



Institut de Chimie de la matière
Condensée de Bordeaux
ICMCB - UPR CNRS 9048

Université Bordeaux I



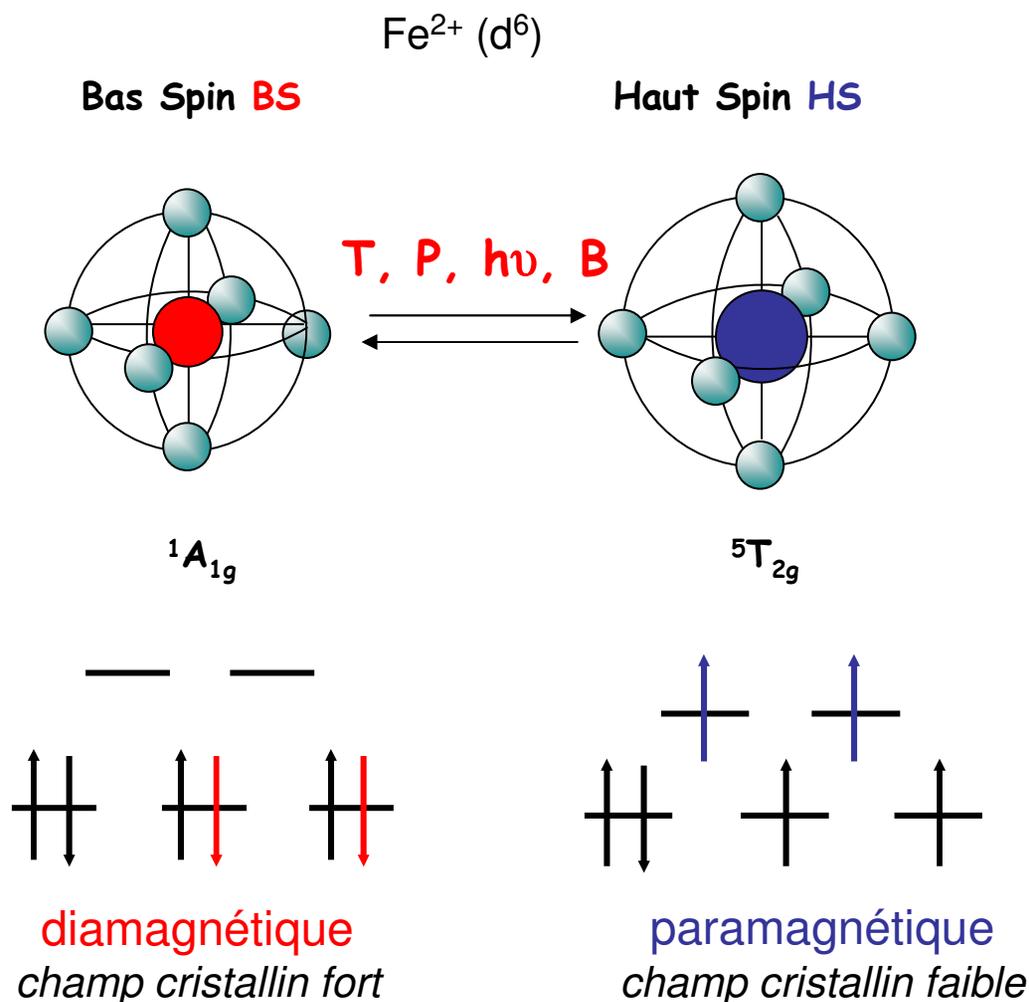
Comprendre et optimiser les Matériaux Moléculaires à Transition de Spin: le rôle déterminant de l'analyse par diffraction X sur monocristal

Philippe Guionneau - MdC, HDR -
guio@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

Soleil-LLB - Mars 2007

Les complexes à TS: des matériaux bistables piézo-, photo- et thermosensibles

Transition de Spin: modification de la configuration électronique due à la proximité des valeurs du champ cristallin et de l'énergie d'appariement des e^-



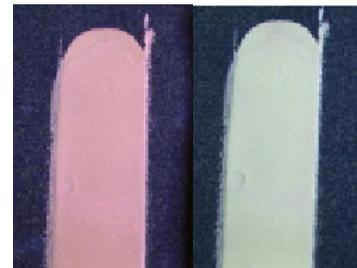
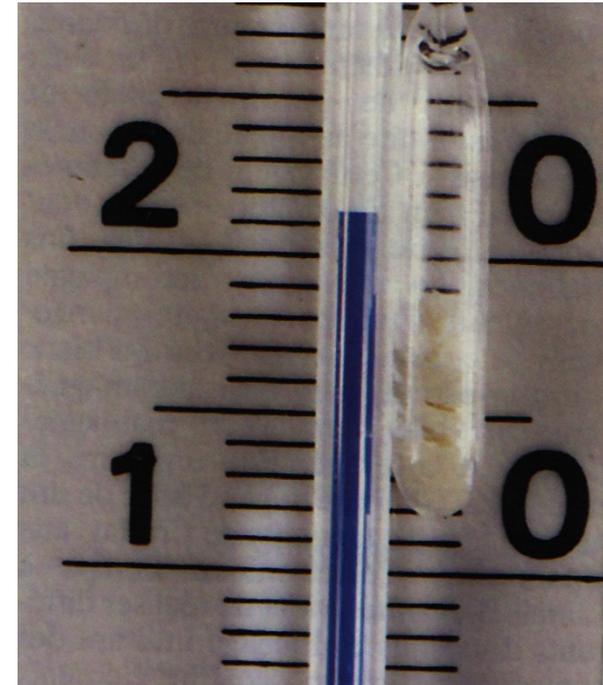
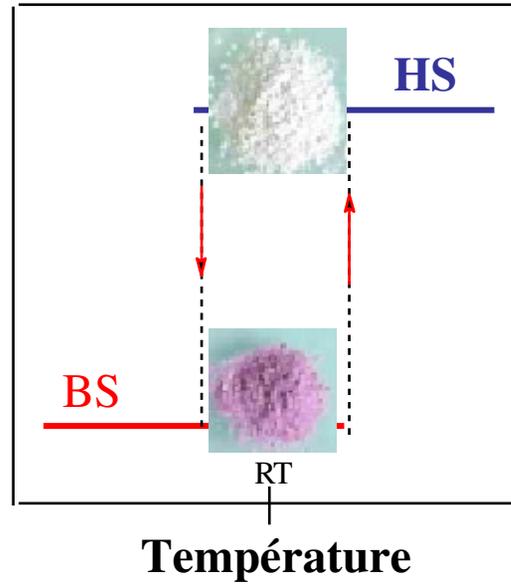
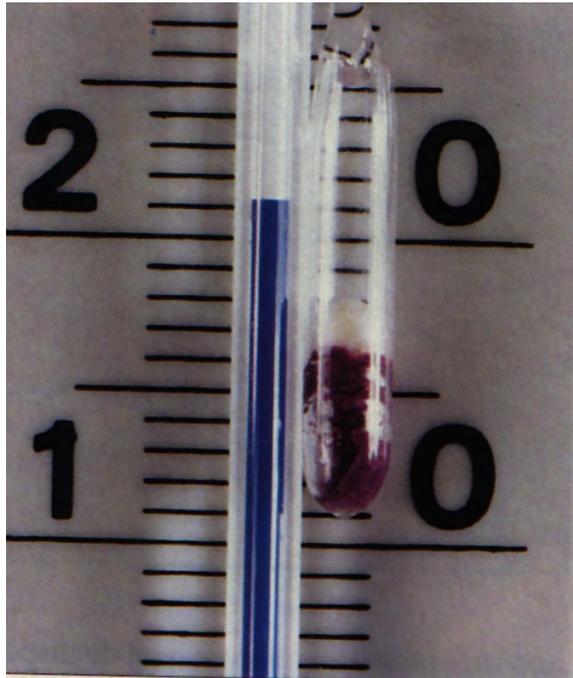
Modification **réversible** à l'état solide
des propriétés :

- **magnétiques**
- **optiques**
- **structurales**

avec:

- un large éventail de comportements
- une grande diversité de stimuli

Les complexes à TS: des matériaux bistables piézo-, photo- et thermosensibles



Les complexes à TS: des matériaux bistables piézo-, photo- et thermosensibles

Applications potentielles	Propriétés	Points forts spécifiques
Interrupteur électronique	bistabilité magnétique	photo-conversion
Stockage d'information	hystérèse magnétique	échelle moléculaire
Pigments	bistabilité chromatique	réversibilité
Capteurs, afficheurs	hystérèse chromatique	largeur d'hystérèse
Moteur moléculaire	variation volumique	non fatigabilité

Points faibles:

- pas de création raisonnée de matériaux aux propriétés adéquates (températures ,hysteresis ...)
- durée de vie courte des états photo-induits à température ambiante
- faible vivier (peu de couleurs ...)

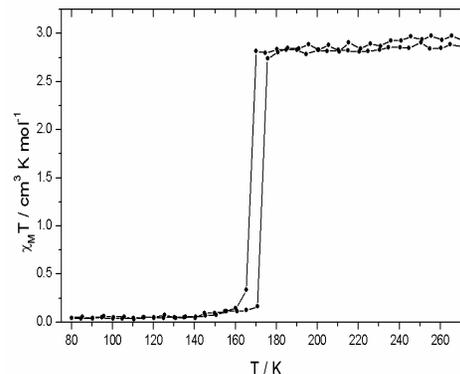
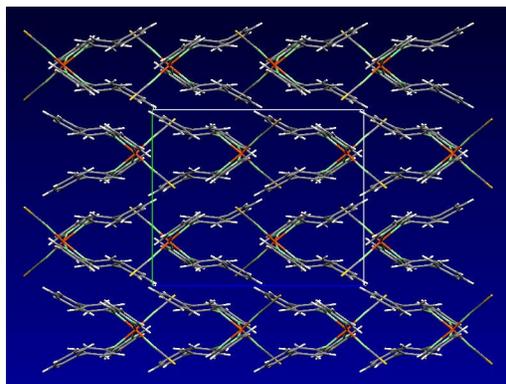


Pré-requis: savoir obtenir des caractéristiques de TS adéquates

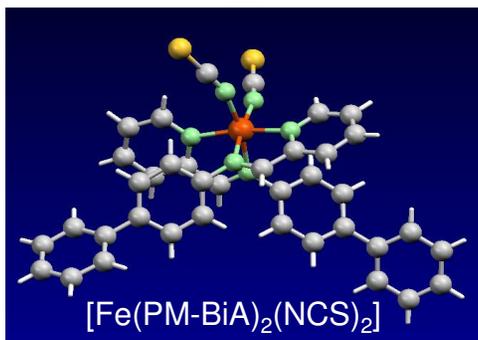
Evidence de l'importance des propriétés structurales

Polymorphe I

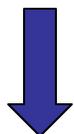
orthorhombique Pccn



Abrupte
hystérésis, 5 K
 $T_{1/2} = 168 \text{ K}$
 $T(\text{LIESST}) = 78 \text{ K}$
pas de RT HP TS

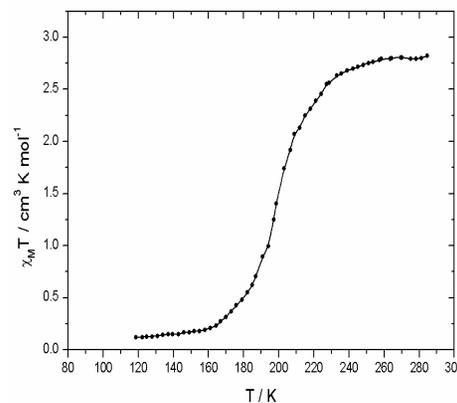
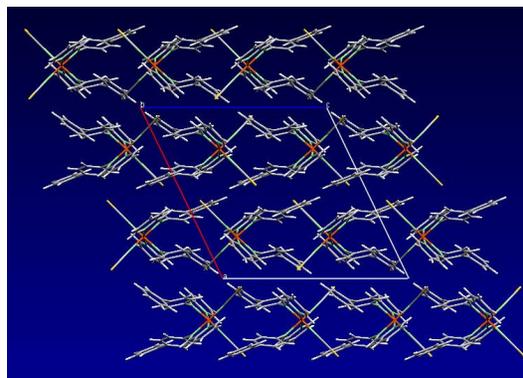


Acta Cryst B 59:79 (2003)



Polymorphe II

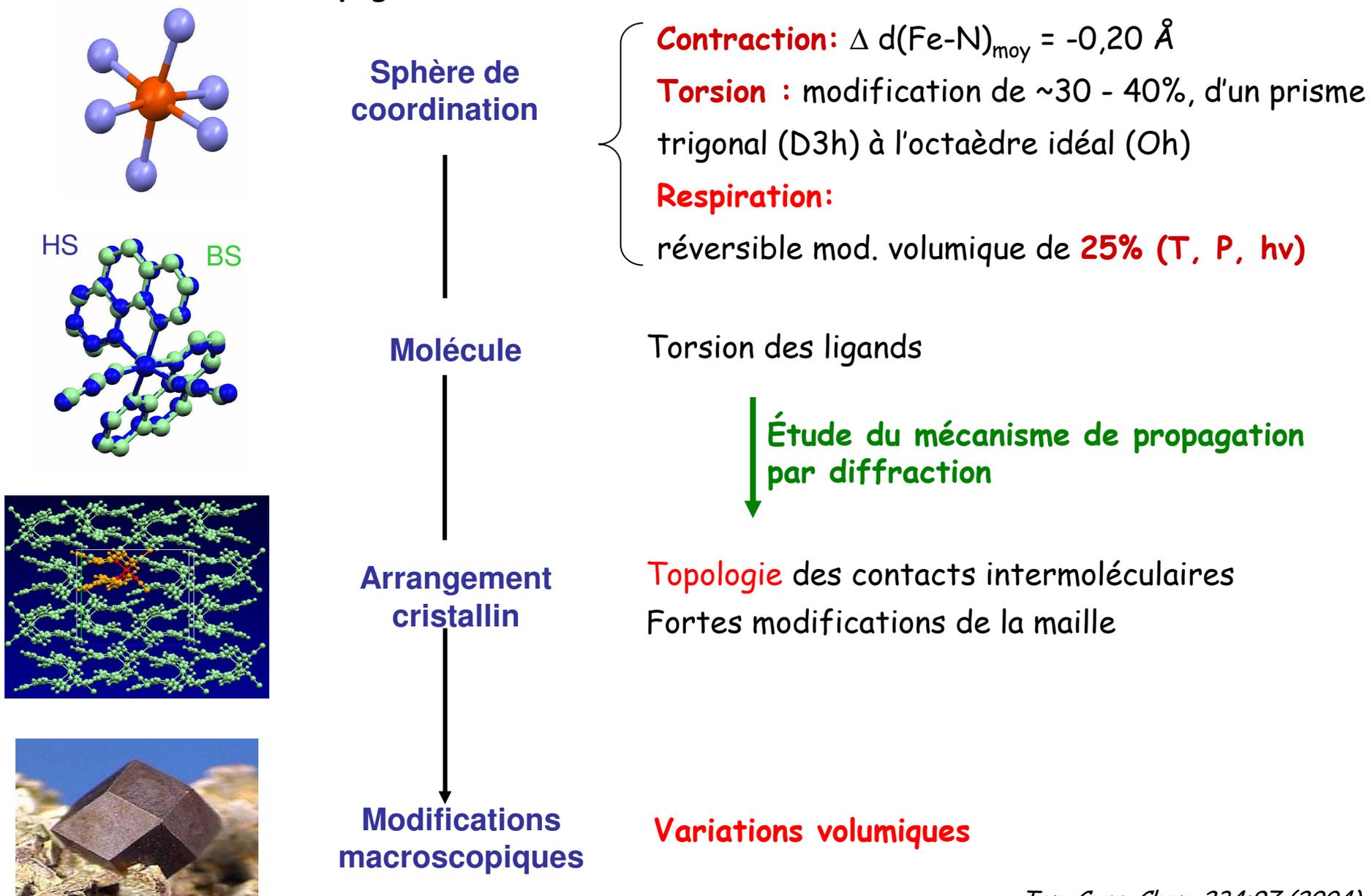
monoclinique P2₁/c



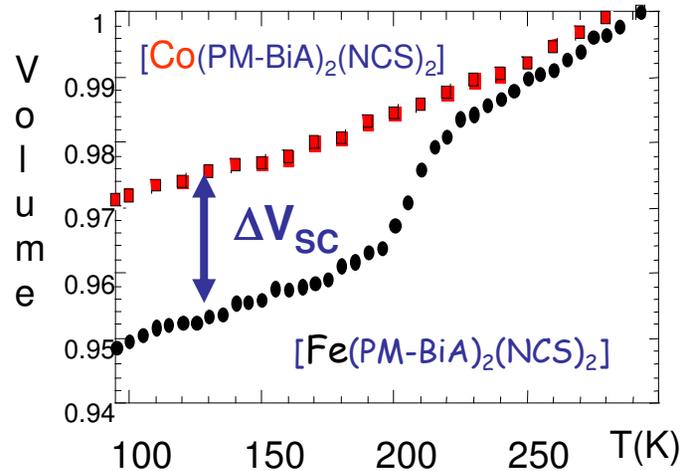
douce
Pas d'hystérésis
 $T_{1/2} = 190 \text{ K}$
 $T(\text{LIESST}) = 34 \text{ K}$
RT ~6 kbar TS

Modifications structurales dues à la TS

Propagation de la TS :



Modifications structurales dues à la TS



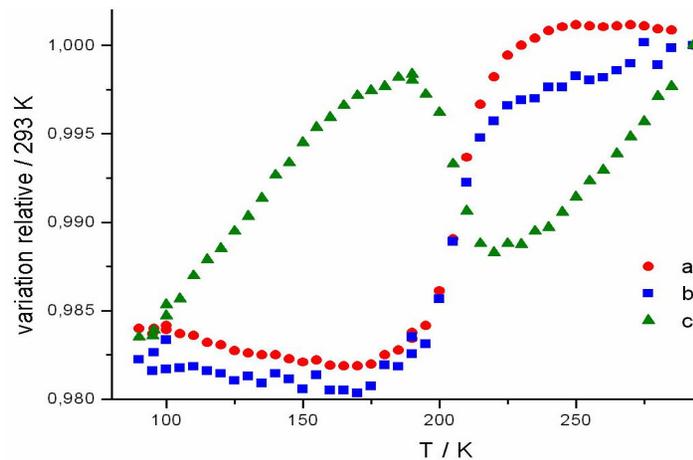
La variation des mailles cristallines conditionne la **modification volumique macroscopique**:

-amplitude variable de **1,5 à 5 %**

-indépendante de la contrainte exercée

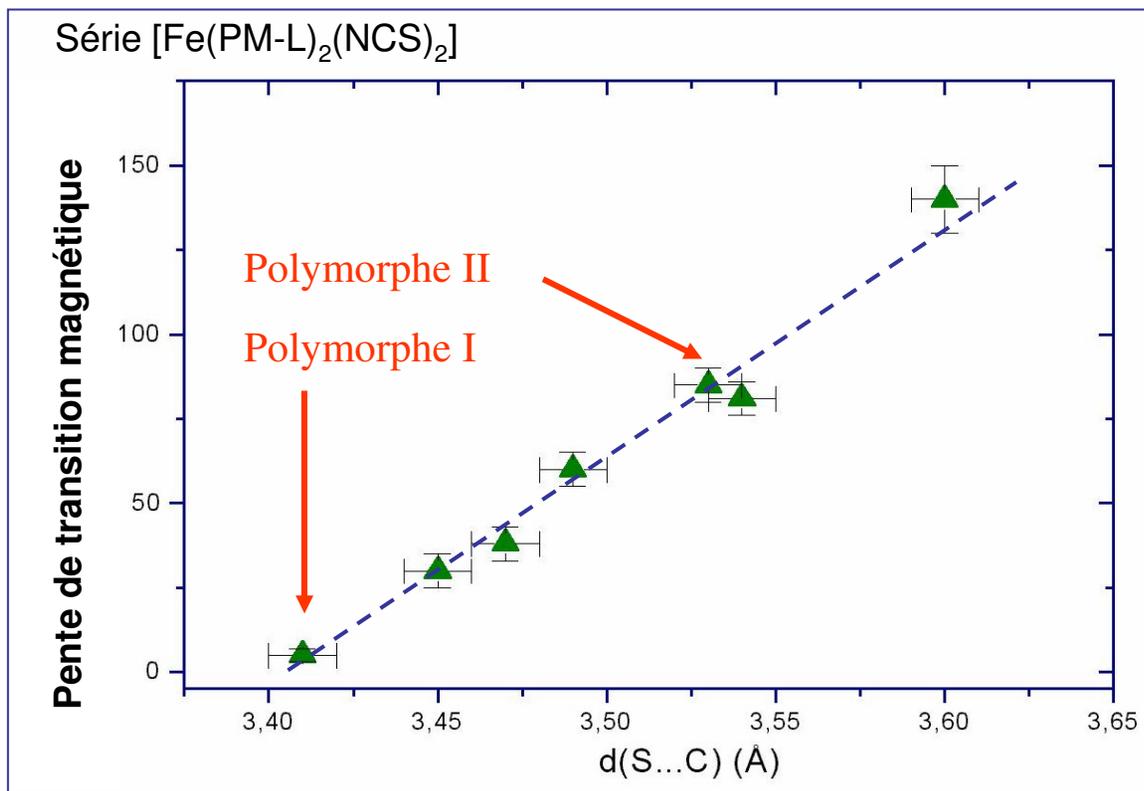
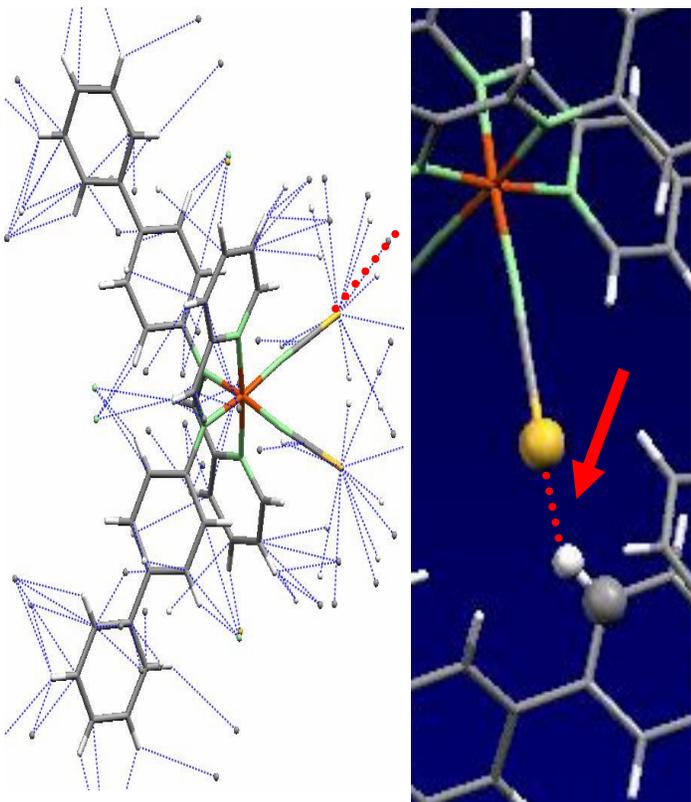
-fortement anisotrope -10 à +10%

-infatigable



Corrélations directes entre propriétés magnétiques et structurales

La pente reflète la *coopérativité*, i.e. les interactions intermoléculaires



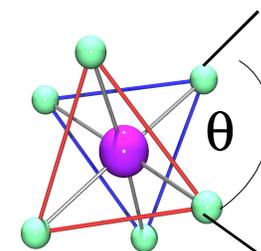
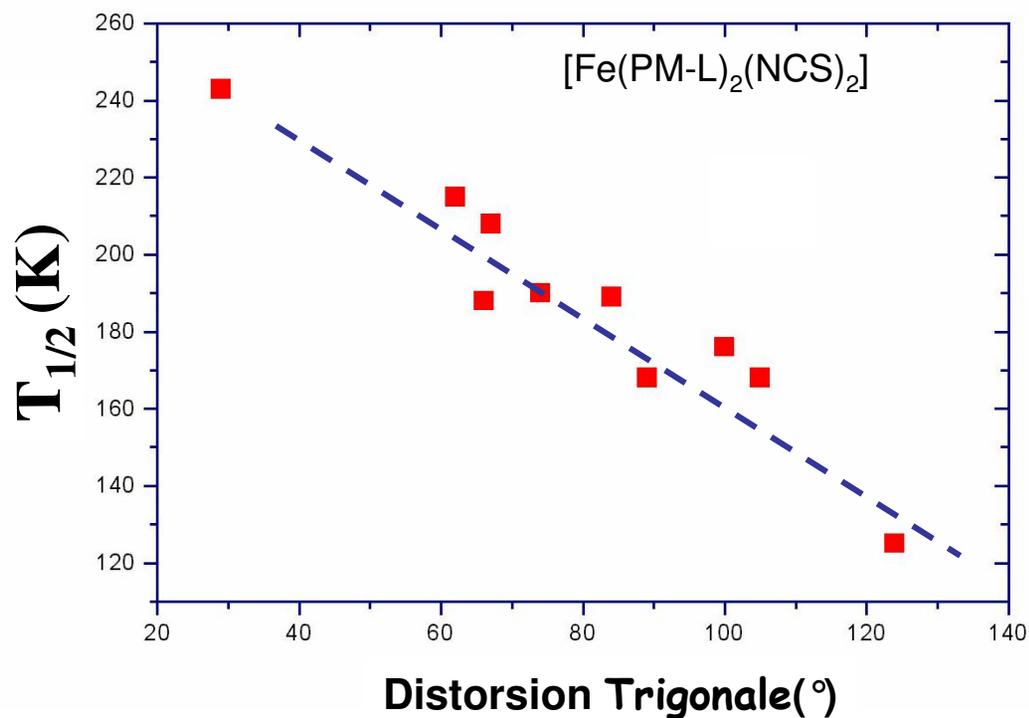
La raideur de pente est directement reliée à la force d'une interaction intermoléculaire identifiée !



Contrôle de la pente par la topologie des interactions intermoléculaires

Corrélations directes entre propriétés magnétiques et structurales

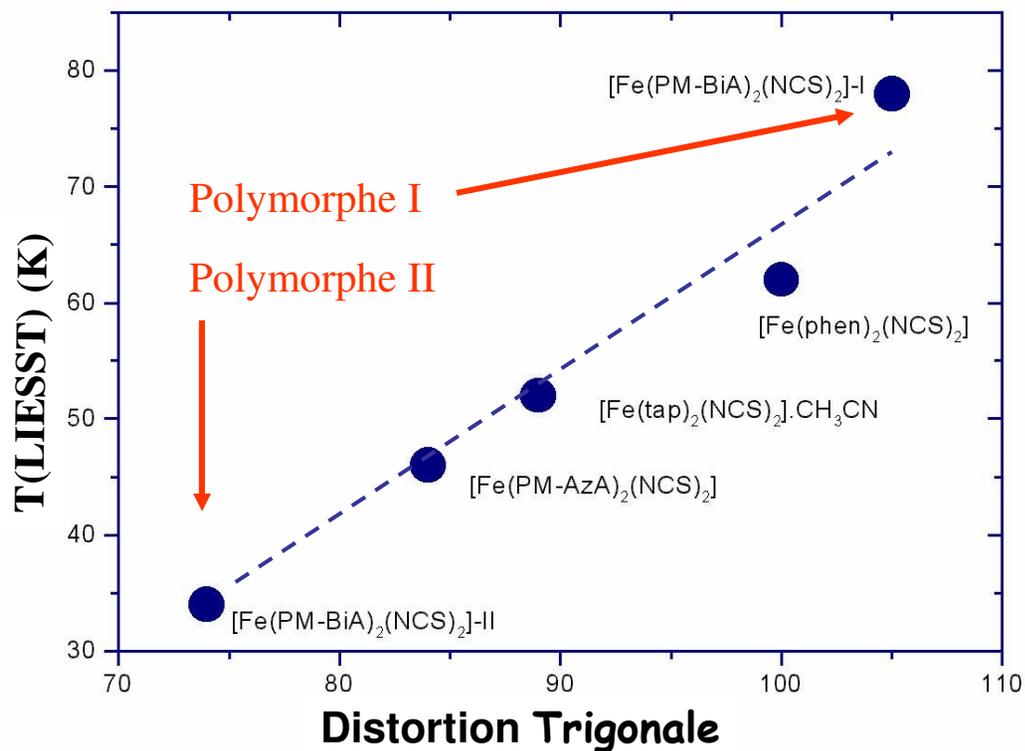
→ La distorsion conditionne $T_{1/2}$



$$\Theta = \sum_{i=1}^{24} (|60 - \theta_i|)$$

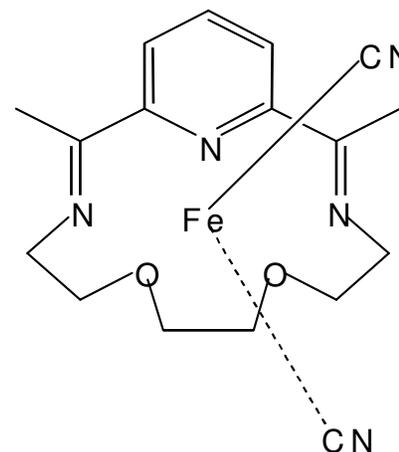
↪ Plus la distorsion augmente plus $T_{1/2}$ diminue

Corrélations directes entre propriétés magnétiques et structurales



↳ plus la distorsion est grande plus $T(\text{LIESST})$ est élevée

Un changement de coordination associé à une TS



Notre intérêt initial:

- **denticité élevée** (*distorsion potentielle*)
- **report préliminaire d'un T(LIESST) élevé**
- **hypothèse d'un changement de coordination**

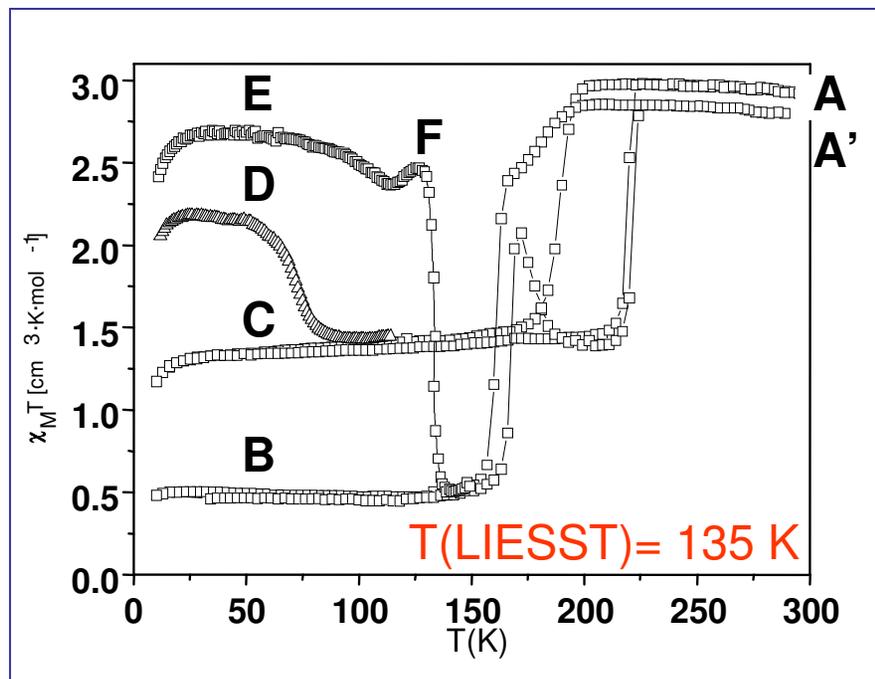
mais:

- **pas de diagramme complet des propriétés magnétiques et photo-magnétiques**
- **pas de preuve expérimentale du changement de coordinence**

Nelson et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans. , 1986, 991-995

Hayami et al., Inorg Chem. , 2001, 40, 3240

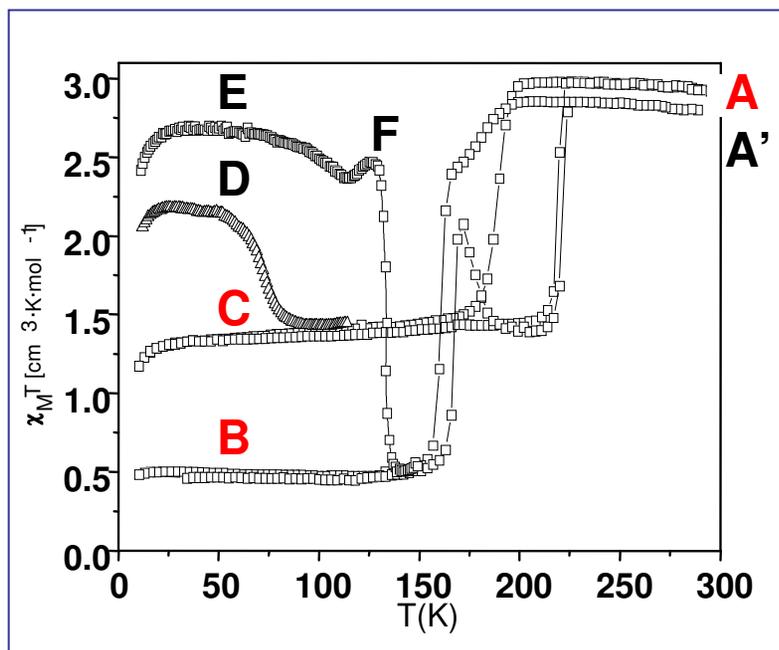
Un changement de coordination associé à une TS



- **T(LIESST)** le plus élevé connu pour des complexes de fer(II) mononucléaires
- **7 phases distinctes**, 2 modes photo-magnétique différents
- Synergie entre température, temps, lumière et transition structurale

- *DFT*: le changement de coordination est fort probable
Bonhommeau et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 16250

Un changement de coordination associé à une TS



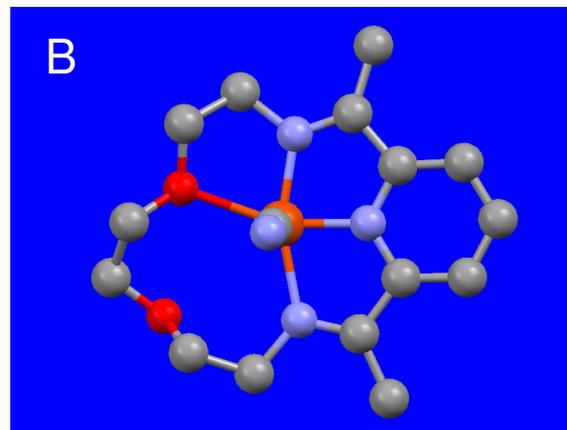
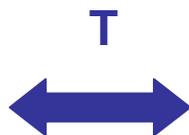
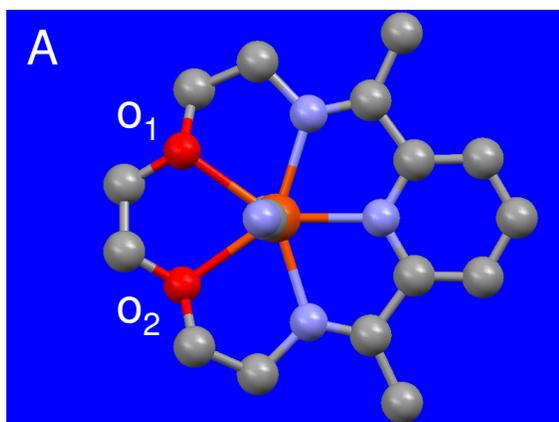
données XRD

Phase	A	B	C
T(K)	300	120	120
Gr. d'espace	C2/c	P2₁/c	C2/c
a (Å)	17.326(5)	10.624(5)	16.942(5)
b (Å)	12.054(5)	11.916(5)	11.411(5)
c (Å)	10.125(5)	14.676(5)	20.647(5)
b (°)	116.27(1)	105.08(2)	113.88(4)
V (Å ³)	1896.2(0)	1793.9(1)	3649.7(8)
R(%)	3.0	4.9	6.0
Indep. Fe site	1/2	1	1
Etat de spin	HS	BS	??
Fe Coordination	7	6	6/7

Un changement de coordination associé à une TS

Une rupture réversible à l'état solide d'une liaison métal-ligand !

d'un fer(II) hepta- à un fer(II) hexa-coordiné



Haut Spin, $\text{FeN}_3\text{C}_2\text{O}_2$: HS-7

$\langle \text{Fe-N} \rangle = 2.171(3) \text{ \AA}$

$\langle \text{Fe-C} \rangle = 2.163(3) \text{ \AA}$

$\text{Fe-O}_1 = 2.334(2) \text{ \AA}$

$\text{Fe-O}_2 = 2.334(2) \text{ \AA}$

Bas Spin, $\text{FeN}_3\text{C}_2\text{O}_1$: LS-6

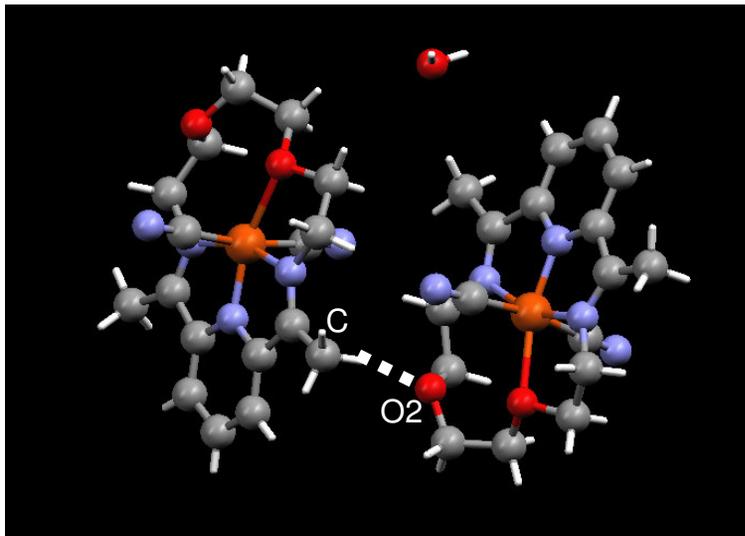
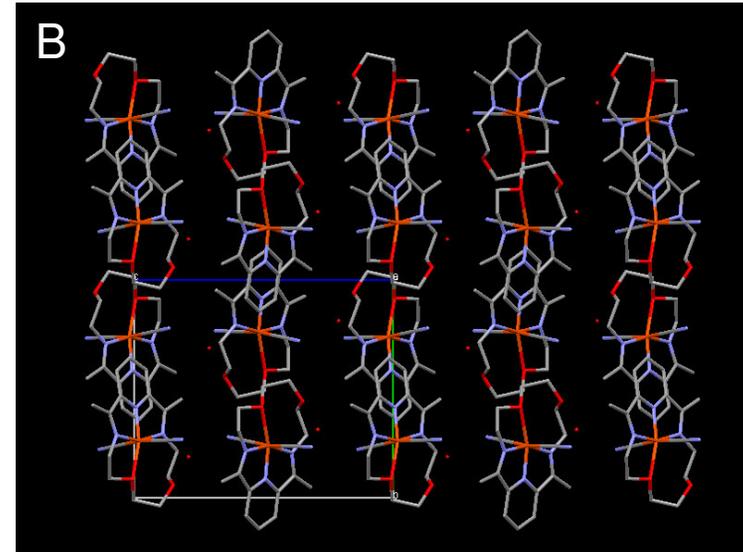
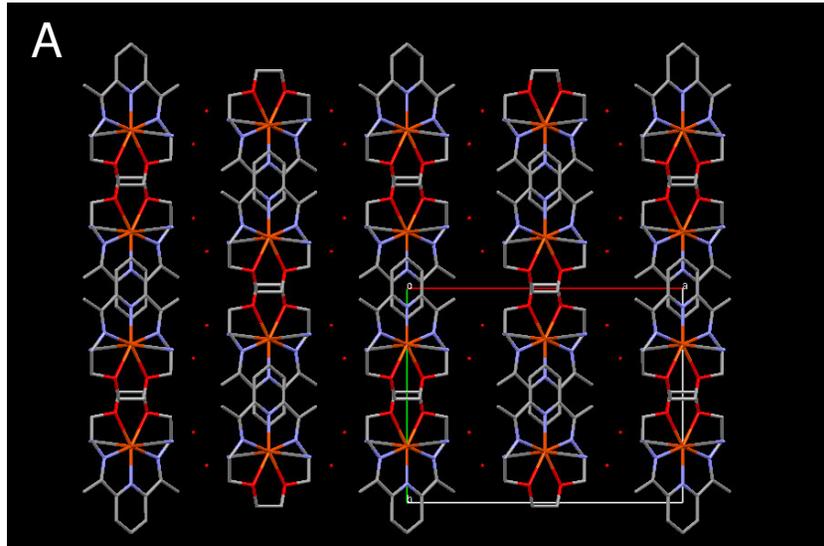
$\langle \text{Fe-N} \rangle = 1.935(3) \text{ \AA}$

$\langle \text{Fe-C} \rangle = 1.949(3) \text{ \AA}$

$\text{Fe-O}_1 = 2.240(2) \text{ \AA}$

$\text{Fe...O}_2 = 3.200(2) \text{ \AA}$

Un changement de coordination associé à une TS

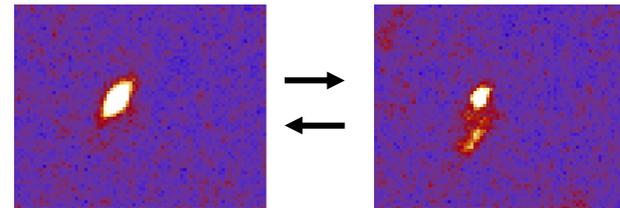


	A	B
$d_{(O...H)} (\text{Å})$	4.402(2)	2.356(1)
$d_{(O...H-C)} (\text{Å})$	5.014(1)	3.224(2)
Angle O-H-C ($^{\circ}$)	138.07(1)	150.27(3)

Un changement de coordination associé à une TS

- confirmation qu'une forte distorsion conduit à des **T(LIESST) élevés**
- caractérisation d'une rupture réversible de liaison associée à une TS
- investigations RX en cours sur le mécanisme, les autres phases et notamment les phases photo-induites

Collaboration avec **Claude Lecomte, Sébastien Pillet** - Nancy - France

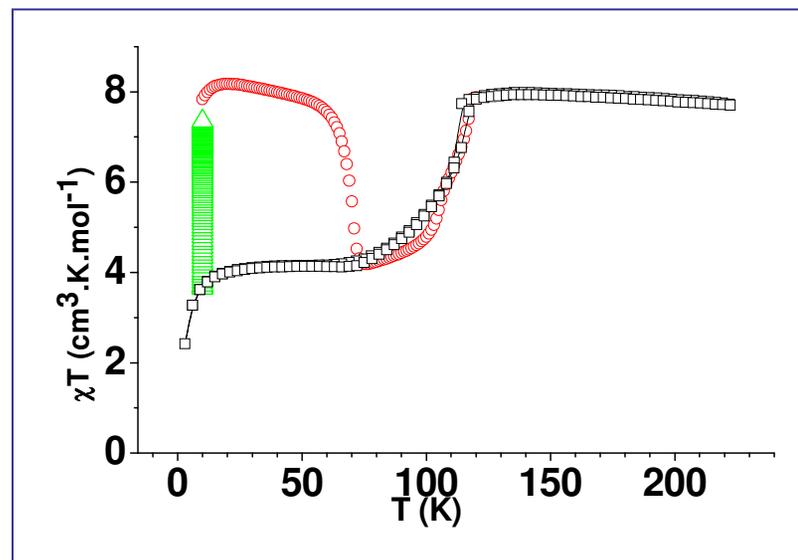
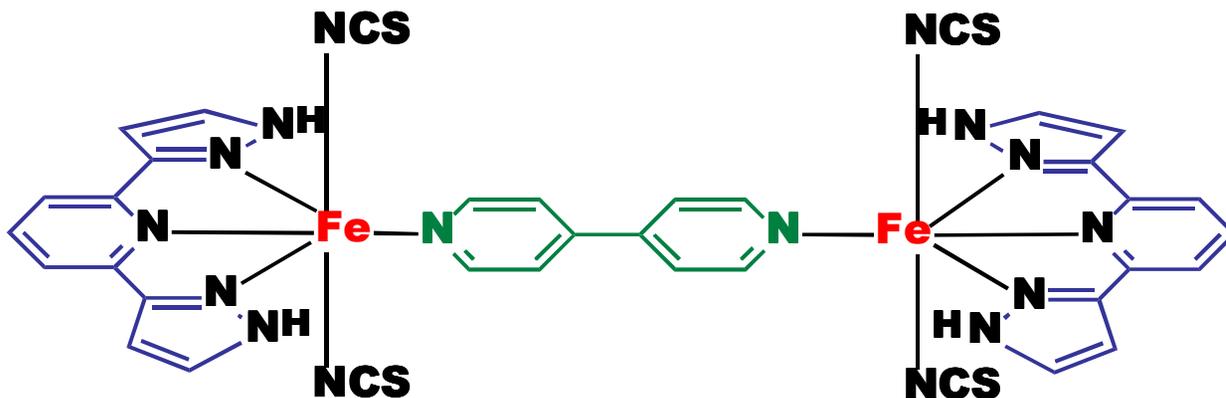


doublement des pics de Bragg
durant la TS



mais diffraction faible, cristaux petits: besoin de sources intenses

Un nouveau système binucléaire à TS



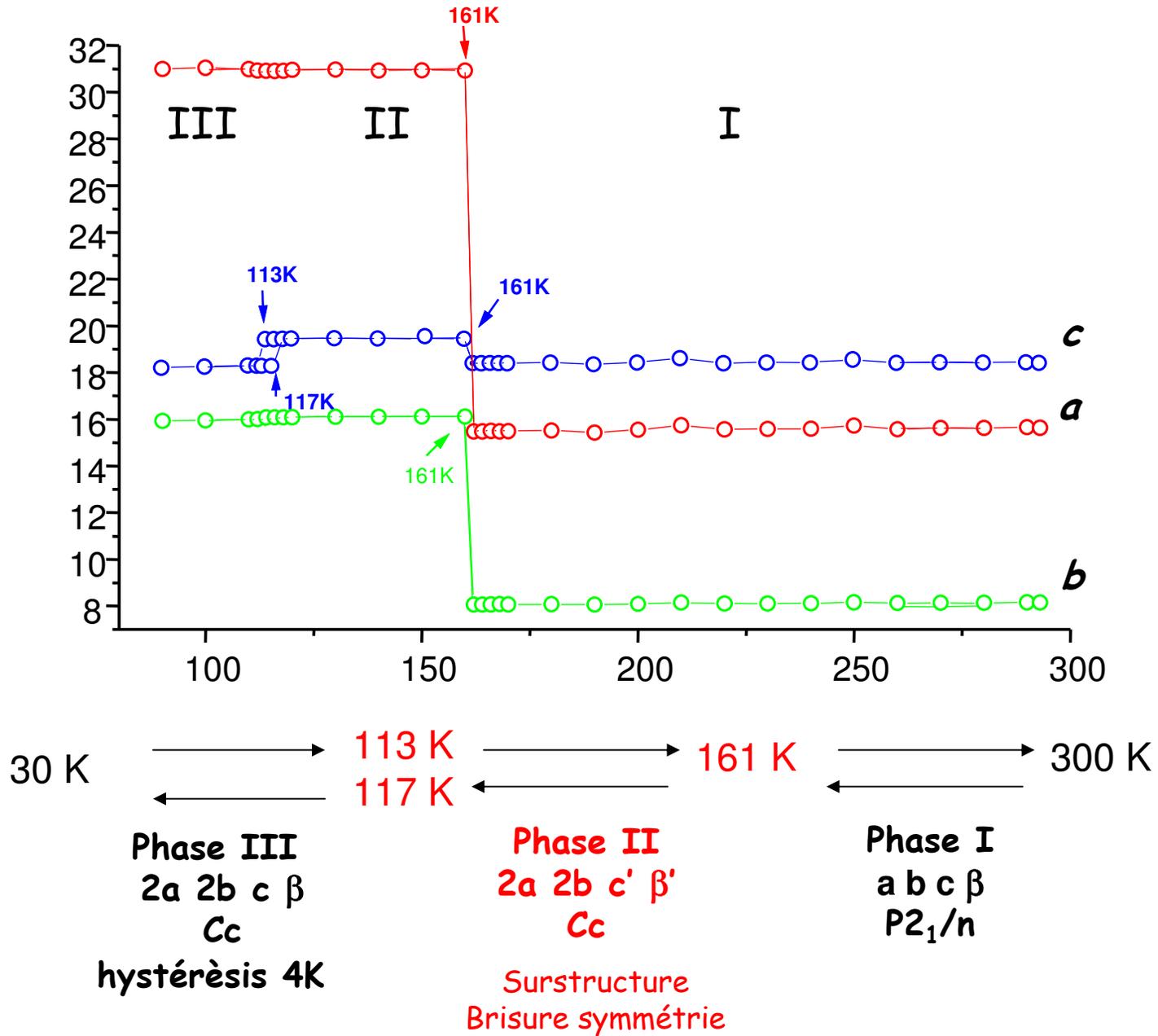
-TS partielle à $T < 120$ K

- $T(\text{LIESST}) \sim 70$ K

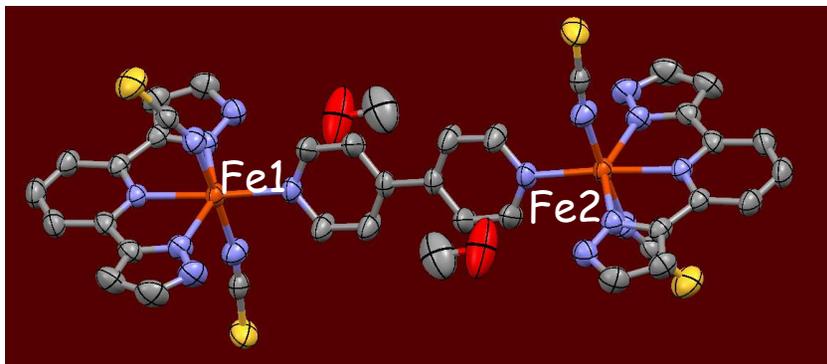
Synthèse et étude magnétique: Patrick Rosa, Dalila Fedaoui

Soumis à Eur. J. Inorg. Chem.

Un nouveau système binucléaire à TS



Un nouveau système binucléaire à TS



T(K)	I- 293	II- 140	III- 100
a(Å)	15.683(1)	30.958(1)	30.964(1)
b(Å)	8.1599(1)	16.109(1)	15.927(1)
c(Å)	18.596(1)	19.613(1)	18.342(1)
b(°)	110.14(1)	117.50(1)	110.5(1)
V(Å ³)	2234.3(1)	8676.1(4)	8472.4(1)
Space Group	P 2₁/n	Cc	Cc
R(%)	3.4	3.6	5.3
Indep. binucléaire	$\frac{1}{2}$	2	2
Indep sites Fe	1	4	4

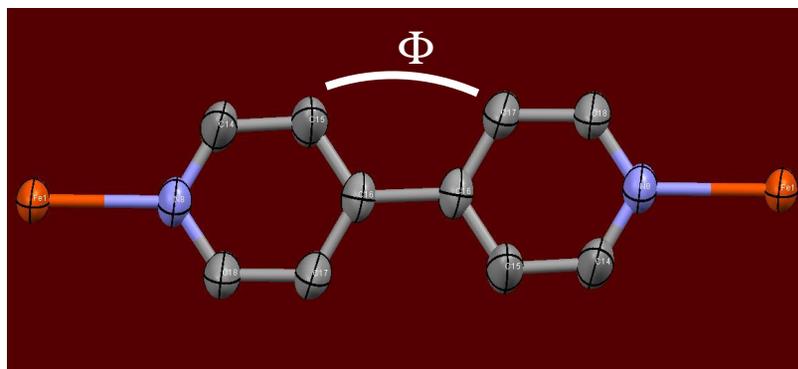
Un nouveau système binucléaire à TS

	Binucléaire 1		Binucléaire 2	
	$\langle \text{Fe1-N} \rangle (\text{Å})$	$\langle \text{Fe2-N} \rangle (\text{Å})$	$\langle \text{Fe3-N} \rangle (\text{Å})$	$\langle \text{Fe4-N} \rangle (\text{Å})$
300 K , phase I	<i>2.170</i>	<i>2.170</i>	<i>2.170</i>	<i>2.170</i>
	HS —————	HS	HS —————	HS
140 K, phase II	<i>2.165</i>	<i>2.160</i>	<i>2.168</i>	<i>2.157</i>
	HS —————	HS	HS —————	HS

Phase I à II correspond à un ré-arrangement structural uniquement

Un nouveau système binucléaire à TS

Le principal changement structural intramoléculaire concerne la torsion de la bipy:



	Phase I	Phase II	Phase III
$\Phi(^{\circ})$	0.8	18.4	18.4

cela correspond aussi à un changement significatif du réseau de solvant et des interactions inter-moléculaires.

Par ailleurs, le complexe analogue où bipy est remplacé par dpe, $[\text{Fe}_2(\text{NCS})_4(\text{bpp})_2\text{dpe}]$, ne présente pas de TS

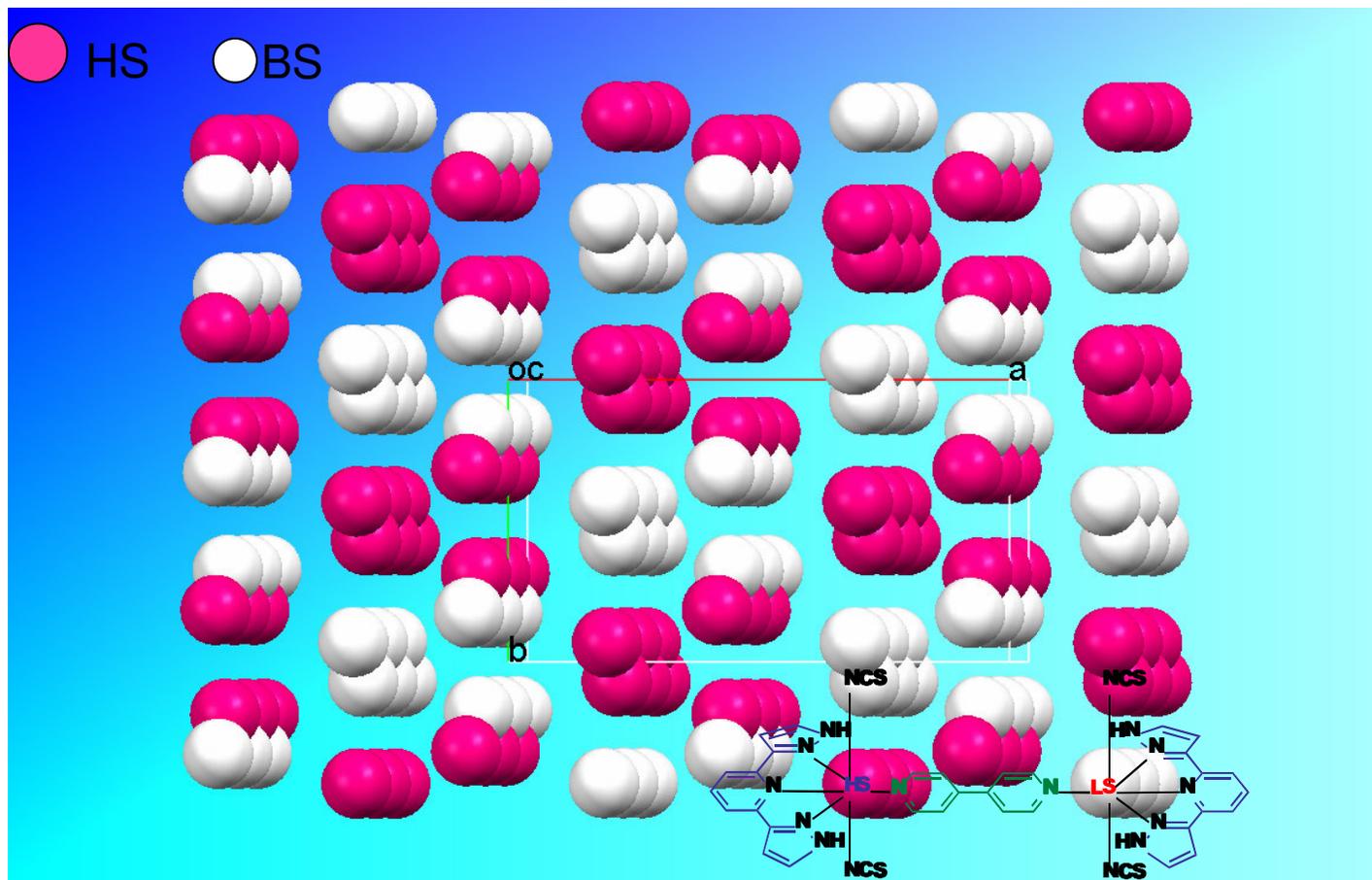
→ *la première transition prépare probablement la TS*

Un nouveau système binucléaire à TS

	Binucléaire 1		Binucléaire 2	
	$\langle \text{Fe1-N} \rangle (\text{Å})$	$\langle \text{Fe2-N} \rangle (\text{Å})$	$\langle \text{Fe3-N} \rangle (\text{Å})$	$\langle \text{Fe4-N} \rangle (\text{Å})$
300 K , phase I	<i>2.170</i>	<i>2.170</i>	<i>2.170</i>	<i>2.170</i>
	HS	HS	HS	HS
140 K, phase II	<i>2.165</i>	<i>2.160</i>	<i>2.168</i>	<i>2.157</i>
	HS	HS	HS	HS
100 K, phase III	<i>1.998</i>	<i>2.152</i>	<i>2.163</i>	<i>1.987</i>
	BS	HS	HS	BS

Phase II à III correspond à la TS, les sites HS et BS sont ordonnés

Un nouveau système binucléaire à TS



Ce réseau particulier est-il responsable de la TS partielle ?



investigations du mécanisme, de la surstructure (2a 2b 2c ??), des états phot-induits: besoin de faisceau brillant

Challenges actuels de la diffraction sur monocristal pour la TS

Caractérisation de nouveaux systèmes,
probablement plus compliqués:

- polynucleaires
- autres ions
- densité élevée

...

Explorer le mécanisme de TS

- spin-like domains
- multi-metastabilité
- relations structure-propriétés
- structures magnétiques

Explorer de nouvelles frontières:

- études fines, densité électronique
- études résolues en temps
- haute pression

Grands instruments:

- surstructure – diffraction faible
 - états métastables
- densités électroniques
 - haute pression
- études dynamiques
- structures magnétiques

...

Remerciements

Collaborateurs et co-auteurs de ce travail:

Bordeaux:

Abdellah KAIBA - post-doc
Frédéric Le Gac, PhD
Dr Mathieu Marchivie (PhD 2003)
Dr José Sanchez (PhD 2005)
Dr Dalila Fedaoui
Dr Jean François Létard
Dr Patrick Rosa
Prof. Daniel Chasseau
Alain Largeteau

Nancy (F)

C. Lecomte
S. Pillet

Rennes (F)

E. Collet
H. Cailleau

ILL

MH Lémée-Cailleau
V. Legrand

Durham (UK)

J.A.K. Howard
A.E. Goeta
D.S. Yufit