

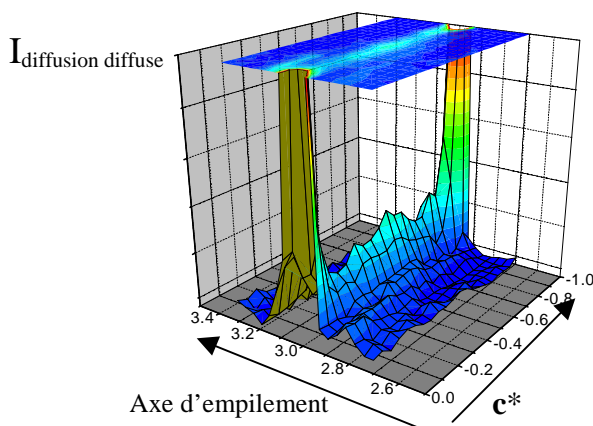
Effets coopératifs à la transition Neutre-Ionique

M. Buron-Le Cointe, Eric Collet, M. Lemée-Cailleau, H. Cailleau

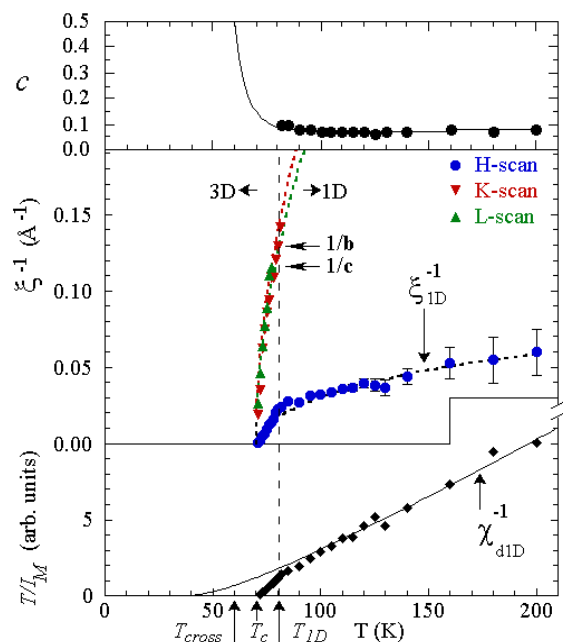
GMCM / Université rennes 1 / CNRS, E- mail : marylise.buron@univ-rennes1.fr

Mots-clefs : multistabilité moléculaire, transition de phase, diffusion diffuse, transfert de charge

Les systèmes 'neutre-ionique' peuvent facilement commuter (pression, température, lumière), entre un état neutre (N) centrosymétrique et un état ionique (I) dimérisé (perte du centre d'inversion). Les propriétés physiques, à l'équilibre et hors d'équilibre, sont déterminées par la formation de multi-excitons de transfert de charge unidimensionnels (1D) relaxés structurellement : ...D⁺A⁰D⁺A⁰ (D⁺A⁻)(D⁺A⁻)(D⁺A⁻)(D⁺A⁻) D⁺A⁰D⁺A⁰D⁺A⁰... où D et A désignent les donneurs et les accepteurs d'électrons. Nous avons pu, pour la première fois, les mettre directement en évidence par diffusion diffuse de rayons X (figure gauche). En liaison avec des mesures diélectriques, nous avons non seulement mesuré la taille de ces nano-objets 1D mais aussi leur concentration (figure droite). Un modèle phénoménologique 1D rendant compte de leur comportement en température nécessite uniquement deux paramètres microscopiques pertinents : l'énergie de paroi N-I et la différence de potentiel chimique entre les états N et I.



Diffusion diffuse observée dans le plan ($\mathbf{a}^*, \mathbf{c}^*$) à 100 K (gauche). Mesures haute résolution de T/I_M où I_M désigne le maximum de l'intensité diffuse, inverse des longueurs de corrélation ξ dans les trois directions, et concentration c en espèces ioniques (droite). T_c est la température de transition, T_{1D} est la limite des fluctuations 1D tandis qu'à T_{cross} les potentiels chimiques des espèces N et I sont dégénérés.



Collet E., Lemée-Cailleau M.H., Buron-Le Cointe M., Cailleau H., Ravy S., Luty T., Bézar J.F., Czarnecki P., Karl N., *Europhysics Letters*, 57(1) 67-73 (2002).

Groupe Matière Condensée et Matériaux, UMR 6626

Université Rennes I, Campus de Beaulieu, avenue du général Leclerc, F-35042 Rennes

Tél. (33)(0)2-23-23-56-85- Fax (33)(0)2-23-23-67-17 – email : marylise.buron@univ-rennes1.fr

TRANSFORMATION DE PHASE PHOTO-INDUITE ET CRISTALLOGRAPHIE RESOLUE EN TEMPS.

H. Cailleau, Eric Collet, M. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe,
GMCM / Université rennes 1 / CNRS, E- mail : herve.cailleau@univ-rennes1.fr

Mots-clés : transformation photo-induite, diffraction X, cinétique picoseconde, multistabilité moléculaire

La transformation de phase d'un état neutre à un état ionique a été étudiée dans un complexe moléculaire à transfert de charge, grâce aux possibilités nouvelles offertes par la diffraction X résolue en temps à l'échelle de 100 ps (ESRF). Le résultat essentiel est que la lumière peut induire de l'ordre à grande distance (de nature ferroélectrique) à cette échelle de temps, c'est à dire que les interactions coopératives génèrent une auto-organisation conduisant à une brisure de symétrie. Ceci se caractérise par l'apparition de réflexions de Bragg caractéristiques de la mise en ordre ferroélectrique.

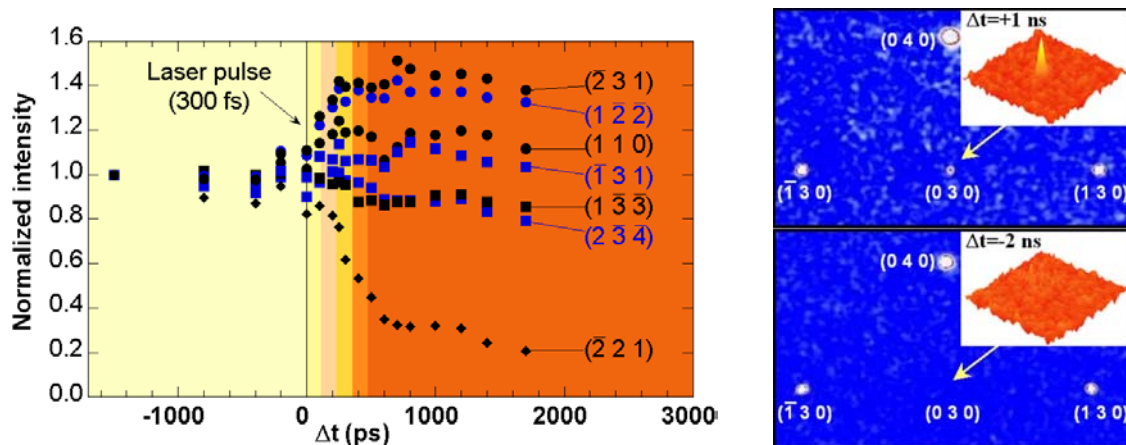


Figure 6 : Observation directe par diffraction X résolue en temps d'une réorganisation structurale, associée au changement d'état électronique (changement de couleur). Elle se caractérise par l'évolution de l'intensité de réflexions de Bragg et prend place sur l'échelle des 100 ps. Un ordre ferroélectrique photo-induit se manifeste par l'apparition d'une réflexion de Bragg caractéristique (brisure de symétrie) après irradiation laser.

Technique des neutrons polarisés pour l'étude des états photoinduits magnétiques dans des aimants moléculaires

**J. Jęftić^a, B. Gillon^b, A. Goujon^b, Q. Nau^{a,b}, T. Beauvils^b, J.L. Meuriot^b,
I. Mirebeau^b, A. Wack^c, E. Codjovi^c, et F. Varret^c**

^a Ecole Nationale de Chimie de Rennes (ENSCR), UMR CNRS 6052; E-mail:

Jelena.Jeftic@ensc-rennes.fr ;

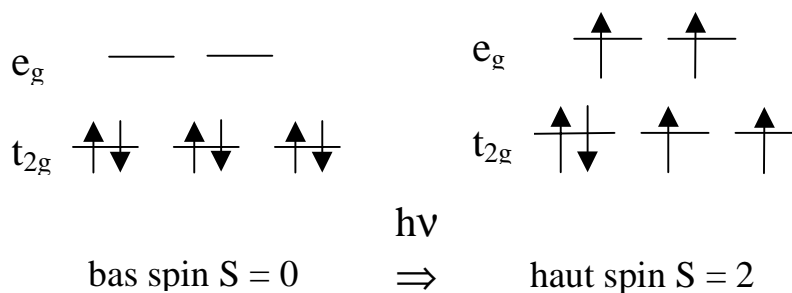
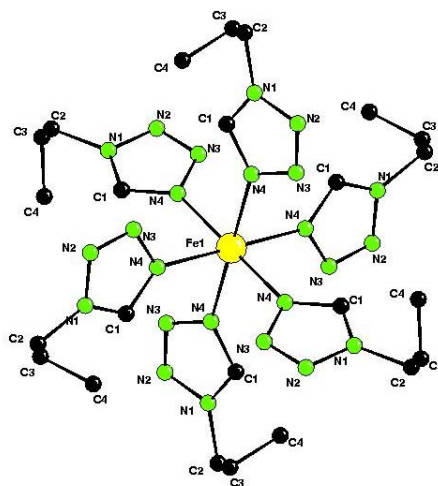
^b Laboratoire Léon Brillouin (LLB), CEA-CNRS, CE Saclay; E-mail: gillon@llb.saclay.cea.fr

^c Laboratoire d'Optique et de Magnétisme de Versailles (LMOV), CNRS-Université de Versailles; E-mail: fvarret@physique.uvsq.fr.

Mots-clés : photoexcitation, transition de spin, neutrons polarisés, densité de spin

Le but des études de diffraction de neutrons polarisés portant sur des composés magnétiques à base moléculaire photoexcitables est de déterminer la densité de spin de l'état excité, afin d'obtenir des informations précises sur la structure électronique de l'état magnétique excité, comme la délocalisation de spin et les effets de polarisation de spin. La figure ci-dessous représente un exemple type de tels systèmes, qui est le complexe du Fe^{II} à transition de spin [Fe(ptz)₆](BF₄)₂.

Ce projet comprend une adaptation du diffractomètre neutrons polarisés 5C1 du LLB pour des mesures photophysiques.





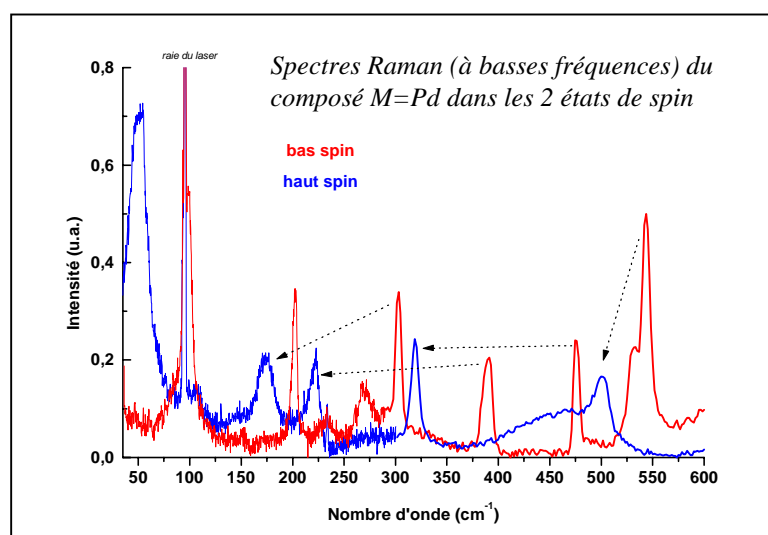
Etude par spectroscopie Raman de la commutation moléculaire dans des matériaux à transition de spin

G. Molnár

LCC/CNRS, Toulouse (France), QUB, Belfast (R.U.)

Mots-clés : transition de spin, spectroscopie Raman, entropie, coopérativité

Nous présentons les spectres Raman d'une famille de polymères à transition de spin (TS) de formule générale $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{M}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) ainsi que le calcul de l'entropie vibrationnelle dans les deux états de spin possibles de la molécule (haut-spin, bas-spin). Il est bien connu que dans des composés à TS la température stabilise l'état haut-spin dont l'entropie - électronique, mais surtout vibrationnelle - est plus élevée. L'objectif de notre travail était d'analyser de façon approfondie les contributions intra- et intermoléculaires au changement de l'entropie qui accompagne la TS. Les résultats obtenus montrent clairement que la contribution principale (~60-70 % de ΔS_{vib}) provient des modes métal-ligand, mais aussi que d'autres modes hors de la sphère de la coordination ont des contributions non-négligables.



Références

Bousseksou A, McGarvey JJ, Varret F, Real JA, Tuchagues J-P, Dennis AC, Boillot ML, Chem. Phys. Lett. **318** (2000) 409

Molnar G, Niel V, Gaspar AB, Real JA, Zwick A, Bousseksou A, McGarvey JJ, J. Phys. Chem. B **106** (2002) 9701.



LABORATOIRE DE SPECTROMETRIE PHYSIQUE

Unité Mixte de Recherche (C5588)

Université Joseph Fourier – Grenoble 1 – Centre National de la Recherche Scientifique

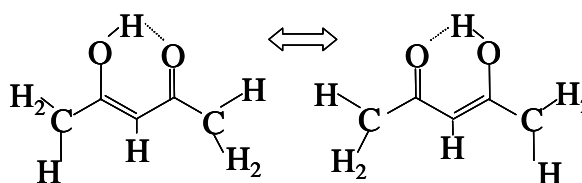
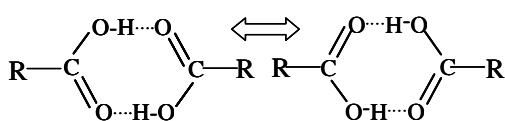
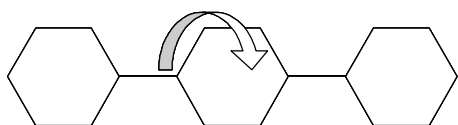
Réponse supramoléculaire à une excitation optique

H.P. Trommsdorff

LSP-UJF, Grenoble, E-mail: trommsdo@spectro.ujf-grenoble.fr

Mots-clés: Systèmes moléculaires bistables, réponse supramoléculaire

L'amplification de la réponse d'un matériau suite à une excitation optique est un but important en vue des applications. Si le changement doit être réversible on dispose que de l'énergie fourni par l'excitation optique et il se posent les questions suivantes: Quel est le rayon d'influence d'une excitation dans un environnement solide? Comment augmenter la portée d'un changement induit par l'excitation optique d'une impureté? Nos mesures dans différents cristaux purs et mixtes indiquent que le rayon d'influence d'une impureté peut être d'une centaine de mailles environ. Ce rayon est augmenté si on utilise des impuretés dont les propriétés changent de façon importante après excitation, en si on se place à la proximité d'une transition de phase d'un cristal hôte polymorphe dont la taille est comparable au rayon d'influence de l'impureté. Pour conserver une vitesse de réponse acceptable, cette taille restera limité (nanocristaux de 4 à 5 nm). Pour cette taille, le calcul numérique est un outil fiable et incontournable pour caractériser et choisir des systèmes adaptés.

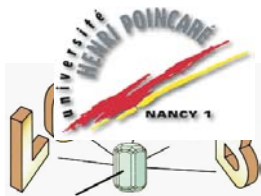


Exemples de systèmes moléculaires bistables, ou la forme la plus stable dans le cristal est déterminée par l'environnement et peut changer au voisinage d'une molécule impureté.

Proton dynamics and the tautomerization potential in benzoic acid crystals, M.A. Neumann, S. Craciun, A. Corval, M.R. Johnson, A.J. Horsewill, V.A. Benderskii, and H.P. Trommsdorff, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 102 (1998) 325-334.

A Field-Cycling NMR Relaxometry Investigation of Proton Tunnelling in a Partially Disordered System of Hydrogen Bonds, D.F. Brougham, A.J. Horsewill, and H.P. Trommsdorff, Chem. Phys. 243 (1999) 189-200.

Structure and dynamics of the KETO and ENOL forms of acetylacetone in the solid state, M.R. Johnson, N.H. Jones, A.J. Horsewill, H.P. Trommsdorff, J. Chem. Phys. 116 (2002) 5694-5700.



**Laboratoire de Cristallographie et
Modélisation des Matériaux Minéraux
et Biologiques**



Centre National
de la Recherche
Scientifique

Université Henri
Poincaré, Nancy 1

Structure et densité électronique d'états excités photo-induits : exemple de l'ion $[\text{Pt}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)_4]^{4-}$ par cristallographie résolue en temps

S. Pillet

LCM3B / Nancy, E-mail: pillet@lcm3b.u-nancy.fr

Mots-clés: Densité électronique, photo-cristallographie, transition de spin, états excités

Nous avons développé un dispositif de détermination de structure et de densité électronique d'états excités photo-induits par diffraction de rayons X à haute résolution. Nous avons en collaboration avec P. Coppens (Buffalo, USA) obtenu pour la première fois la structure moléculaire d'un état excité triplet par une technique stroboscopique de diffraction de rayons X sur monocristal. L'état triplet de l'ion $[\text{Pt}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)_4]^{4-}$ (durée de vie 50 μs) fait apparaître un raccourcissement de la distance Pt-Pt de 0.28(9)Å par promotion d'un électron d'une orbitale antiliante $d\sigma^*$ vers une orbitale faiblement liante p.

S. Pillet, M. Souhassou, Y. Pontillon, A.
Caneschi, D. Gatteschi & C. Lecomte
New J. Chem., 2001, (1), 131-143.

C. Kim, S. Pillet, G. Wu, W. Fullagar & P.
Coppens,
Acta Cryst., A58, 133-137

