

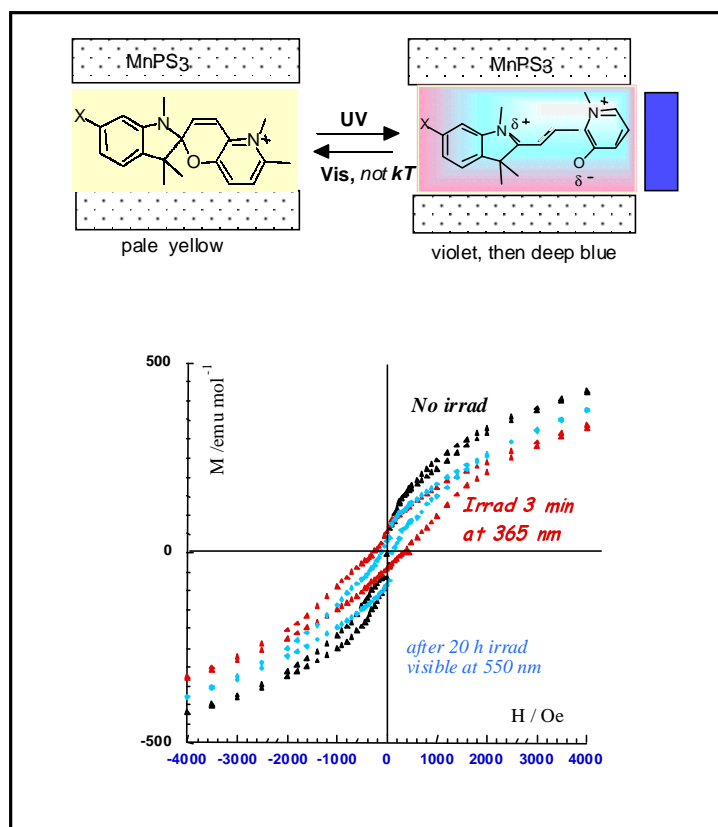


## Photomagnétisme d'une couche mince d'un composé d'intercalation lamellaire MnPS<sub>3</sub>-Spiropyranne

Anne Léaustic, Pei Yu, Eric Rivière, René Clément  
LCI, UPS Orsay, [rclement@icmo.u-psud.fr](mailto:rclement@icmo.u-psud.fr)

**Mots-clés** : Magnétisme, Photochromisme, Intercalation, Bistabilité

La synthèse de composés hybrides organique-inorganiques s'inspirant du caractère nanostructuré de composés d'intercalation lamellaires a conduit à de nouveaux matériaux multifonctionnels constitués par l'alternance de feuillets magnétiques MnPS<sub>3</sub> et [MnCr(ox)<sub>3</sub>] et de chromophores photoactifs (stilbazoliums, spiropyranes). Ces édifices possèdent des propriétés de photochromisme, d'optique non linéaire et de magnétisme. Au delà de la simple juxtaposition des propriétés, la modification photo-induite de l'aimantation de composés MnPS<sub>3</sub>-spiropyranne illustre la possibilité de synergie.



Interplay between Magnetism and Photochromism in Spiro-MnPS<sub>3</sub> Intercalation Compounds.  
S. Bénard, A. Léaustic, E. Rivière, Pei YU, R. Clément *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3709-3716

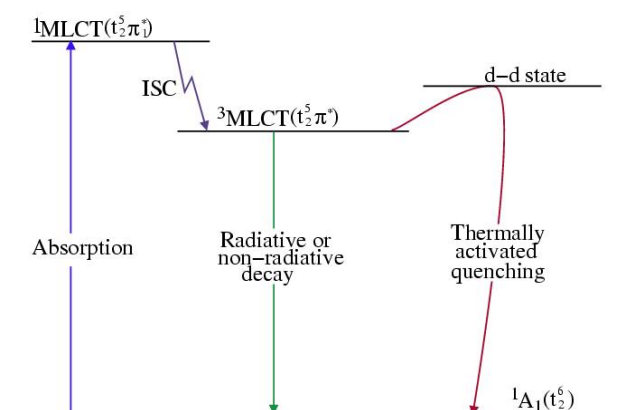


## Propriétés photophysiques du complexe ruthenium(II)tris(2,2'-bipyridine): rôle des états excités, une étude DFT

L. M. Lawson Daku, A. Hauser

([Max.Lawson@chiphy.unige.ch](mailto:Max.Lawson@chiphy.unige.ch), [Andreas.Hauser@chiphy.unige.ch](mailto:Andreas.Hauser@chiphy.unige.ch))

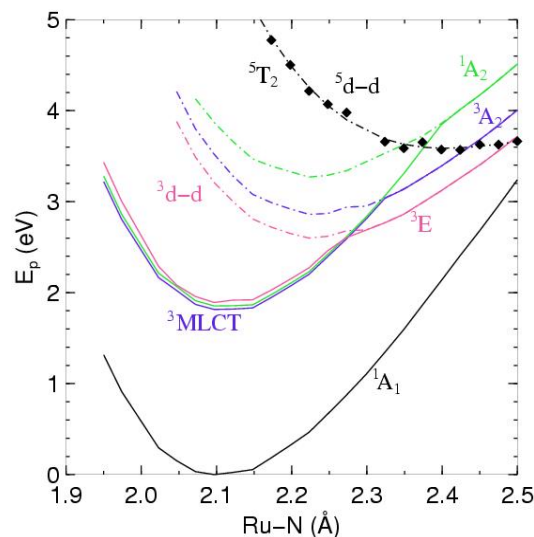
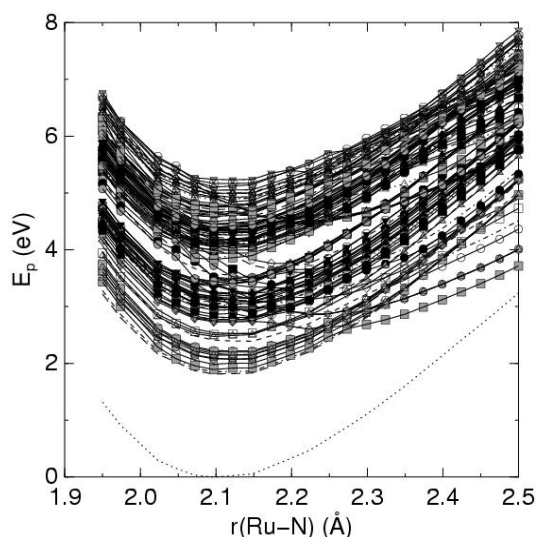
**Mots-clés:** processus élémentaires non-radiatifs photo-induits



L'état d-d impliqué dans le processus thermique d'extinction de luminescence du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  est-il l'état triplet  ${}^3\text{T}_1(\text{t}_2^5 \text{e}^1)$  postulé jusqu'à présent ou l'état quintet  ${}^5\text{T}_2(\text{t}_2^4 \text{e}^2)$  ?

Pour répondre à cette question, les surfaces d'énergie potentielle des états électroniques fondamental et excités du complexe en phase gaz ont été caractérisées le long de la coordonnée de distance Ru-N par des approches basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Des calculs TDDFT ont permis de caractériser, pour différentes géométries optimisées en symétrie  $D_3$  et à distances Ru-N fixées, les 20 états excités les plus bas en énergie des états de symétries  ${}^{1,3}\text{A}_{1,2}$  et  ${}^{1,3}\text{E}$  issus de configurations mono-excitées.



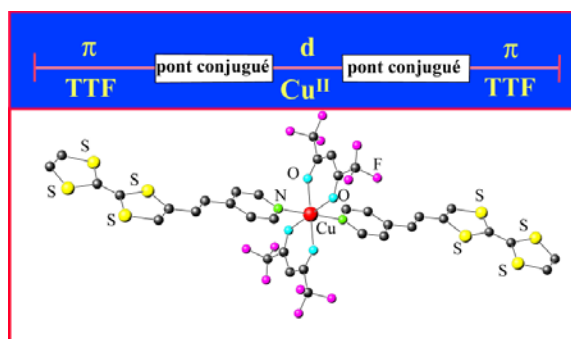
La haute densité d'états excités explique la photophysique très complexe du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (gauche). Le diagramme configurationnel associé au mécanisme d'extinction (droite) confirme l'hypothèse standard, la courbe de l'état  ${}^5\text{T}_2$ , (obtenue par le paramétrage en théorie du champ des ligands des énergies d'excitation d-d obtenues par TDDFT), étant située trop haut en énergie. Cependant l'écart observé entre les états  ${}^3\text{MLCT}$  et  ${}^3\text{d-d}$  est trop élevé par rapport aux valeurs expérimentales obtenues lorsque le complexe est incorporé dans différents hôtes cristallins. Il apparaît donc nécessaire pour la suite de cette étude théorique de prendre en compte l'influence de l'environnement.

# Matériaux Moléculaires à propriétés multiples: interactions entre électrons $\pi$ et électrons d dans les matériaux conducteurs et magnétiques

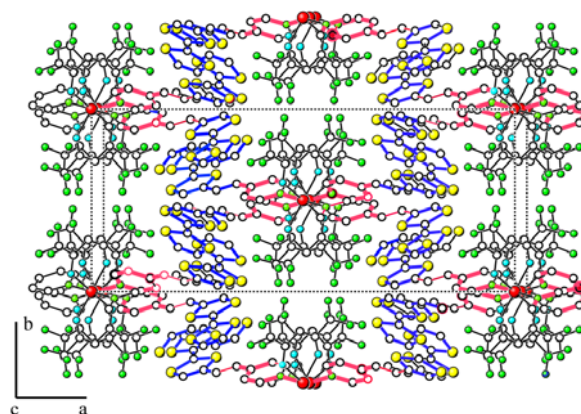
**Lahcène Ouahab**

<sup>a</sup>L.C.S.I.M., UMR 6511 CNRS - Université de Rennes 1,  
Institut de Chimie de Rennes, 35042 Rennes cedex, France.

**Mots-clés:** propriétés multiples, conductivité électrique, interaction magnétique,  
complexe de coordination, tétrathiafulvalène TTF, ions de transition.

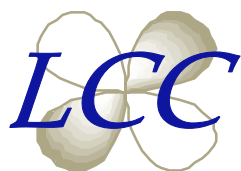


- a -



- b -

De nouveaux complexes de coordination (Figure a) contenant des ions de transition paramagnétiques (Cu<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>) et des ligands dérivés du TTF ont été synthétisés dans le but de préparer des matériaux à propriétés multiples dans lesquels les sous réseaux conducteurs et magnétiques sont reliés par un pont conjugué (Figure b) pouvant transmettre l'interaction magnétique entre les électrons p mobiles et les électrons d localisés.



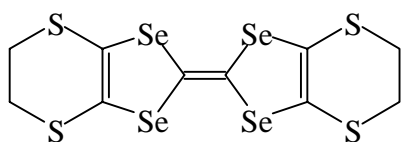
## Précurseurs moléculaires et Matériaux

**P. Cassoux, C. Faulmann, B. Garreau de Bonneval, I. Malfant**

LCC/CNRS/Toulouse, e-mail: malfant@lcc-toulouse.fr

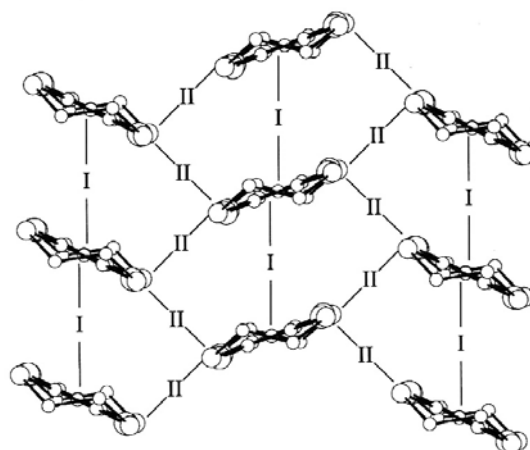
**Mots Clés:** Matériaux hybrides, conducteurs moléculaires, photochromisme, états métastables.

Les propriétés photochromiques observées dans le nitroprussiate de sodium  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  sont dues à la présence, sous irradiation, d'un état excité à longue durée de vie. L'association de molécules donneur d'électrons, telle que BETS, avec des anions nitroprussiates peut conduire à des molécules possédant des propriétés conductrices et photochromiques. L'étude des différentes propriétés fait appel aux caractérisations suivantes : RX, conductivité, calculs de structures de bandes et de surfaces de Fermi, Raman, Mössbauer, MEB/EDS).



**BETS**

**$\theta$ - $(\text{BETS})_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$   
composé métallique jusqu'à 40K**



**Empilement des molécules BETS dans  
 $\theta$ - $(\text{BETS})_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$**

## DFT, UN OUTIL POUR LE DESIGN DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À BASE DE RUTHÉNIUM.

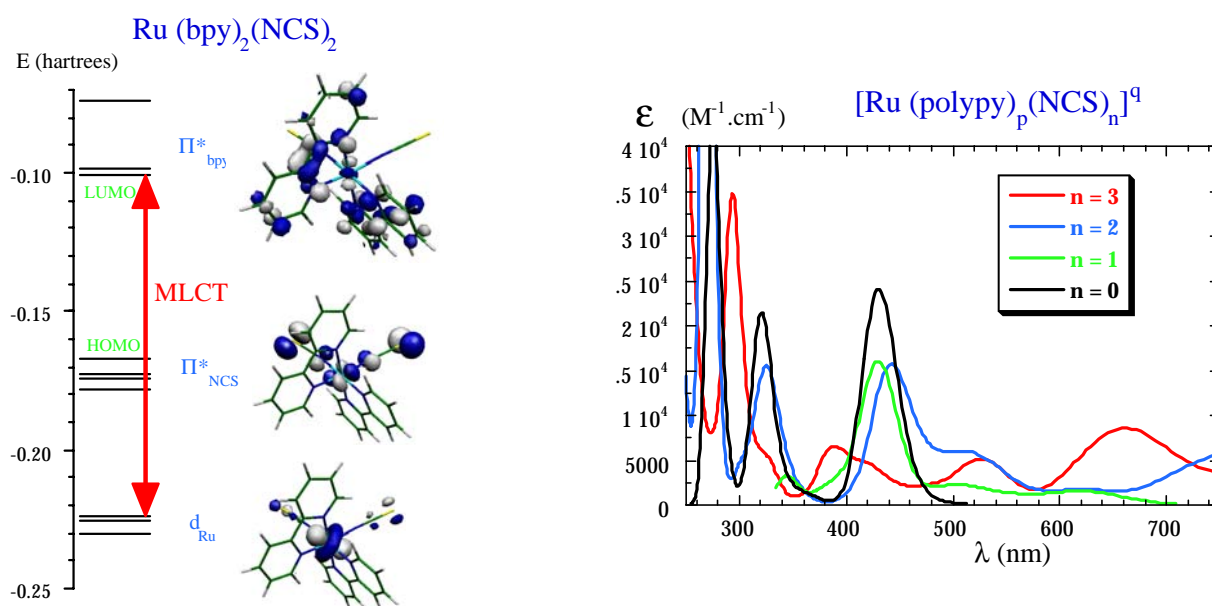
Joan CANO, Marie-France CHARLOT.

**Mots-clés :** TD-DFT, spectres électroniques, ruthénium, cellules photovoltaïques .

Les complexes ruthénium-polypyridine sont utilisés comme sensibilisateurs dans les cellules photovoltaïques pour capter l'énergie solaire. Par excitation lumineuse, un transfert de charge MLCT a lieu des orbitales du métal vers les orbitales  $\pi^*$  des cycles. L'électron peut ensuite être transféré au semi-conducteur sur lequel le complexe est greffé. Le but recherché est de capter au mieux l'énergie solaire (absorption dans le visible et le proche infra-rouge).

Par des calculs Time Dependent-DFT nous avons calculé les spectres électroniques de différents composés  $[\text{Ru(II)}(\text{polypy})_p \text{X}_n]^q$  pour comprendre l'origine des bandes observées dans le spectre et l'influence des facteurs suivants :

- \* nature du groupement de greffage substitué sur le cycle pyridinique (carboxylate, phosphonate).
- \* nature du ligand exogène  $\text{X}^-$  ( $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCSe}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ...).
- \* nombre de ligands X.



Laboratoire de Chimie Inorganique UMR 8613

ICMMO Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex.

Tél 01 69 15 47 56 - Fax 01 69 15 47 54

# PROPRIETES ELECTRONIQUES DES COMPOSES MONODIMENSIONNELLES MMX

Serguei A. BORCHTCH (BORSHCH)

Institut de Recherches sur la Catalyse, UPR 5401 CNRS, Villeurbanne et Laboratoire de Chimie  
Théorique et des Matériaux Hybrides, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46, allée d'Italie, 69364  
Lyon Cedex 07

**Mots-clés** : composés monodimensionnelles, valence mixte, transfert d'électron.

Nous présentons les études théoriques de nouveaux composés dont le squelette s'apparente à un enchaînement régulier monodimensionnel de dimères M-M (M=Ni, Pd, Pt, le métal se trouvant formellement au degré d'oxydation +2,5) pontés par un halogène X (X=Cl, Br, I). La redistribution de charge au sein de ces systèmes s'accompagne d'une distorsion interne, fait expérimental jamais observé pour de tels composés. Le but de notre travail était de comprendre intimement l'origine de propriétés électroniques dans ces composés monodimensionnels. Les résultats obtenus sur des systèmes moléculaires modèles (calculs *ab initio* et *semi empiriques*) ainsi que sur les structures réelles (calculs de bandes *semi empiriques*) ont conduit à la proposition d'effet de Peierls lié avec la torsion de ligands dans dimères.

S. A. Borshch, K. Prassides, V. Robert, A. O. Solonenko, Valence distribution and structural distortions in MMX chain compounds. - J. Chem. Phys. 1998, v. 109, N 11, p. 4562-4568.

V. Robert, S. Petit, S. A. Borshch, Electron Redistributions in Pt<sub>2</sub>(dta)<sub>4</sub>I Compound : from Building Blocks to the Infinite Chain. A Theoretical Investigation of Possible Peierls Distortions. - Inorg. Chem., 1999, v. 38, N 7, p.1573-1578.

