparticules de 70 nm et grains). Ces transitions sont déclenchées par la hausse de température induite par l'impulsion laser excitatrice. La première étape ayant un temps

caractéristique de l'ordre de 100 ns correspond à la thermalisation du système et la promotion de molécules dans l'état Haut Spin. Cette trempe thermique génère la création de germes HS. Le second temps correspond à la croissance de ces germes. Par ailleurs, la réduction de la taille des particules réduit la boucle d'hystérésis thermique. La transition est de plus en plus faiblement du premier ordre. Ceci engendre un ralentissement critique de la croissance des domaines. En effet, le composé formé de nanoparticules de 30 nm ne présente plus d'hystérésis thermique. La transition est très faiblement du premier ordre. La croissance des domaines devenant extrêmement lente, nous ne pouvons pas l'observer. Enfin, la relaxation présente un comportement mono-exponentiel ou bi-exponentiel en fonction de la taille des particules composant les poudres étudiées. En effet, lors de la croissance des domaines, seuls les plus gros subsistent. Dans le cas des grains, nous nous attendions à observer un seul temps caractéristique de relaxation. Dans le cas des nanoparticules, la taille des particules et la configuration en strates peut permettre aux domaines de plus petite taille de subsister. Nous nous attendons donc à observer plusieurs temps caractéristiques de relaxation.

Nous avons commencé le même type d'étude sur le $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$. Les premiers résultats semblent indiquer que le scénario envisagé pour $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$ reste valable. Néanmoins, des études en température et en fonction de la densité d'énergie doivent être menées pour pouvoir conclure. Pour une étude plus quantitative, nous devons avoir des données telles que la diffusivité thermique et la chaleur spécifique. Ainsi, l'étude des paramètres thermodynamiques de ce composé est nécessaire.

Les mesures ont été réalisées sur des poudres de monocristaux ayant des tailles variables. Des composés présentant une transition accompagnée d'une boucle d'hystérésis ont été synthétisés. Pour pouvoir les utiliser dans des dispositifs de stockage d'information, il est nécessaire de pouvoir avoir des composés sous forme nanométrique. Nous allons présenter dans ce qui suit les études que nous avons menées sur des nanoparticules à transition d'état de spin.

Bibliographie

- [Descurtins] Decurtins S., Gütlich P., Kölher C.P., Spiering H., Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 1, 105, 1984
- [Degert] Degert J., Lascoux N., Montant S., Létard S., Freysz E., Chastanet G., Létard J.F., *Chem. Phys. Lett.*, 206, 415, 2005
- [Fouché] Fouché O., Degert J., Jonusauskas G., Baldé C., Desplanche C., Létard J.F., Freysz E., *Chem Phys. Lett.* In press (2009)
- [Freysz] Freysz E., Montant S., Létard S., Létard J.F., *Chem. Phys. Lett.*, 4, 394, 2004
- [Hauser1] Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 543, 124, 1986
- [Hauser2] Hauser A., *J. Chem. Phys.*, 2741, 94, 1991
- [Létard1] Létard J.-F., Guionneau P., Rabardel L., Howard J. A. K., Goeta A. E., Chasseau D., Kahn O., *Inorg. Chem.*, 4432, 37, 1998
- [Létard2] Létard J.-F., Chastanet G., Nguyen O., Marcen S., Marchivie M., Guionneau P., Chasseau D., Gütlich P., *Monatshefte für Chemie*, 165, 134, 2003
- [Lifshitz] Lifshitz I.M., Slyozov v.v., *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 35, 1961
- [Loutete] Loutete-Dangui E.D., Varret F., Codjovi E., Dahoo P.R., Tokoro H., Ohkosi S., Eypert C., Létard J.-F., Coanga J.M., Boukheddaden K., *Phys. Rev. B*, 75, 184425, 2007
- [Marqusee] Marqusee J.A., Ross J., *J. Chem. Phys.*, 80, 536, 1984
- [Nunes] Nunes dos Santos W., Mummery P., Wallwork A., *Polymer Testing*, 628, 24, 2005

Chapitre 6

Propriétés optiques de nanoparticules à transition d'état de spin

Les composés à transition d'état de spin offrent des possibilités prometteuses pour des applications telles que les détecteurs, les afficheurs ou encore le stockage d'information. La possibilité d'induire le phénomène de transition par des perturbations extérieures a été largement établie. Ainsi, une irradiation lumineuse permet d'induire la transition de l'état de Bas Spin vers l'état de Haut Spin et inversement. Ce sont les effets LIESST et reverse-LIESST. Nous avons montré que l'effet LIESST permet d'induire un état mélange stable au sein d'une boucle d'hystérésis thermique.

A l'heure actuelle, de nombreux travaux ont été menés pour obtenir des composés ayant une température de transition ainsi qu'une boucle d'hystérésis à température ambiante (vers 293 K voir au-dessus). Les principaux résultats ont été obtenus sur des composés massifs. Une problématique importante est la structure macroscopique des composés à transition d'état de spin. En effet, dans de nombreuses applications, il est important de disposer de composés à l'échelle nanométrique. Afin de répondre à ce besoin, l'équipe de l'ICMCB dirigée par Jean-Francois Létard est parvenue à synthétiser des nanoparticules à transition d'état de spin. Dans ce chapitre, nous allons présenter les méthodes de synthèse qu'ils ont établies et nos travaux sur la caractérisation des propriétés optiques de ces composés.

6.1 Synthèse de nanoparticules à transition d'état de spin

6.1.1 Les émulsions

Comme nous l'avons dit, la taille est un paramètre important dans l'optique des applications. Dans l'idéal, il nous faut des composés de taille nanométrique présentant une transition abrupte à température ambiante et présentant une large hystérésis thermique.

Des objets de petite taille, ayant ces caractéristiques, peuvent être obtenus par différentes voies : *top-down* et *bottom-up*. La première voie dite *top-down* consiste à partir d'un objet massif et à en réduire la taille. Ainsi, des micro et nano structures ont pu être obtenues à partir de couche mince en combinant la technique de "*lift-off*" et un procédé d'assemblage séquentiel de multicouches (MSA) [Bousseksou].

L'équipe de l'ICMCB avec laquelle nous collaborons a privilégié une approche *bottom-up*. Ce type de synthèse permet un meilleur contrôle des caractéristiques des objets. Plus précisément, il s'agit d'utiliser des émulsions eau/huile (w/o). Cette technique permet de confiner au sein des gouttelettes de l'émulsion la croissance des réseaux de coordination [Létard1, Létard2, Coronado]. Une telle approche avait été utilisée par Mann et coll pour synthétiser des nanoparticules de l'analogue du bleu de prusse. Ils avaient obtenu des particules avec une distribution de taille de 12 à 50 nm [Mann].

Dans notre cas, le métal de transition sélectionné est le Fer (II). Les composés à base de Fer (II) présentent des propriétés magnétiques très intéressantes et des hystérésis thermiques bien définies. Les ligands utilisés sont les 4-amino-1,2,3-triazole. Les nanoparticules synthétisées ont pour formule chimique $[Fe(NH_2trz)_3](Br_2)$.

6.1.1.1 Synthèse

La technique de micelle inverse consiste en une dispersion de gouttelettes d'eau dans une phase huileuse continue. L'émulsion est en fait un système binaire. Dans ce cas, il s'agit d'un mélange d'eau et d'un tensioactif non-ionique (Ifralan). Deux solutions aqueuses dans lesquelles sont dissous les ligands NH_2trz et un sel de Fer (II) sont préparées. A ces solutions, on ajoute le tensioactif. L'agitation de ces deux solutions induit la formation de micelles inverses. Une micelle est une nanopoche d'eau entourée de molécules tensio-actives ayant une tête hydrophile et une queue hydrophobe dispersée dans la phase continue d'huile. (voir figure 6.1).

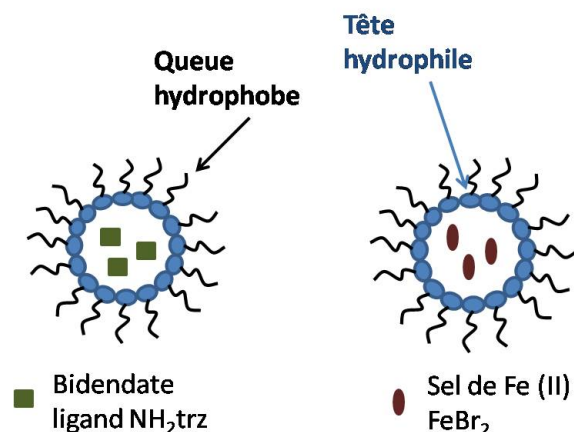


FIG. 6.1: Micelles inverses contenant les ligands et le Fer (II)

Une fois les deux solutions micellaires réalisées, elles sont mélangées et agitées pendant cinq minutes. Les poches d'eau fusionnent et échangent leur réactif. Les ligands et le fer vont réagir et se lier pour former le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br}_2)$. Les micelles servent en quelque sorte de nanoréacteurs (voir figure 6.2).

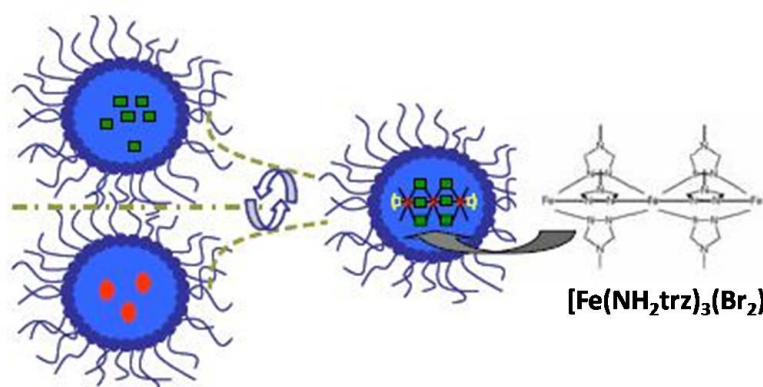


FIG. 6.2: Représentation schématique de l'interaction micellaire

A la suite de l'agitation, un solvant qui dégrade le tensioactif est ajouté. Les nanoparticules vont précipiter. Par la suite, après une série de centrifugation-lavage et évaporation, le composé se présente sous forme de poudre.

6.1.1.2 Caractérisation des particules

La taille : L'utilisation de cette technique permet d'obtenir des particules ayant des tailles variant entre 30 nm et le micron. Les particules ont été imagées par Microscopie Electronique à Transmission (TEM). Les particules sont dispersées dans une solution d'éthanol puis imagées (voir figure 6.3). Les particules sont relativement sphériques. La taille de ces particules se situe autour de 69 nm.

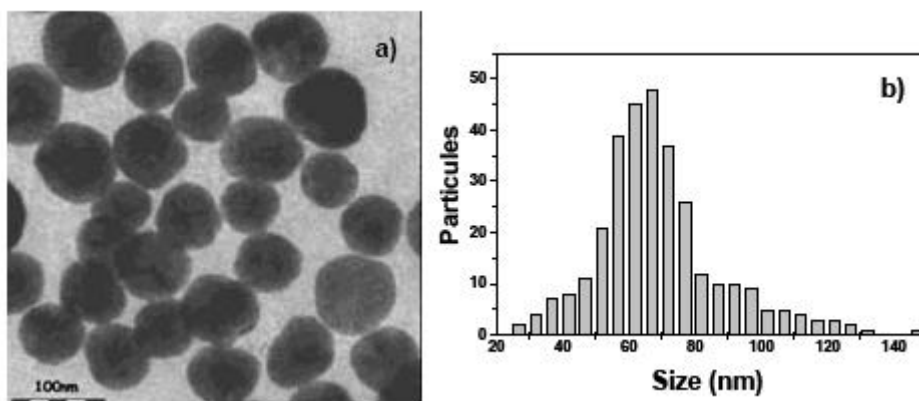


FIG. 6.3: a) Image TEM des nanoparticules de $[Fe(NH_2trz)_3](Br_2)$ b) distribution de la taille des particules

Transition de spin thermique : L'étude de la réponse magnétique de ces systèmes en fonction de la température permet de suivre la transition de spin thermique et de déduire le taux d'espèce HS (γ_{HS}). La courbe 6.4 représente le produit $\chi_M T$ en fonction de T où χ_M est susceptibilité magnétique moléculaire et T la température. Ces mesures ont été réalisées sur un ensemble de nanoparticules et sur des particules macroscopiques obtenues par des techniques conventionnelles (taille de plusieurs micromètres).

On constate que l'hystérésis thermique est conservée dans les nanoparticules. Elle a une largeur de 8 K qui est inférieure à celle de l'hystérésis observée pour des particules macroscopiques. Il est à noter que la transition d'état de spin thermique a été suivie par réflexion diffuse. Ceci a permis de confirmer la présence de l'hystérésis thermique. De plus, ces nanoparticules présentent un fort thermochromisme. Dans l'état de BS, elles sont de couleur rose. Elles sont blanches dans l'état de HS.

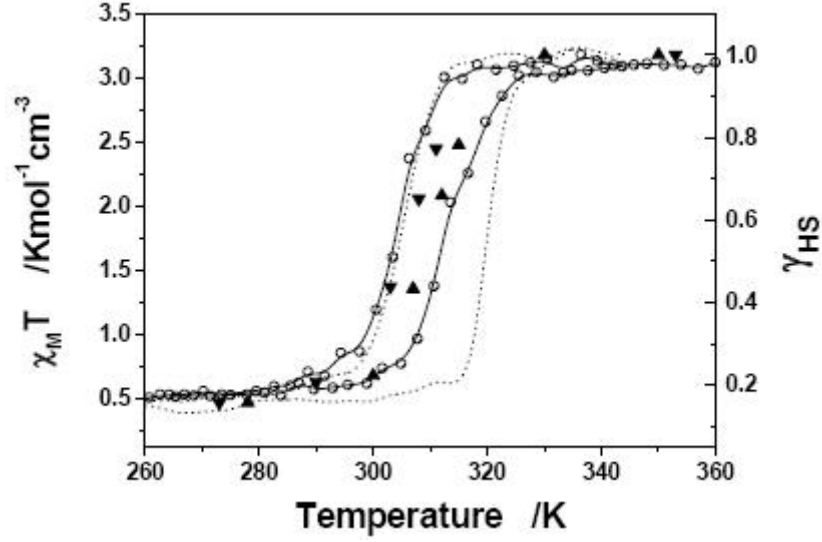


FIG. 6.4: Représentation $\chi_M T$ en fonction de T pour de nanoparticules (—○—) et pour des paricules macroscopique (—).

Spectroscopie des nanoparticules : Les composés de Fer (II) et ligand triazole présente une bande d'absorption dans l'état de Bas Spin centrée autour de 520 nm. Elle correspond à la bande d-d du Fer ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$). Dans l'état de Haut Spin, une bande centrée autour de 830 nm est due à la transition $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$.

La courbe 6.5 présente l'évolution du spectre Raman d'un ensemble de nanoparticules. La transition d'état de spin induit un changement de la distance métal-ligand. Ceci provoque une modification de la force de vibration, notamment pour les basses fréquences. C'est dans cette zone que se situent les modes de vibration Fe-N.

On note la présence d'un pic situé à 244 cm^{-1} qui traduit les modes de vibration Fe-N. Ce pic disparaît au cours de la transition $HS \rightarrow BS$. Les résultats confirment l'obtention de nanoparticules à transition d'état de spin de taille nanométrique. Ils ont fait l'objet d'une publication [Forestier]. Néanmoins, les émulsions obtenues ne sont pas stables. Il est donc difficile de caractériser la taille des micelles dans lesquelles se produit la réaction et de caractériser les particules formées avant la précipitation. Par conséquent, nos collègues ont utilisé des microémulsions qui sont beaucoup plus stables et qui permettent a priori d'obtenir des particules de plus petite taille.

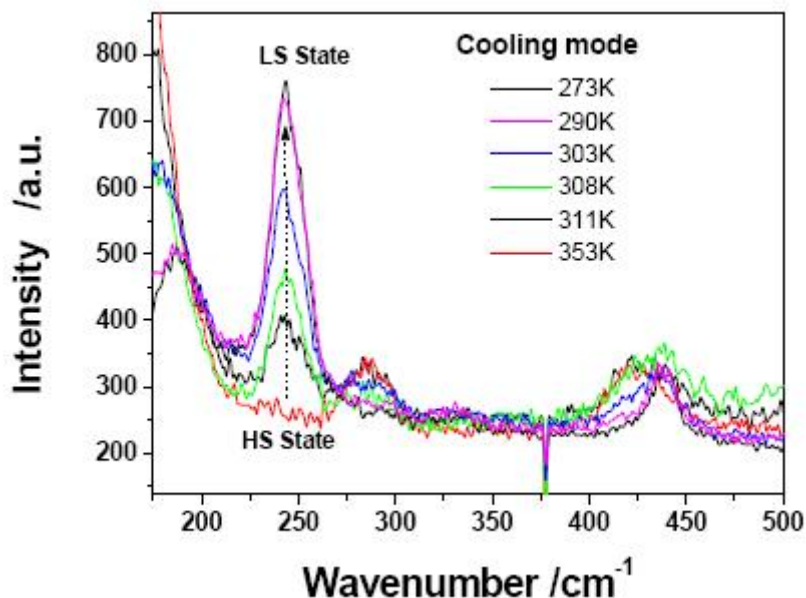


FIG. 6.5: Evolution en fonction de la température du spectre Raman des nanoparticules de $[Fe(NH_2trz)_3](Br_2)$

6.1.2 Les microémulsions

A la différence des émulsions, les microémulsions sont des systèmes ternaires : eau/huile/tensioactifs. Ce type de préparation est thermodynamiquement beaucoup plus stable. Les nanoparticules sont synthétisées avec un mode opératoire similaire à celles préparées par émulsion.

En effet, dans un premier temps, une microémulsion de type eau dans l'huile contenant le sel de Fer est préparée et mélangée à une solution de tensioactifs dans de l'huile. Dans notre cas, l'huile est du n-heptane et les tensioactifs de l'AOT (savon). Cette préparation est agitée par passage aux ultrasons. Dans le même temps, une préparation similaire contenant le ligand triazole est réalisée. Par la suite, les deux microémulsions sont mélangées et agitées aux ultrasons. La réaction de polymérisation a aussi lieu dans ces « nanoréacteurs » que constituent les micelles. La figure 6.6 présente la solution $[Fe(NH_2trz)_3](Br_2)$ obtenue dans deux ballons. Le premier (à gauche) contient la solution dans l'état de Bas Spin. Le second contient la même solution dans l'état de Haut Spin.

Il est important de noter que la taille des micelles est fonction du rapport eau/savon. Par conséquent, plusieurs solutions ont été préparées en modifiant ce paramètre.

De plus, plusieurs solutions ont été préparées avec différentes concentrations



FIG. 6.6: Nanoparticules en solution dans l'état de Bas Spin et dans l'état de Haut Spin

de bromure de Fer (FeBr). Ceci permet ainsi de contrôler la longueur des chaînes polymériques formées.

La figure 6.6 met en évidence le thermochromisme prononcé des nanoparticules. De rose dans l'état de Bas Spin, la solution devient transparente lorsque nous la chauffons.

Comme nous l'avons signalé, l'avantage de cette technique est qu'elle permet de caractériser la taille, les bandes d'absorption, la transition thermo-induite ainsi que la constante diélectrique au cours du procédé de synthèse des nanoparticules. Pour ces micro-émulsions, nous avons caractérisé les nanoparticules en suspension. Ce sont ces études qui vont être présentées dans la suite de ce chapitre.

6.2 Des particules de taille nanométrique

Nous avons donc calculé théoriquement et mesuré par diffusion de la lumière le rayon de ces particules.

6.2.1 Calcul théorique

Au vu de la technique employée pour la synthèse, nous pouvons considérer que les particules sont sphériques. Cette forme permet de réduire l'énergie associée à la tension superficielle des gouttelettes. La taille des micelles dans une micro-émulsion est déterminée par le rapport R eau sur savon (AOT). Par conséquent, en connaissant le volume d'eau et la quantité de savon, il est

possible de calculer la taille des micelles.

$$\begin{cases} \frac{V_{eau}}{S_{tot\ AOT}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{4\pi r^2} = \frac{1}{3}r \\ \frac{V_{eau}}{S_{tot\ AOT}} = \frac{Volume\ d'eau}{Nombre\ de\ molecules\ d'AOT \times Surface\ par\ tete\ polaire\ d'une\ molecule\ d'AOT} \end{cases} \quad (6.1)$$

A titre d'exemple, nous allons traiter le cas d'une solution préparée avec les quantités d'eau et d'AOT suivantes :

- *Quantité d'eau* : On utilise $0,648\ cm^{-3}$ dans chaque ballon soit un volume global $V_{eau} = 1,296\ cm^{-3}$
- *Quantité d'AOT* : On utilise 1,6 g d'AOT. La masse molaire de l'AOT $M = 445\ g.mol^{-1}$ et la surface de la tête polaire d'une molécule d'AOT $S_{AOT} = 50 \times 10^{-20}\ m^2$

On en déduit alors

$$r = \frac{3 \times V_{eau}}{S_{tot\ AOT}} \sim 3\ nm$$

Théoriquement, les particules sont de taille nanométrique. Plusieurs solutions ont été préparées en changeant le rapport eau sur savon. Ainsi, nous avons pu étudier des solutions de nanoparticules ayant des tailles de 3, 5, 7 et 9 nm. La concentration en sel de Fer de la solution aqueuse était telle que le nombre d'atomes de Fer par micelle était respectivement de 3, 5, 7 et 9.

Nous avons cherché à confirmer ces résultats expérimentalement en utilisant un montage de diffusion de la lumière.

6.2.2 Mesure de la taille par diffusion de la lumière

La taille peut être mesurée théoriquement en connaissant le rapport eau/savon. Néanmoins, des tentatives de mesures par diffusion de la lumière [Berne] (voir figure 6.7) ont été faites. Pour cette expérience, on a utilisé un laser Argon qui émet à 491 nm (bleu). L'échantillon est placé dans une cellule Hellma. Dans un premier temps, nous avons effectué la mesure dans l'état de Bas Spin. Il est irradié et la lumière diffusée à un angle connu noté θ est collectée par un photomultiplicateur (PM). A la suite du PM, on place un corrélateur. On mesure alors l'auto-corrélation du signal généré par le PM. Le calcul de la fonction d'autocorrélation est effectué par un ordinateur.

Les particules en solution sont soumises au mouvement brownien et leur concentration locale fluctue. Par conséquent, l'intensité diffusée va fluctuer au cours du temps. Ces fluctuations locales de l'intensité relaxent au cours du temps en suivant une fonction d'auto-corrélation $G(t) = \langle I(0) \cdot I(t) \rangle$. Dans

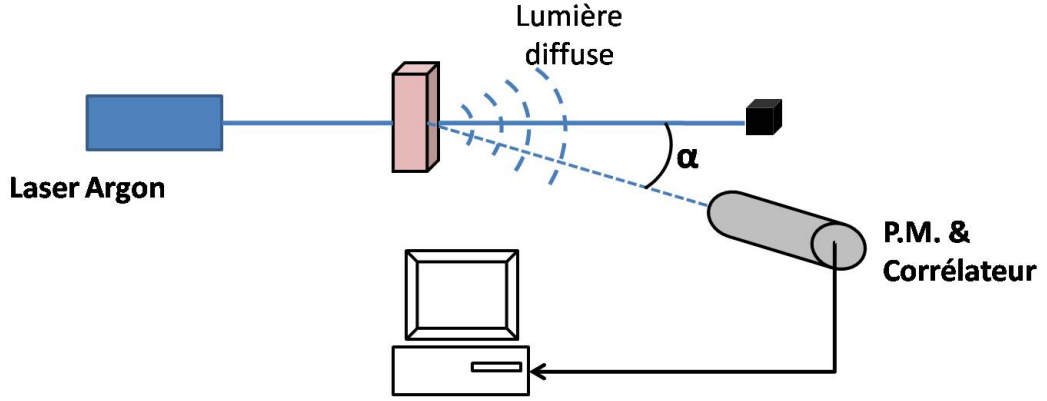


FIG. 6.7: Schéma de principe du montage de diffusion de la lumière

le cas d'une solution idéale (sans interaction entre particules) et monodisperse (particules de taille homogène), la fonction d'auto-corrélation est une exponentielle décroissante qui est fonction du coefficient de diffusion D_o et du vecteur d'onde q (équation 6.2). Le coefficient de diffusion dépend de la température, de la viscosité du milieu η et du rayon des particules R_p .

$$\begin{cases} G(t) \sim \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \sim \exp\left(-\frac{D_o q^2}{t}\right) \\ D_o = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_p} \\ q^2 = \frac{16\pi}{\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{cases} \quad (6.2)$$

Par conséquent, en mesurant le temps caractéristique de décroissance τ , nous pouvons mesurer le rayon des particules (équation 6.3)

$$\tau = D_o q^2 \Rightarrow R_p = \tau \times \frac{8\pi k_B T}{3\eta \lambda^2} \times \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (6.3)$$

Nous avons mesuré notamment ce rayon pour une solution homogène de particules ayant trois atomes de Fer par particule. Nous étions à température ambiante (environ 298 K) et donc le composé était dans l'état de Bas Spin. Le signal d'auto-corrélation mesuré montrait que la solution était monodisperse. En très bon accord avec notre estimation, la taille mesurée est d'environ 3 nm.

Lors de la transition $BS \rightarrow HS$, la taille des particules devrait augmenter. En effet, la transition induit un allongement de la distance Métal-Ligand et, par conséquent, une augmentation du volume des particules. Pour confirmer cela, nous avons placé l'échantillon dans l'état Haut Spin en le chauffant. Malheureusement, en raison du très faible contraste d'indice des suspensions, le signal diffusé, extrêmement faible, n'était pas exploitable.

6.3 Spectroscopie des nanoparticules

6.3.1 Le spectro-photomètre

Les spectres d'absorption des solutions préparées ont été mesurés grâce au spectromètre Varian dont dispose le CPMOH. Ce dispositif mesure l'absorbance de l'échantillon étudié. La figure 6.8 présente de manière schématique le dispositif expérimental.

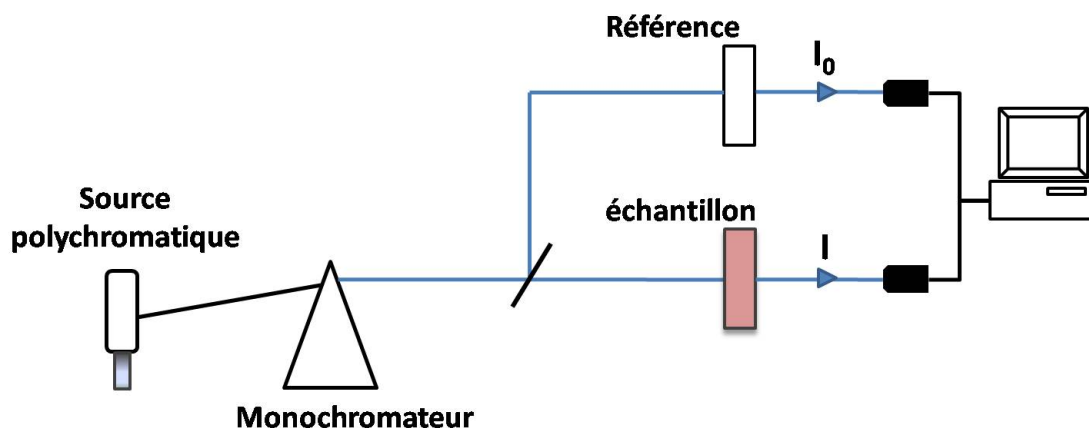


FIG. 6.8: Schéma de principe de la mesure d'absorbance

Un monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde. Le faisceau est séparé en deux. Deux faisceaux d'égale intensité sont envoyés sur une cellule contenant l'échantillon et sur une cellule vide identique servant de référence. Les intensités transmises mesurées par des capteurs (I_0 intensité référence et I) permettent de calculer l'absorbance A_μ (équation 6.4)

$$A_\mu = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (6.4)$$

En supposant que la loi de Beer-Lambert s'applique, nous pouvons relier l'absorbance au coefficient d'absorption α des particules, à la concentration de la solution C et à la longueur de la cellule traversée l .

$$I = I_0 \exp(-\alpha l C) \Rightarrow \alpha = \frac{A_\mu}{lC} \quad (6.5)$$

Le spectro-photomètre dont nous disposons est un spectro-photomètre à balayage permettant de mesurer la variation d'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Les études ont été faites entre 200 nm et $1\mu m$.

Il convient de faire trois remarques sur le protocole opératoire.

1. Dans notre cas, nous avons étudié des solutions de nanoparticules contenant respectivement 3, 5 et 7 atomes de Fer par micelle. La viscosité des différentes solutions nous a obligés à utiliser des cellules de taille variable.
2. Afin de mesurer l'absorbance uniquement associée aux nanoparticules, nous avons, tout d'abord, mesuré le spectre (figure 6.9) associé aux phases micellaires avant le mélange des réactifs (n-heptane, eau et AOT). En soustrayant ce spectre aux spectres mesurés pour les différents échantillons, nous obtenons le signal associé aux nanoparticules. Il est important de noter qu'avant mélange, les phases micellaires préparées sont homogènes, transparentes et non colorées.

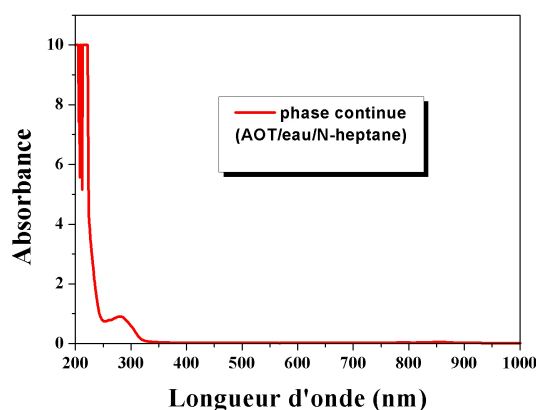


FIG. 6.9: Evolution du spectre de la phase continue en fonction de la longueur d'onde

3. Nous avons réalisé ces mesures à différentes températures. Pour cela, les échantillons étaient placés dans un thermostat régulé en température.

6.3.2 Domaine de l'ultraviolet

Nous avons étudié l'influence de la température sur les bandes d'absorption situées dans le domaine UV. Les mesures ont été réalisées pour trois températures 21°C, 35°C et 45°C que nous avons prédéterminées expérimentalement. Les échantillons de nanoparticules devaient respectivement se trouver dans les phases Bas Spin, intermédiaire (mélange HS-BS) et Haut Spin. De plus, cette étude a été faite pour plusieurs solutions dans lesquelles la concentration en

Fer a été changée. La figure 6.10 représente les spectres d'absorption pour des solutions ayant respectivement 3, 5 et 7 atomes de Fer par micelle.

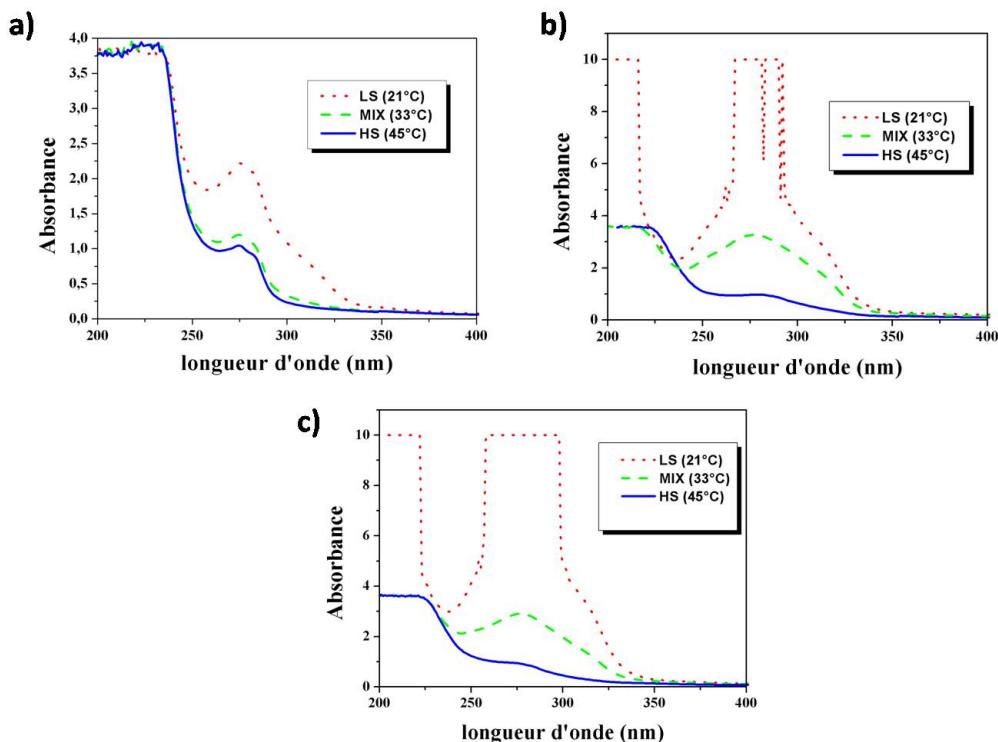


FIG. 6.10: Evolution en fonction de la température des spectres d'absorption dans le domaine UV pour des solutions ayant a) 3 b) 5 et c) 7 atomes de Fer par micelle.

Le spectre d'absorption des solutions dans le domaine de l'ultraviolet évolue fortement avec la température. Dans le domaine spectral que nous avons étudié, les bandes d'absorption sont associées à des transitions Ligand-Métal (LMCT) des composés à transition d'état de spin. Ces transitions sont associées à une excitation du ligand puis à un transfert de charge du ligand vers le coeur métallique du complexe. En 1982, McGarvey a montré que l'irradiation par un laser pulsé dans cette bande induisait une population d'un état HS [McGarvey]. La bande métal-ligand se situe autour de 290 nm. Nous constatons qu'elle disparaît lorsqu'on augmente la température. La disparition de cette bande s'explique par le changement de la configuration électronique du Fer lors de la transition d'état de spin. Ce changement est important dans la liaison métal-Ligand.

6.3.3 Domaine Visible-IR

Dans le domaine visible-IR, les composés à transition d'état de spin du Fer présentent deux bandes d'absorption particulièrement intéressantes à 532 nm et à 830 nm. Ces bandes sont celles généralement utilisées pour induire les effets LIESST et reverse-LIESST.

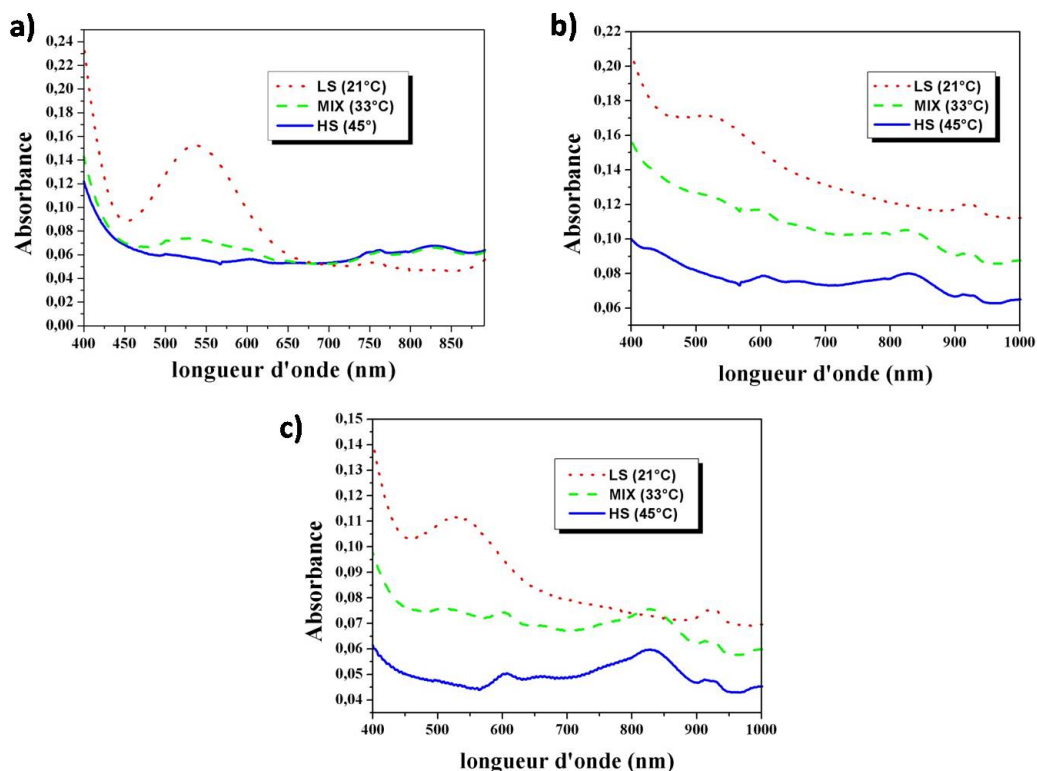


FIG. 6.11: Evolution en fonction de la température des spectres d'absorption dans le domaine Visible-IR pour des solutions ayant a) 3 b) 5 et c) 7 atomes de Fer par micelle.

Sur les composés que nous avons synthétisés, nous constatons que la bande d'absorption à 532 nm est présente. Cette bande disparaît lorsque l'échantillon passe dans l'état de HS. Bien que l'effet soit moins prononcé, nous observons le comportement inverse pour la bande à 830 nm. Nous retrouvons en phase micellaire les caractéristiques des composés à transition d'état de spin observés en phase solide [Hauser]. La figure 6.12 présente les mesures effectuées par cet auteur. A 20 K et dans l'état BS, les échantillons étudiés présentent une

bande d'absorption marquée autour de 520 nm. Après irradiation à 514,5 nm, l'échantillon transite alors vers l'état de HS (effet LIESST). La bande à 514,5 nm disparaît alors et une bande d'absorption à 820 nm apparaît (figure 6.12). Il est important de noter que le même phénomène apparaît si l'on fait varier la température de l'échantillon.

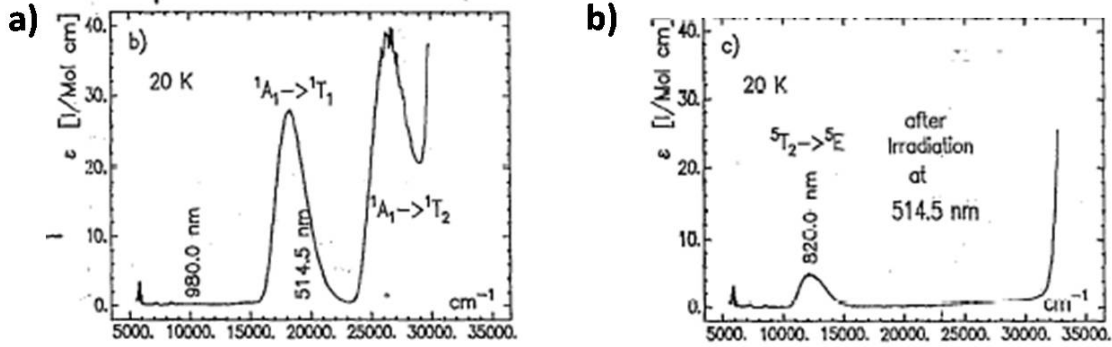


FIG. 6.12: Spectres d'absorption obtenus par Hauser sur un complexe du Fer(II) (a) état de BS et (b) état de HS [Hauser].

Nous observons un effet similaire sur les nanoparticules que nous avons préparées. Nous avons fait transiter l'échantillon en jouant sur la température. Nous constatons qu'une bande à 532 nm dans l'état de BS disparaît quand la température augmente et qu'une bande à 830 nm apparaît dans l'état de HS. Ces deux bandes correspondent respectivement à des transitions d-d du Fer associées à l'état de Bas Spin et à l'état de Haut Spin. Normalement, on peut par analogie avec les expériences réalisées par Hauser, imaginer induire optiquement la transition $BS \rightarrow HS$.

Pour confirmer que le phénomène est bien associé à la présence de complexes du Fer en phase micellaire, nous avons représenté l'évolution l'absorption à 532 nm en fonction de la quantité de Fer par micelle (figure 6.13). Comme attendu, celle-ci augmente linéairement avec le nombre d'atomes de Fer (II) dans les micelles.

Durant les expériences, le rapport eau/savon et la quantité de n-heptane n'ont pas été modifiés. La taille des micelles et leur concentration n'ont donc pas changé. Seule la quantité de Fer contenue dans les micelles a varié.

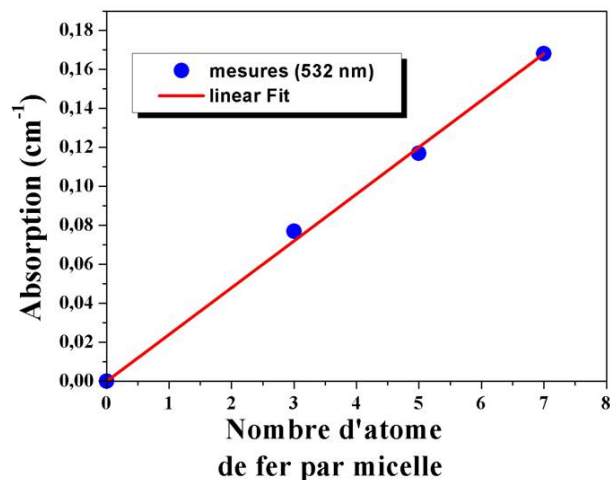


FIG. 6.13: Absorption en fonction du nombre d'atomes de Fer

6.4 Transition de spin thermique

Les études présentées précédemment dans ce chapitre montrent que les nanoparticules synthétisées à l'ICMCB présentent les caractéristiques des composés à transition d'état de spin. Bien que les mesures réalisées avec le spectrophotomètre indiquent la présence d'un complexe du Fer en phase micellaire, elles ne permettent pas de suivre précisément l'évolution de l'absorption en fonction de la température.

6.4.1 Mesure de l'absorption

Afin de suivre la transition d'état de spin thermique, nous avons mesuré la variation de l'absorption en fonction de la température. Plus précisément, le montage permet de suivre la variation d'absorption relative. La figure 6.14 présente une représentation schématique de l'expérience.

Au vu des spectres présentés précédemment, nous avons choisi d'utiliser la bande située autour de 532 nm. En effet, cette bande disparaît au cours de la transition. Le composé est absorbant à cette longueur d'onde dans l'état de Bas Spin. La source utilisée est un laser Yag doublé en fréquence.

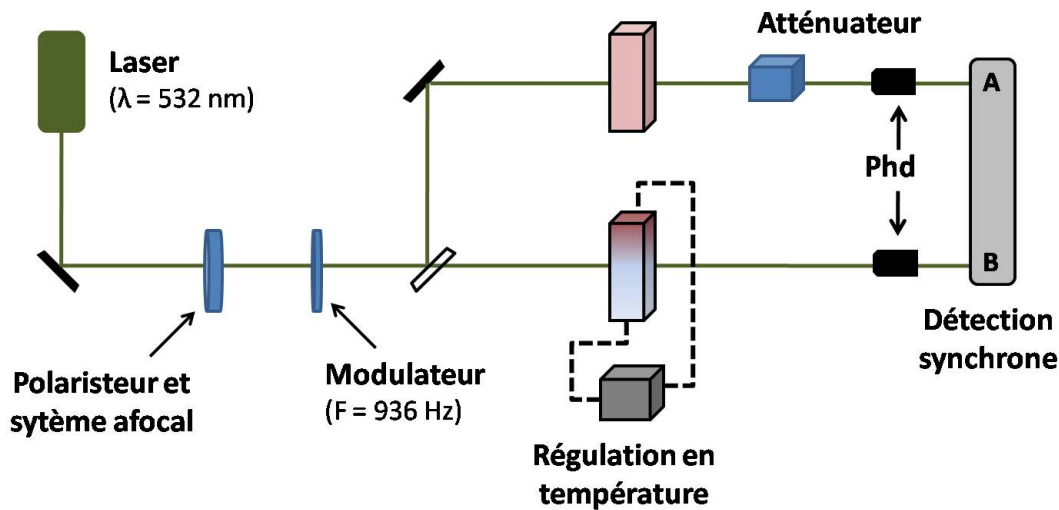


FIG. 6.14: Schéma de principe du montage mesurant l'absorption relative

La mesure réalisée est une mesure différentielle. Le faisceau source est séparé en deux voies. Sur une voie, nous plaçons une cellule contenant un échantillon du composé. Elle est prise comme voie de référence (Voie A). Ce composé sera laissé à température ambiante (autour de 20°C). Sur la seconde voie, nous plaçons une cellule contenant un échantillon du même composé (Voie B). Cette cellule est placée dans un four qui va nous permettre de réguler la température. La détection est réalisée grâce à des photodiodes et une détection synchrone de chez *Stanford Research Systems*.

6.4.2 Des nanoparticules à transition d'état de spin

Nous avons mesuré la variation d'absorption pour plusieurs solutions de nanoparticules. En effet, nous avons disposé de solutions ayant 3, 5, 7 et 9 atomes de Fer par micelle. La figure 6.15 présente le type de courbes obtenues.

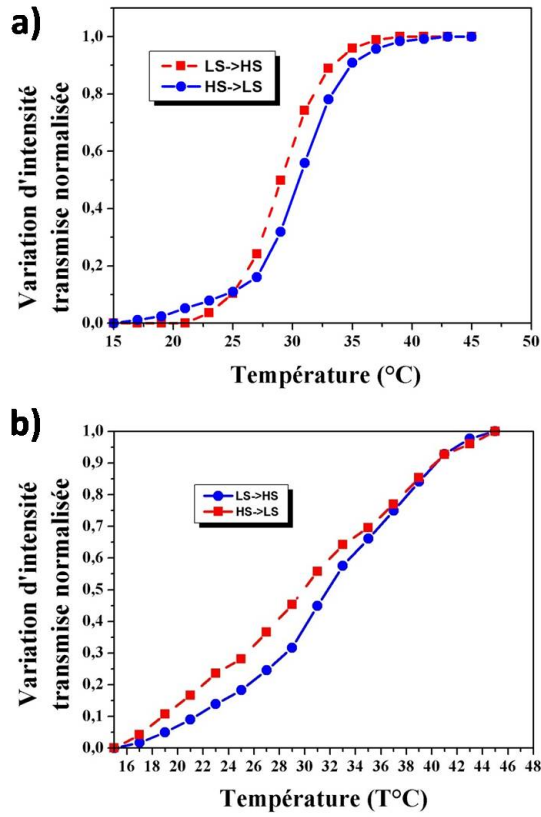


FIG. 6.15: Variation de l'intensité transmise normalisée en fonction de la température

Les deux courbes ci-dessus ont été réalisées pour des solutions ayant trois (a) et cinq (b) atomes de Fer par micelle. Nous constatons une variation de l'absorption en fonction de la température qui accompagne le changement de couleur des échantillons. Sur la figure 6.15 a, on note un décalage entre les transitions $BS \rightarrow HS$ et $HS \rightarrow BS$. Celui-ci n'est pas associé à une boucle d'hystérésis thermique mais plutôt à une évolution des suspensions. Le nombre d'atomes de Fer dans les chaînes polymériques n'est pas suffisant. Pour qu'un phénomène collectif se produise, il faudrait encore augmenter la quantité de Fer pour que les phénomènes coopératifs se traduisent par un cycle d'hystérésis thermique. Cependant au-delà, la taille des chaînes polymériques dépasse la taille des micelles. Il y a donc un équilibre à trouver entre quantité de Fer et taille des micelles. Pour les solutions avec 7 et 9 atomes de Fer par micelle, nous avons noté que les deux solutions étaient extrêmement visqueuses, très proche d'un gel. Ceci a rendu impossible d'éventuelles mesures. Nous avons

alors dilué la solution à 9 atomes de Fer. Comme nous pouvons le voir sur la figure 6.16, nous constatons là encore une transition d'état de spin mais pas d'hystérésis thermique.

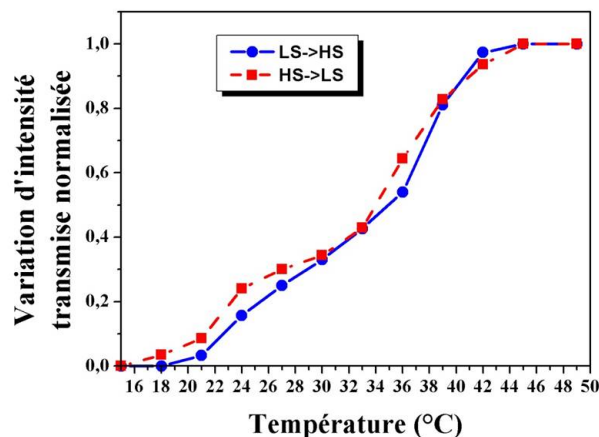


FIG. 6.16: Variation de l'intensité transmise normalisée en fonction de la température pour une solution à 9 atomes de Fer par micelle diluée

6.5 Etude de l'indice de réfraction et de l'absorption des nanoparticules

Dans de nombreuses applications comme le stockage d'information par voie optique, il est important de connaître l'indice de réfraction des particules utilisées. Dans le cas de nanoparticules en suspension, il est difficile de mesurer directement l'indice des particules. La mesure de l'indice de réfraction de la solution est beaucoup plus simple. On peut alors, connaissant l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de la solution, calculer la constante diélectrique de la solution. Un modèle simple permet de relier la constante diélectrique de la suspension à la constante diélectrique des particules.

6.5.1 Expression de l'indice de réfraction de nanoparticules en suspension

Nous considérons une solution faiblement concentrée de particules en suspension dans une phase continue. La constante diélectrique de la solution est un nombre complexe que nous écrirons sous la forme $\varepsilon_{sol} = \varepsilon_{sol}^{reel} + i\varepsilon_{sol}^{Im}$. En

supposant que la phase continue dans laquelle sont contenues les particules n'absorbe pas la lumière et que, en conséquence, sa constante diélectrique ε_1 est réelle, on peut montrer que l'expression de la constante diélectrique de la solution ε_{sol} dépend des constantes diélectriques de la phase continue ε_1 , des particules ε_{part} et de la fraction volumique c de particules.

$$\varepsilon_{sol} = \varepsilon_1 + \frac{3c\varepsilon_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)} \quad (6.6)$$

L'expression 6.6 est valable pour des concentration $c \leq 10$ %. En écrivant les constantes diélectriques de la solution et des particules sous leur forme complexe et en identifiant terme à terme, nous trouvons le système d'équations 6.7.

$$\begin{cases} \varepsilon_{sol}^{reel} = \varepsilon_1 \left[1 + \frac{3c((\varepsilon_2^{reel})^2 + (\varepsilon_2^{Im})^2 - 2\varepsilon_1(\varepsilon_2^{reel} - \varepsilon_1))}{(\varepsilon_2^{reel} + 2\varepsilon_1)^2 + (\varepsilon_2^{Im})^2} \right] \\ \varepsilon_{sol}^{Im} = \frac{9c\varepsilon_2^{Im}(\varepsilon_1)^2}{(\varepsilon_2^{reel} + 2\varepsilon_1)^2 + (\varepsilon_2^{Im})^2} \end{cases} \quad (6.7)$$

Ce système d'équations 6.7 est à deux équations et deux inconnues (ε_2^{reel} et ε_2^{Im}). En inversant ce système, on détermine l'expression de la partie réelle et la partie imaginaire des nanoparticules (équations 6.8).

$$\begin{cases} \varepsilon_2^{reel} = \frac{\varepsilon_1[(3c+1)\varepsilon_1 - \varepsilon_{sol}^{reel}](\varepsilon_{sol}^{reel} + (3c-2)\varepsilon_1) - 2(\varepsilon_{sol}^{Im})^2}{[(3c-1)\varepsilon_1 - \varepsilon_{sol}^{reel}]^2 + (\varepsilon_{sol}^{Im})^2} \\ \varepsilon_2^{Im} = \frac{9c\varepsilon_1(\varepsilon_{sol}^{Im})^2}{[(3c-1)\varepsilon_1 - \varepsilon_{sol}^{reel}]^2 + (\varepsilon_{sol}^{Im})^2} \end{cases} \quad (6.8)$$

On note donc que connaissant l'indice complexe d'une suspension de particules dont on connaît la concentration, on peut déterminer l'indice complexe des particules en suspension. Notons cependant qu'expérimentalement, nous mesurons indépendamment l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de la suspension. L'indice complexe de la solution $\tilde{N}_{sol}$ s'exprime en fonction de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption : $\tilde{N}_{sol} = n_{sol} + i\frac{\lambda\alpha_{sol}}{4\pi}$. Sachant que $\varepsilon_{sol} = (\tilde{N}_{sol})^2$ et en posant $\kappa_{sol} = \frac{\lambda\alpha_{sol}}{4\pi}$, les parties imaginaire et réelle de la constante diélectrique de la solution peuvent être déterminées par les équations 6.9.

$$\begin{cases} \varepsilon_{sol}^{reel} = (n_{sol})^2 - (\kappa_{sol})^2 \\ \varepsilon_{sol}^{Im} = 2n_{sol}\kappa_{sol} \end{cases} \quad (6.9)$$

En conclusion, en mesurant l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de la solution, nous pouvons calculer les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique des nanoparticules. Par la suite, nous pouvons en déduire l'indice de réfraction des nanoparticules ainsi que leur coefficient d'absorption.

6.5.2 Mesure de l'indice de réfraction des solutions

Nous avons tout d'abord mesuré l'indice de réfraction des solutions contenant les nanoparticules en fonction de la température. Les systèmes étudiés sont les solutions micellaires contenant 3 et 5 atomes de Fer par micelle. Les solutions avec 7 et 9 atomes de Fer n'étaient pas suffisamment homogènes pour réaliser ces mesures. Pour faire ces mesures, nous avons utilisé un goniomètre à prisme (voir annexe B)

L'indice de réfraction n des solutions est relié au minimum de déviation D_m suivant l'équation B.3.

$$n = \frac{\sin\left(\frac{A+D_m}{2}\right)}{\sin\left(\frac{A}{2}\right)} \quad (6.10)$$

En utilisant cette relation et en faisant varier la température, nous allons pouvoir suivre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température.

Nous avons utilisé le logiciel MatLab pour traiter les données. En effet, pour chaque solution, nous mesurons de manière systématique les angles de déviation minimum à chaque pas de température. Ainsi, nous pouvons mesurer l'évolution de l'indice de réfraction des solutions en fonction de la température.

6.5.3 Résultats

Comme nous l'avons dit, nous ne pouvons mesurer que l'indice de la solution. Les mesures réalisées avec le spectrophotomètre et l'expérience d'absorption relative nous ont permis d'établir l'absorption des différentes solutions étudiées.

Dans un premier temps, nous avons déterminé l'indice de réfraction du n-heptane en fonction de la température (figure 6.17). Cette mesure nous donne la variation de l'indice de réfraction de la phase continue et par conséquent, nous permet de calculer la constante diélectrique. Par la suite, nous avons étudié les solutions de nanoparticules ayant 3 et 5 atomes de Fer par micelle.

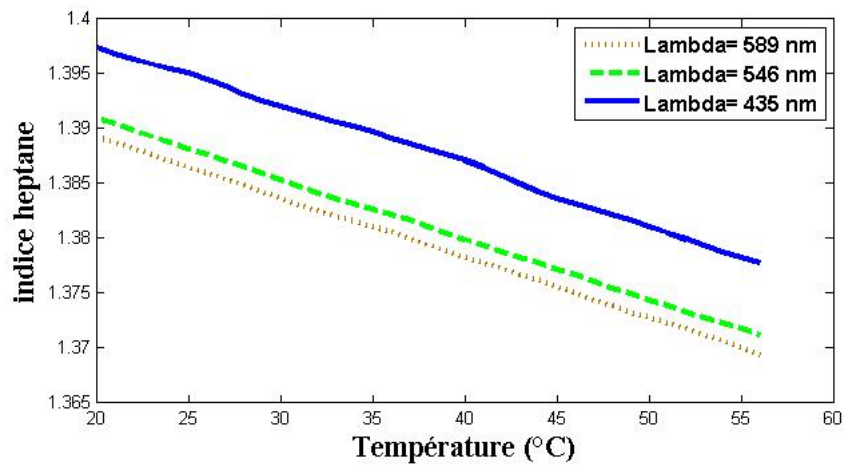


FIG. 6.17: Evolution de l'indice du n-heptane en fonction de la température

Nous présentons les variations de l'indice des nanoparticules pour trois longueurs 435 nm, 546 nm et 589 nm qui correspondent aux différentes raies du spectre de la lampe à vapeur de sodium utilisée dans le goniomètre ainsi que leur coefficient d'absorption.

Solution à trois atomes de Fer par micelle Les figures 6.18 et 6.19 présentent les évolutions de l'indice de la solution déduit des mesures et l'évolution de l'indice des nanoparticules.

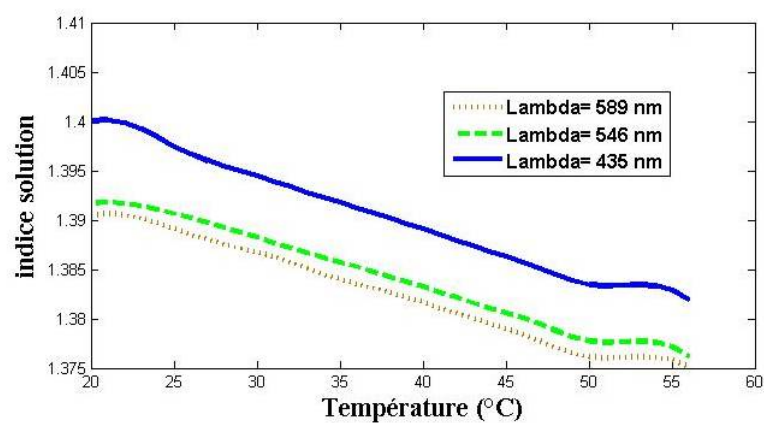


FIG. 6.18: Evolution en fonction de la température des indices de la solution

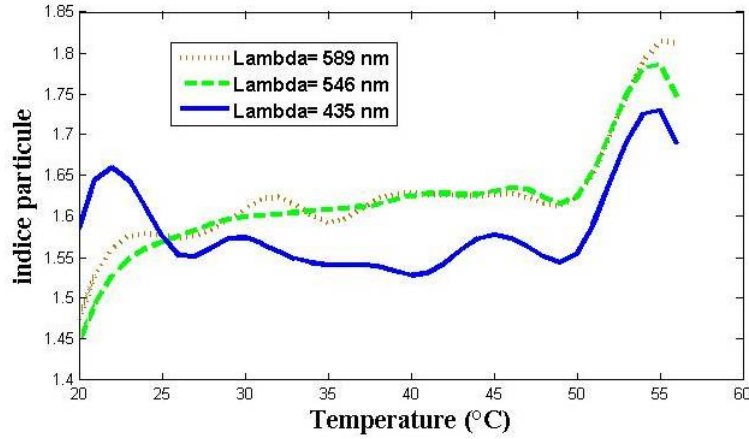


FIG. 6.19: Evolution en fonction de la température des indices des nanoparticules pour 3 atomes de Fer par micelle

Nous pouvons noter que l'indice de réfraction des nanoparticules varie fortement à la fin de la transition. Durant la transition, il reste stable autour de 1,6 pour $\lambda = 546$ nm et $\lambda = 589$ nm. Pour $\lambda = 589$ nm, cette valeur oscille autour de 1,55. Les différentes variations sont :

1. Pour $\lambda = 435$ nm (bleu), $\Delta n = 13\%$.
2. Pour $\lambda = 546$ nm (vert), $\Delta n = 25\%$.
3. Pour $\lambda = 589$ nm (jaune), $\Delta n = 22\%$.

L'indice de réfraction présente jusqu'à 25 % de variation à 546 nm. C'est à cette longueur d'onde que l'effet est le plus prononcé. Il est associé à l'apparition de la bande d-d du Fer. Comme nous avons pu le voir sur les spectres d'absorption, cette bande est importante et présente une grosse variation au cours de la transition.

La figure 6.20 présente l'évolution de l'absorption des nanoparticules à 546 nm et 589 nm. En étudiant les spectres d'absorption présentés précédemment, nous observons qu'à 435 nm, la variation d'absorption est quasiment nulle. Les courbes montrent que l'absorption varie fortement au cours de la transition. Ceci confirme que sur ces composés, l'absorption a un rôle important au cours de la transition.

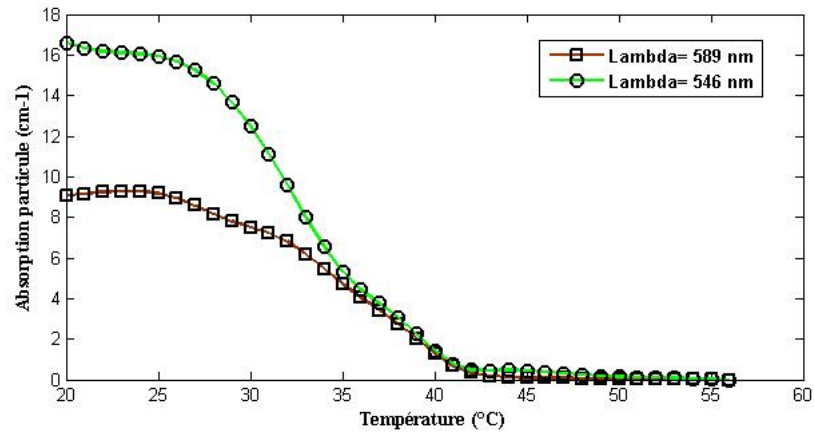


FIG. 6.20: Evolution de l'absorption en fonction de la température pour les nanoparticules ayant 3 atomes de Fer par micelle

Solution à cinq atomes de Fer par micelle Les figures 6.21 et 6.22 présentent les évolutions des indices de la solution et des nanoparticules pour la solution à cinq atomes de Fer par micelle.

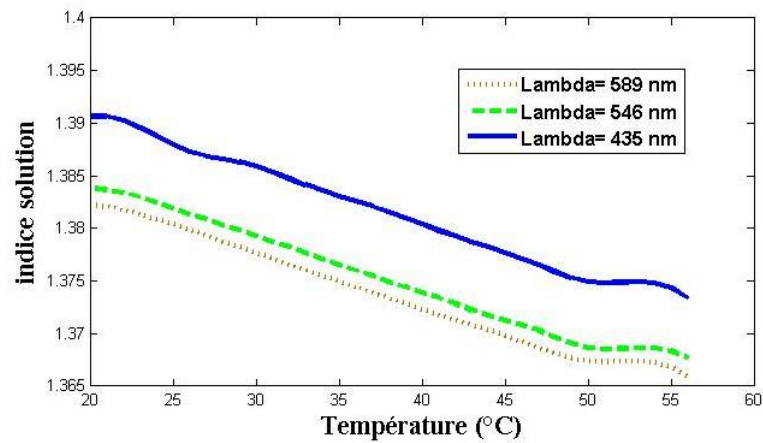


FIG. 6.21: Evolution en fonction de la température des indices de la solution

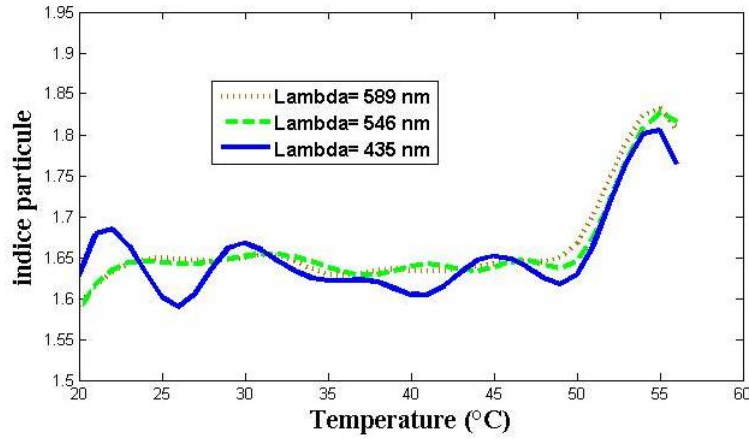


FIG. 6.22: Evolution en fonction de la température des indices des nanoparticules pour 5 atomes de Fer par micelle

Comme pour la solution à 3 atomes de Fer par micelle, l'indice de la solution au cours de la transition. Plus précisément, les différentes variations sont :

1. Pour $\lambda = 435$ nm (bleu), $\Delta n = 8\%$
2. Pour $\lambda = 546$ nm (vert), $\Delta n = 15\%$.
3. Pour $\lambda = 589$ nm (jaune), $\Delta n = 13\%$.

Pour cette solution aussi, le pourcentage de variation est le plus important à 546 nm soit 15 %. Comme nous l'avons dit, cette variation est due à la disparition au cours de la transition de la bande d'absorption située autour 532 nm. Cette bande correspond à la bande d-d du Fer.

Il est à noter que si ces nanoparticules sont utilisées pour réaliser des réseaux de phase pour le stockage information, il serait intéressant de travailler à cette longueur d'onde.

Par ailleurs, nous présentons sur la figure 6.23 l'évolution de l'absorption au cours de la transition en fonction de la température. Il y a plus de Fer et de ligand dans ce cas et par conséquent, l'absorption est plus importante.

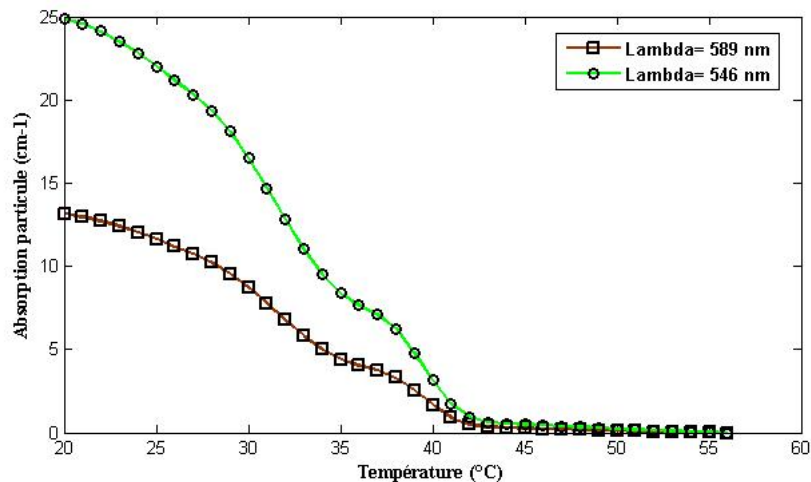


FIG. 6.23: Evolution de l'absorption en fonction de la température pour les nanoparticules ayant 5 atomes de Fer par micelle

6.6 Conclusion

Nous avons présenté les études réalisées sur des nanoparticules à transition d'état de spin en solution. Le composé est à base de Fer (II) et de ligand triazole. Dans un premier temps des études ont été menées sur des échantillons massifs synthétisés par émulsion. En phase solide, les composés présentent une transition thermo-induite avec une boucle d'hystérésis. Par la suite, des nanoparticules de ces composés ont été synthétisées par micro-émulsion. Nous avons caractérisé ces nanoparticules.

Les spectres d'absorption montrent l'apparition et la disparition au cours de la transition de bandes d'absorption caractéristiques de composés à transition d'état de spin. Dans le domaine UV, une bande située vers 290 nm correspond à la bande de transfert de charge métal-ligand. Elle disparaît au cours de la transition. Dans le domaine visible, nous observons deux bandes. La première, disparaissant au cours de la transition, est située autour de 532 nm et correspond à la bande d-d du fer. La seconde, située autour de 830 nm, apparaît au cours de la transition $BS \rightarrow HS$. Ces deux bandes dans le visible sont utilisées pour avoir les effets LIESST et reverse-LIESST.

Par ailleurs, nous avons pu mesurer la taille de ces particules dans l'état de Bas Spin et montrer qu'il s'agissait de nanoparticules. En effet, nous avons pu mesurer des tailles de quelques nanomètres. Nous n'avons pas pu faire des mesures dans l'état de Haut Spin à cause du faible contraste d'indice dans cet état. Théoriquement, nous pourrions nous attendre à une croissance des

nanoparticules. Au cours de la transition, la distance Fer-ligand augmente ce qui provoque un allongement de la sphère de coordination.

Nous avons caractérisé la transition d'état de spin thermo-induite. Nous observons une transition graduelle. Nous ne retrouvons pas le caractère bistable des composés dans l'état solide. La quantité de Fer dans les nanoparticules n'est pas assez importante pour avoir la coopérativité nécessaire à l'obtention d'une boucle d'hystérésis.

Enfin, nous avons mesuré l'évolution de l'indice de réfraction et de l'absorption des nanoparticules avec la température. A 546 nm, la variation d'indice entre l'état Bas Spin et l'état Haut Spin peut atteindre 25%. La variation d'absorption est importante au cours de la transition. Ceci confirme le fort thermochromisme observé au cours des expériences. Cela offre des perspectives intéressantes pour la réalisation de réseaux de phase pour le stockage d'information.

Bibliographie

- [Berne] Berne & Pecora, “*Dynamique Light Scattering*” John Wiley, 1975
- [Bousseksou] Cobo S., Molnar G., Real J., Bousseksou A., *Angew. Chem.*, Int Ed., 5786, 45, 2006 ; Molnar G., Cobo S., Real J.A., Carcenac F., Daran E., Vieu C., Bousseksou A., *Adv. Matter.*, 2163, 19, 2007
- [Coronado] Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Monrabal-Capilla M., García-Martínez J., Pardo-Ibáñez P., *Adv. Mater.*, 1359, 19, 2007
- [Forestier] Forestier T., Mornet S., Daro N., Nishihara T., Mouri S.-I., Tanaka K., Fouché O., Freysz E., Létard J.-F., *Chem. Comm.*, 2008
- [Hauser] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, 94, 2741, 1991.
- [Kahn] Kahn O., Kröber J., Jay C., *Adv. Mater.*, 718, 4, 1992
- [Létard1] Létard J.-F., Guionneau P., Goux-Capes L., *Top. Curr. Chem.*, 221, 235, 2004
- [Létard2] a) Létard J.-F., Daro N., Nguyen O., *Patent* FR 0512476, 2005 ;
b) Létard J.-F., Daro N., Nguyen O., *Patent* WO 2007/065996, 2007
- [Mann] Vaucher S., Li M., Mann S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 1793 2000
- [McGarvey] J.J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Comm*, 906, 1982.

Chapitre 7

Conclusion générale

Le phénomène de transition d'état de spin offre des perspectives très intéressantes du point de vue des applications. Les effets LIESST et reverse-LIESST permettent d'envisager des dispositifs à base d'assemblage moléculaire permettant le traitement et le stockage de l'information. Néanmoins, il est nécessaire de trouver des composés de petite taille présentant une transition à température ambiante. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de comprendre parfaitement les phénomènes physiques associés au processus de transition d'état de spin. La caractérisation de ces phénomènes représente un enjeu scientifique et technologique. Nous avons montré que ce processus est caractérisé par différents temps caractéristiques qui s'étalent entre la nanoseconde et la seconde. Des montages dédiés à ces études sont donc nécessaires.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé la relaxation de l'état photo-induit dans la région thermiquement activée. Ces études ont été réalisées en utilisant un montage pompe-sonde résolu en temps à l'échelle de la milliseconde développé au laboratoire. Dans ce montage, la sonde est un continuum de lumière blanche qui nous a permis de caractériser les cinétiques qui sont relativement lentes. Il apparaît que elle a tendance à ralentir à l'approche de la boucle de l'hystérésis thermique. Par ailleurs, le facteur d'autoaccélération qui traduit le caractère coopératif des composés reste stable puis chute de manière drastique au sein de la boucle. Cela se traduit par un passage d'un comportement sigmoïdal à un comportement exponentiel de la relaxation. Néanmoins, ces études montrent que l'état photo-induit ne reste pas stable. Le système reste piégé dans l'état Haut Spin qu'à très basse température c'est-à-dire dans la région de l'effet tunnel. Pour la première fois, nous avons montré qu'il est possible d'induire un état stable au sein de la boucle d'hystérésis thermique. En irradiant un composé à 532 nm au sein de la boucle d'hystérésis, nous avons observé un effet LIESST. Néanmoins, l'état photo-induit n'est pas un état purement Haut Spin. Il s'agit d'un état "mélange" Bas Spin/Haut Spin.

Cet état reste stable aussi longtemps que la température reste au sein de la boucle. Malheureusement, nous n'avons pas pu observer l'effet reverse-LIESST. Enfin, nous avons étudié l'influence de la longueur d'onde. Nous avons mis en évidence un effet de seuil. Un nombre minimal de photons est nécessaire pour amorcer la transition $BS \rightarrow HS$. De la même manière, il existe un nombre de photons optimal permettant de faire transiter complètement le système. L'évolution en fonction de la longueur d'onde de ces deux seuils est similaire. Elles présentent des minima mettant en avant des bandes caractéristiques des composés à transition d'état de spin comme les transitions électroniques d-d du Fer. Ceci indique clairement l'influence de cette bande sur l'effet LIESST. Ces différents résultats ont été établis sur le composé $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$. Ce composé présente une forte coopérativité qui conduit à une transition abrupte s'accompagnant d'une boucle d'hystérésis thermique. Néanmoins, ceci se passe à basse température. De plus, la résolution temporelle de notre montage ne permettait pas d'étudier la cinétique de photo-excitation.

Afin de pouvoir étudier la cinétique de la transition photo-induite dans sa totalité, nous avons développé un montage pompe-sonde résolu en temps à l'échelle de la nanoseconde. Ce montage présente des originalités. Tout d'abord, sur une seule mesure, nous pouvons enregistrer l'ensemble de la cinétique malgré la différence dans les temps caractéristiques des processus étudiés. En effet, la synchronisation des deux lasers nous donne accès à des délais ayant des pas de temps variables entre -200 ns et quelques secondes. Par ailleurs, nous utilisons une source accordable permettant des études sur une large gamme de longueur d'onde entre 400 nm et $2,5 \mu m$. Dans un premier temps, nous avons enregistré la cinétique de photo-excitation du composé $[Fe(NH_2Trz)_3](Br_2)$. Ces nouveaux composés du Fer (II) avec des ligands triazoles présentent une transition à température ambiante et certains une boucle d'hystérésis thermique. L'effet LIESST a été observé dans la boucle d'hystérésis thermique. Par ailleurs, plusieurs composés ont été synthétisés sous forme de poudre formée de particules de différentes tailles. La réduction de la taille des particules entraîne une diminution de la boucle d'hystérésis. La transition est de plus en plus faiblement premier ordre. Nos études ont porté sur la cinétique photo-induite de ces composés pour différentes températures et différentes puissances d'excitation en-dehors de la boucle d'hystérésis. Les différents résultats montrent une influence importante de la température. La cinétique de photo-excitation présente une transition $BS \rightarrow HS$ en deux étapes distinctes. La première s'étale sur une centaine de nanosecondes. Elle correspond à un échauffement local du composé et à la promotion de molécules dans l'état Haut Spin. Cette hausse de la température conduit le système dans une zone où l'état BS est instable. Un processus de nucléation/croissance est alors amorcé. La seconde

étape correspond à la croissance des domaines Haut Spin.

Nous avons par la suite commencé le même type d'étude sur le $[Fe (PM - BiA)_2 (NCS)_2]$. Les premiers résultats laissent à penser que le scénario de transition est similaire à celui pour le $[Fe (NH_2Trz)_3] (Br_2)$. Il convient de poursuivre cette étude pour disposer d'informations sur l'évolution de la cinétique photo-induite en fonction de la température et de la densité d'énergie.

De plus, ces études mettent en avant l'importance des paramètres thermodynamiques et structuraux de ces composés. En effet, pour pouvoir faire une étude quantitative, il nous faut connaître différentes valeurs telles que la diffusivité thermique, la masse volumique et la chaleur spécifique. Il serait aussi intéressant d'étudier plus en détail la propagation de la chaleur dans ce type de composé.

Enfin, pour les applications, il est nécessaire de disposer de structures nanométriques. Des nanoparticules de composés du Fer (II) ayant des ligands triazoles ont été synthétisées. Nous avons caractérisé leurs propriétés optiques. Tout d'abord, nous avons confirmé que nous étudions des nanoparticules en mesurant leur taille. Par la suite, nous avons mesuré l'évolution de leurs bandes d'absorption avec la température. Les bandes que nous avons mesurées et leur évolution sont caractéristiques de composés à transition d'état de spin. La transition thermo-induite est graduelle. Il y a pas de boucle d'hystérésis thermique en raison d'une quantité de Fer trop faible. Puis, nous avons mesuré l'évolution de leur constante diélectrique avec la température. Nous n'avons pas pu observer de phénomène photo-induit. Néanmoins, ces résultats sont très encourageants dans la perspective d'obtenir des structures nanométriques à transition d'état de spin.

Annexes

Annexe A

Déroulement de l'expérience

Après avoir démarré les lasers, nous pouvons lancer le programme qui gère l'acquisition des mesures au cours de l'expérience. Néanmoins, avant de lancer l'acquisition, il faut vérifier et préciser plusieurs données.

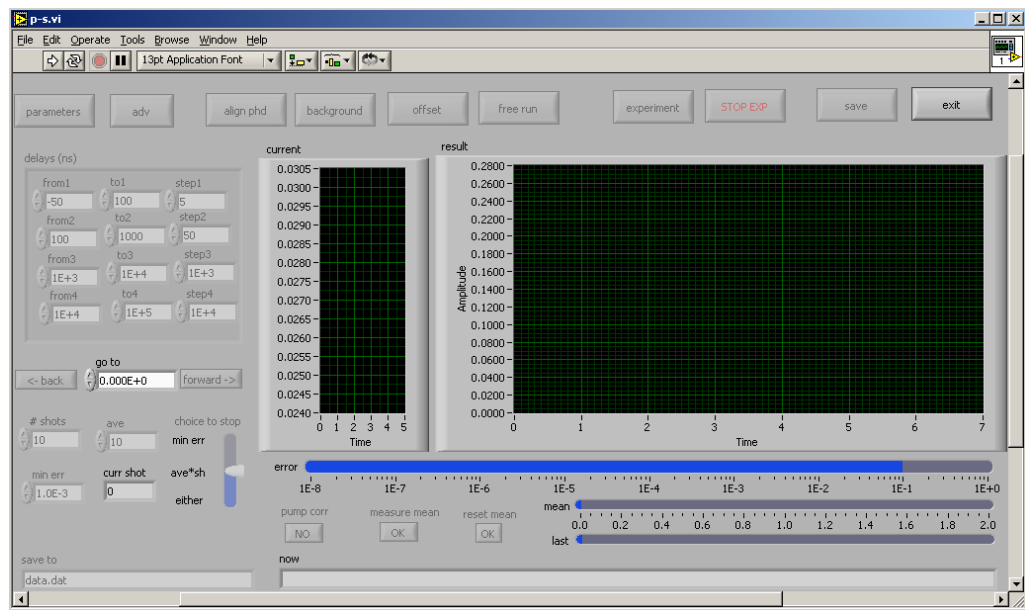


FIG. A.1: Fenêtre principale du programme de pilotage de l'expérience

A.1 Avant l'acquisition...

Au lancement du programme, la fenêtre principale présentée sur la figure A.1 s'affiche. Elle permet de visualiser les acquisitions et de régler les différents

paramètres de mesure. Ainsi, avant de lancer les mesures, ils nous faut régler ces paramètres :

1. Tout d'abord, via le bouton , on se place dans le menu des paramètres avancés. Nous pouvons préciser quel type d'expérience nous comptons faire. Plus précisément, nous indiquons si nous allons travailler en transmission/réflexion ou en absorption. De plus, ce menu indique les ports de communication par lesquels nous avons accès aux données mesurées via le Boxcar.

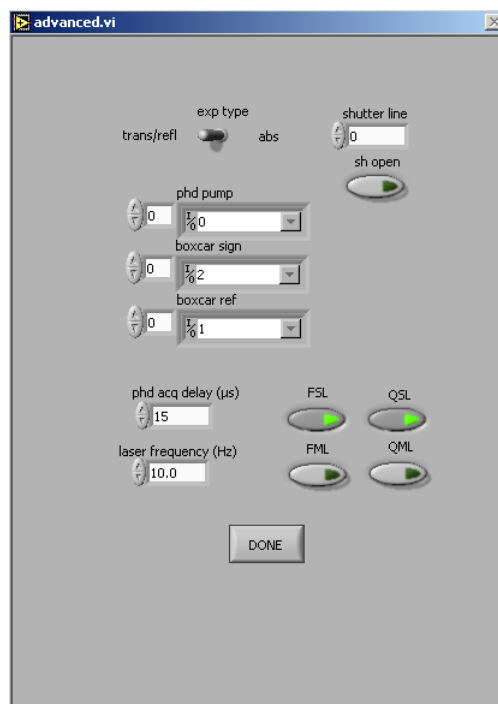


FIG. A.2: Fenêtre des paramètres avancés

2. Dans un deuxième temps, on règle les paramètres de l'expérience, les retards et le moyennage, via le bouton .

Dans cette fenêtre, nous pouvons préciser l'évolution du retard pompe-sonde. Il est exprimé en nanosecondes. Dans notre expérience, nous pouvons séquencer le retard en quatre parties. La figure A.3 présente un exemple de séquençage des retards. Dans un premier temps, le retard va évoluer de -50 ns à 100 ns par pas de 5 ns. Dans la seconde séquence, le



FIG. A.3: Séquençage des retards

retard ira de 100 ns à 1000 ns par pas de 50 ns. Ainsi, nous pouvons faire évoluer le retard avec 4 pas différents le retard. Il est à noter que l'on peut aussi se placer à un retard fixe en le précisant dans l'afficheur *go to*. Nous précisons aussi les paramètres du moyennage (voir figure A.4)

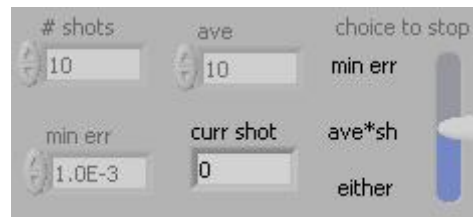


FIG. A.4: Paramètres du moyennage

Pour améliorer la précision, nous moyennons sur plusieurs tirs laser (afficheur *shots*). Ce moyennage est répété plusieurs fois (afficheur *ave*). De plus, nous précisons le critère d'arrêt. Dans la figure A.4, ce critère est *ave*shots*. On peut aussi imposer un taux d'erreur à la mesure (afficheur *min err*).

A.2 Protocole expérimental

Lors de l'acquisition d'une cinétique, il faut dans un premier temps optimiser le signal photo-induit. Pour faire une mesure, on peut suivre le protocole suivant.

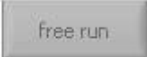
1. Tout d'abord, on règle l'intensité du signal sur les photodiodes. Il faut faire attention à deux choses en particulier. Premièrement, l'intensité du faisceau sonde doit être assez faible pour ne pas perturber le système. Deuxièmement, le signal mesuré sur les photodiodes doit être inférieur à deux volts. Dans le cas où le signal réfléchi est plus important dans l'état de HS que dans l'état de BS, il faut bien entendu s'assurer que l'intensité du signal réfléchi dans l'état de HS reçue par les photodiodes est elle aussi inférieure à deux volts.

Le programme *Labview* qui pilote l'expérience nous permet d'afficher le signal reçu par les photodiodes via le bouton .

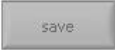
2. Par la suite, on peut mesurer et enregistrer les signaux parasites qui pourraient être détectés par les photodiodes. Pour cela, on coupe le laser de sonde grâce au shutter mécanique du laser mais on laisse le faisceau pompe. Puis, via le bouton , on enregistre le bruit mesuré par les photodiodes.

3. On peut alors lancer une acquisition, via le bouton  en prenant soin de choisir des pas de temps assez grands pour les retards. Ainsi, cette première acquisition est très rapide. Elle permet de savoir pour quel délai le signal photo-induit réfléchi est le maximum. Une fois que l'on observe le début de la relaxation, nous pouvons stopper l'acquisition via le bouton .

4. On se place alors au délai pour lequel le signal photo-induit est le maximum. Ceci peut se faire grâce à l'afficheur *go to* auquel on accède dans les paramètres. Nous avons décrit ce menu dans le paragraphe A.1. On peut alors lancer une acquisition de mesure pour ce délai via le bouton

. La mesure se fera alors à délai fixe. Nous pouvons alors optimiser le signal photo-induit, notamment en prenant garde au recouvrement spatial entre la pompe et la sonde à la surface de l'échantillon. Il est à noter que la zone sondée doit toujours être légèrement plus petite que la zone excitée. Ainsi, nous nous assurons que toutes les molécules sondées sont photo-induites. Il faut prendre garde aussi que la photodiode qui collecte le signal de réflexion diffuse ne voit pas le signal dû

au faisceau pompe. Nous avons placé des filtres colorés à l'entrée de la photodiode pour s'en affranchir.

- Une fois le signal optimisé, nous pouvons réaliser une mesure plus précise. On rentre alors des séquences de délai plus précises et avec le cas échéant un moyennage plus important. Il est préférable de vérifier une nouvelle fois le signal sur les photodiodes et le background en refaisant les étapes 1 et 2. A la fin de l'acquisition, nous sauvegardons la mesure via le bouton . Les fichiers sont sauvegardés avec une extension *.dat* qui peuvent être traités sous *Origin*, par exemple. Il est à noter qu'en cours d'expérience, le résultat s'affiche au fur et à mesure. Néanmoins, la courbe représente la réflectivité (ou la transmission) en fonction du nombre de pas de temps et non pas en fonction du temps. La figure A.5 présente un exemple théorique.

Cette représentation permet d'avoir une meilleure vue d'ensemble de la

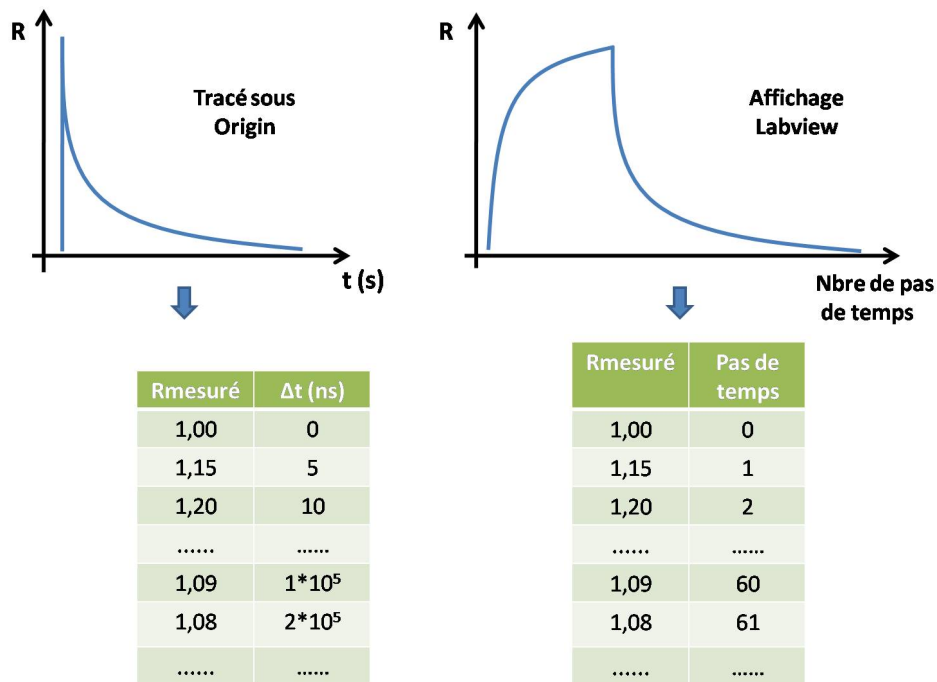


FIG. A.5: Représentation d'un exemple théorique de cinétique

cinétique. En effet, les temps caractéristiques étudiés sont très différents. Par conséquent, les temps très longs vont masquer les temps beaucoup plus courts dans le cas d'un affichage en échelle linéaire et en fonction du temps. Les tableaux présentés ont des valeurs fictives. Néanmoins, ils

permettent de montrer comment la courbe est tracée dans le programme. Au début, la réflectivité est mesurée pour des délais augmentant de 5 ns à chaque fois. Ainsi, le délai évolue de la manière suivante : 0, 5, 10 etc. Dans le programme, la réflectivité mesurée est représentée en fonction du nombre de pas de temps. Donc, les ordonnées évoluent de la manière suivante : 0, 1, 2 etc. Lorsque le délai arrive par exemple à $1 \times 10^5 ns$, cela correspond au délai numéro 60. A ce moment le pas de temps change et passe à $1 \times 10^5 ns$. Donc, le délai évolue de la manière suivante : $1 \times 10^5 ns$, $2 \times 10^5 ns$, $3 \times 10^5 ns$ etc. Néanmoins, les ordonnées dans l'affichage du programme continuent à évoluer de manière linéaire : 60, 61, 62 etc.

Annexe B

Principe du goniomètre à prisme

La figure B.1 présente le schéma d'un goniomètre à prisme. Cet appareil permet de mesurer l'indice de réfraction d'une solution en mesurant les angles de déviation de la lumière.

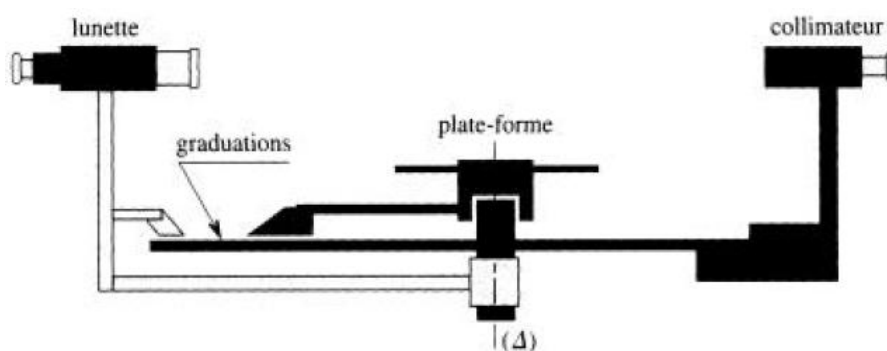


FIG. B.1: Schéma d'un goniomètre

Il est constitué de quatre parties principales :

1. Un plateau horizontal fixe pourvu sur sa périphérie de graduations permettant de mesurer des angles.
2. Une plate-forme horizontale mobile autour d'un axe central Δ passant par le centre du disque.
3. Une lunette auto-collimatrice mobile autour du même axe Δ .
4. Un collimateur maintenu fixe par rapport au disque.

La source de lumière utilisée est une lampe à vapeur de sodium. Cette source présente trois raies spécifiques situées à 435 nm, 546 nm et 589 nm. Nous plaçons une cellule prismatique sur la plate-forme dans laquelle nous mettrons la solution à étudier. Nous allons mesurer la déviation du spectre discontinu du

sodium au sein de la cellule. En effet, nous éclairons la cellule et nous tournons la plate-forme pour suivre l'image des raies. Le déplacement de l'image des raies doit s'inverser. L'angle correspondant au moment de l'inversion est appelé minimum de déviation D_m . Cet angle est relié à l'indice de réfraction de la solution placée dans la cellule. Cette relation est établie en utilisant les lois de Snell-Descartes de la réfraction. La figure B.2 présente la déviation D d'un faisceau au sein d'un prisme.

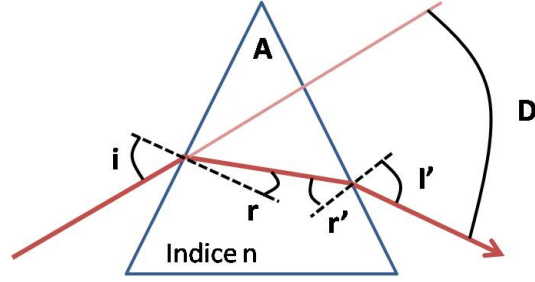


FIG. B.2: Schéma de la déviation d'un faisceau au sein d'un prisme

Les relations d'angle B.1 dans le prisme sont

$$\begin{cases} A = r + r' \\ D = i + i' - A \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

Le prisme est placé dans l'air. Les lois de la réfraction de Snell-Descartes sont

$$\begin{cases} \sin(i) = n \sin(r) \\ n \sin(r') = \sin(i') \end{cases}$$

Nous pouvons exprimer la déviation D en fonction de l'indice n de la solution contenue dans la cellule prismatique. La déviation correspond à l'équation B.2.

$$D = i + \arcsin \left[n \sin \left(A - \arcsin \left(\frac{\sin i}{n} \right) \right) \right] - A \quad (\text{B.2})$$

Dans le cas particulier du minimum de déviation, les relations d'angle dans le prisme sont simplifiées. En effet, la propagation au sein du prisme est symétrique à cause du retour inverse de la lumière. Nous obtenons les relations d'angle suivantes.

$$\begin{cases} i = i' \\ r = r' \end{cases}$$

L'indice de réfraction n est relié au minimum de déviation D_m suivant l'équation B.3.

$$n = \frac{\sin\left(\frac{A+D_m}{2}\right)}{\sin\left(\frac{A}{2}\right)} \quad (\text{B.3})$$

Résumé

Le travail effectué durant ces trois années porte sur l'étude des propriétés optiques des composés à transition d'état de spin. Plus précisément, nous avons caractérisé la transition photo-induite de ce type de composé. Pour réaliser ces études, nous avons développé au laboratoire des montages basés sur la technique pompe-sonde résolue en temps. Un premier montage avec une pompe impulsionnelle et une sonde continue nous a permis de réaliser des études sur la relaxation et l'effet LIESST au sein de la boucle d'hystérésis thermique. De plus, nous avons observé des effets de seuil pour la transition photo-induite. Un second montage où pompe et sonde sont impulsionnelles a été développé durant cette thèse. Il permet une étude globale de la cinétique photo-induite : photo-excitation et relaxation. En effet, l'accordabilité du délai pompe-sonde en cours d'expérience permet d'étudier des processus dont les temps caractéristiques diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. Nous avons alors caractérisé la cinétique de la transition photo-induite de composé du Fe(II), montrant ainsi qu'un processus thermique est à l'origine de la transition et amorce un processus de type « nucléation/croissance ». De plus, ces études ont été faites pour des poudres composées de particules dont la taille a été réduite. Par ailleurs, nous avons étudié les propriétés optiques de nanoparticules synthétisées sous forme de micelles. Nous avons déterminé les parties réelle et imaginaire de leur indice de réfraction et caractérisé la transition d'état de spin thermique. Mots-clefs : Technique pompe-sonde optique, Transition de phase, effets photo-induits, nanoparticules

Abstract

This work made during these three years deals with the study of optical properties of spin-state transition compounds. More precisely, we characterized the photo-induced transition of this complex. To make these studies, we have used two home-built experimental set ups based on time resolved pump-probe techniques. The relaxation process and the LIESST effect inside the thermal hysteresis loop was analysed with the first set up. Moreover, we have observed threshold effects for the photo-induced transition. We developed a second set up to have a better temporal resolution. For this, we used two lasers for the pump and probe. Thus, we could measure the low-spin to high-spin transition and the relaxation process. We have shown that thermal mechanism induces nucleation/growth process. Besides, we have studied the effect of particle size on the photo-induced transition. Finally, we have studied the optical properties of nanoparticles. We have measured the real and imaginary parts of their refraction index. And we characterized their thermal spin transition. Key-words : Optical pump-probe technique, phase transition, photo-induced effects, nanoparticles