

Grâce à la pression, un complexe paramagnétique FeCo agit comme un interrupteur moléculaire

Les commutateurs magnétiques moléculaires sont des matériaux dont les propriétés optiques, magnétiques, diélectriques ou mécaniques changent radicalement en réponse à des stimuli externes comme la lumière, la température ou la pression. L'intérêt de ces composés réside dans leur grand potentiel d'exploitation pour la fabrication de capteurs moléculaires par exemple, ou encore de dispositifs de stockage d'information ^{1,2}.

Dans ce contexte, des chercheurs de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire et de l'IMPMC se sont intéressés en particulier à un complexe moléculaire à base de Fe et Co présentant une transition de spin. Ils ont montré expérimentalement que l'application d'une pression hydrostatique modérée (~1GPa) permet de manœuvrer ce composé paramagnétique $Fe^{III}_2Co^{II}_2$ comme un interrupteur moléculaire, en basculant le système d'un état diamagnétique $Fe^{II}Co^{III}$ à un état paramagnétique $Fe^{III}Co^{II}$ de manière totalement réversible.

Ce matériau moléculaire présente par ailleurs un comportement plus rare : plus la pression appliquée est élevée, plus l'hystérèse magnétique est grande. De ce fait, l'application d'une pression bien déterminée permet d'induire un état de bistabilité à température ambiante, un défi majeur dans la conception de commutateurs magnétiques moléculaires.

Les complexes moléculaires à transition de spin, comme ceux structurés par des octaèdres $Fe^II N_6$, sont parmi les systèmes moléculaires commutables les plus étudiés³. Le travail présenté ici porte plus spécifiquement sur l'étude d'une autre famille d'interrupteur moléculaire : un complexe carré bimétallique Fe-CN-Co (Fig. 1b) présentant une transition de spin couplée à un transfert électronique (ETCST).

De précédents travaux⁴, ont montré que sous l'effet de la température, ce système permute de manière réversible d'un état diamagnétique $Fe^II LSCo^III LS$ à un état paramagnétique $Fe^III_{LS} Co^II_{HS}$ (Fig 1a) et qu'il est même possible de piéger un état particulier en fonction de la température de cristallisation du composé.

A l'échelle atomique, la bascule d'un état à l'autre s'accompagne d'une légère modification structurale au niveau de la sphère de coordination du Co (raccourcissement de la liaison Co-ligand lié au changement d'état rédox). Changement qu'il est possible de suivre par diffraction des rayons x *in situ* ou spectroscopie Raman.

1 K. Senthil Kumar, M. Ruben, Coord. Chem. Rev. 2017, 346, 176–205.

2 G. Molnár, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, Adv. Mater. 2018, 30, 1703862.

3 In-Crossover Materials: Properties and Applications (Ed.: M. A. Halcrow), Wiley, Chichester, 2013

4 S. De, J.-R. Jimnez, Y. Li, L.-M. Chamoreau, A. Flambard, Y. Journaux, A. Bousseksou, R. Lescouzec, RSC Adv. 2016, 6, 17456 – 17459.

Dans cette étude publiée en juin 2020, nous avons poursuivi l'étude de ce système en s'intéressant cette fois au stimulus pression : partant d'un solide cristallisé dans l'état $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$, nous avons suivi le comportement du matériau par des mesures de magnétisme, spectrométrie Raman et drx *in situ* en cellule à enclumes de diamant pour démontrer expérimentalement le passage à l'état diamagnétique $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}}$. Il est donc possible de contrôler de manière réversible l'état magnétique du matériau par le biais des stimuli P ou T, ainsi que la largeur de l'hystérèse (Fig. 1c) qui augmente avec la pression.

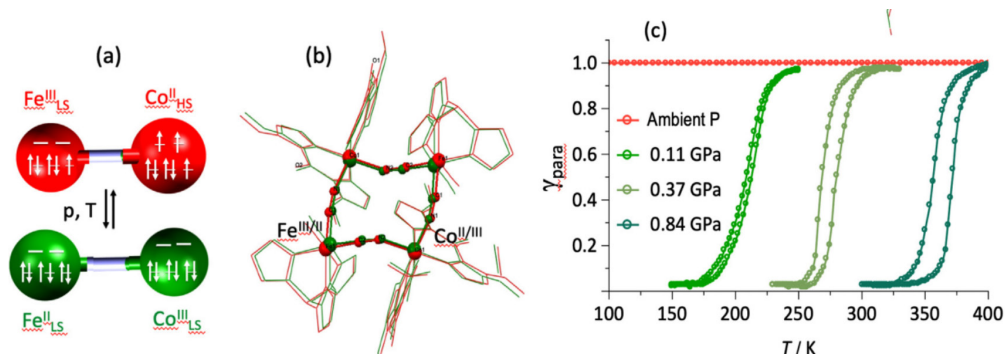


Figure
a) Schéma du changement d'état électronique des atomes de Fe et Co en fonction des stimuli température ou pression ; b) structures cristallographiques du complexe étudié dans chacun des états, à pression ambiante et à 0.85 GPa ; c) variation de la fraction molaire paramagnétique γ_{para} en fonction de la température et à différentes pressions hydrostatiques.

Les propriétés mises en lumière dans ce travail collaboratif, et plus encore leur compréhension, font de ce composé un candidat intéressant dans la conception de nouveaux capteurs piézoélectriques de température et/ou de pression. Les interrupteurs moléculaires intéressent beaucoup les chercheurs en nanoélectronique et spintronique, en particulier pour le stockage d'information ; certains interrupteurs moléculaires mécanochromiques sont par ailleurs de bons modèles de systèmes biologiques complexes pour mimer ce qui se produit dans la vision par exemple. Pour aller plus loin, des études combinées du comportement de ce matériau moléculaire sous pression et haute température sont actuellement en cours.

Référence

"Pressure-Induced Conversion of a Paramagnetic FeCo Complex into a Molecular Magnetic Switch with Tuneable Hysteresis"
Yanling Li, Amina Benchohra, Buqin Xu, Benoit Baptiste, Keevin Beneut, Paraskevas Parisiades, Ludovic Delbes, Alain Soyer, Kamel Boukheddaden, Rodrigue Lescouezec
Angewandte Chemie International Edition, 59, 17272-17276 (2020)
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.202008051>

Contact

benoit.baptiste(at)sorbonne-universite.fr