

Caractérisation du complexe bas-spin fer(II)tris(2,2'-bipyridine) en relation avec la cinétique de relaxation haut-spin→bas-spin : une approche par la théorie de la fonctionnelle de la densité

L. M. Lawson Daku

Laboratoire de Photophysique et photochimie des composés de métaux de transition - Département de chimie physique, Sciences II, Université de Genève - 30 quai E. Ansernet - 1211 Genève 4 - Suisse

L'état fondamental des complexes octaédriques de fer(II) est suivant la force du champ des ligands, l'état haut-spin (HS) ${}^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$ (champ faible), ou l'état bas-spin (BS) ${}^1A_{1g}(t_{2g}^6)$ (champ fort). Lorsque l'état HS se trouve être un état excité proche en énergie de l'état BS ($\approx +100-1000 \text{ cm}^{-1}$), les complexes présentent aux températures usuelles (0-300 K) une transition thermique qui amène les complexes de l'état fondamental BS, seul peuplé aux plus basses températures, vers l'état HS, seul peuplé aux plus hautes températures. La conversion d'état de spin s'accompagne d'un allongement des liaisons Fe-ligand dû à la population des niveaux antiliants e_g ; l'augmentation de volume moléculaire qui s'ensuit explique la sensibilité du phénomène à la pression exercée ou à celle dite "chimique" due aux interactions intermoléculaires dans le cristal hôte du complexe. L'équilibre $BS \rightleftharpoons HS$ est également influencé par la lumière car le peuplement de l'état HS peut être induit par photoexcitation. L'état HS est alors un état transitoire aux températures ambiantes et, aux températures cryogéniques, la relaxation $HS \rightarrow LS$ devient si lente que les systèmes de fer(II) à conversion d'état de spin y sont piégés : c'est l'effet LIESST [1]. La relaxation $HS \rightarrow LS$ est un processus multiphonon non-adiabatique thermiquement activé au dessus de $\sim 100 \text{ K}$ et se déroulant par effet tunnel pour des températures inférieures à $\sim 80 \text{ K}$ [2]. En particulier, la constante de vitesse caractérisant le régime tunnel, $k_{HL}(T \rightarrow 0)$, est directement reliée à l'écart énergétique ΔE_{HL}° et aux différences structurales entre les états LS et HS accessibles expérimentalement.

La transition photo-induite vers l'état HS s'observe également pour les complexes de fer(II) à champ fort pour lesquels l'état HS, (situé très haut en énergie), ne peut être peuplé thermiquement et qui sont dits "BS". C'est le cas du complexe fer(II)tris(2,2'-bipyridine), $[Fe(bpy)_3]^{2+}$. Si, comme pour les complexes à transition de spin, l'environnement et la pression influencent la cinétique de la relaxation $HS \rightarrow LS$, les constantes de vitesse de relaxation observées pour $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ sont toutefois supérieures de plusieurs ordres de grandeur à cause de l'écart bien plus élevé attendu entre les deux états. Et, en effet, l'analyse des valeurs prises par $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ donne un écart ΔE_{HL}° allant de ~ 2500 à $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ suivant la nature de la matrice hôte [2]. Elle repose sur l'hypothèse que la constante $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ suit la même loi que celle vérifiée pour les composés à conversion d'état de spin; et que - la géométrie de $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ dans l'état HS n'étant pas connue - l'on peut utiliser les variations structurales observées pour les complexes de fer(II) à transition de spin ayant la même première sphère de coordination FeN_6 . Cependant, cette approche semble remise en cause par l'observation récente de l'effet LIESST sur le complexe BS fer(II)bis(2,2':6',2"-terpyridine), $[Fe(tpy)_2]^{2+}$, à sphère de coordination FeN_6 [3]. C'est la raison pour laquelle nous avons procédé à la caractérisation théorique du complexe $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ dans les états LS et HS. Dans l'exposé des résultats qui sera fait, nous nous intéresserons à la validité des hypothèses structurales et de la loi utilisée lors de l'estimation expérimentale de ΔE_{HL}° . La pertinence des calculs DFT [4] mis en œuvre sera également discutée. Finalement, les conclusions tirées de cette étude seront mises à profit pour discuter la situation particulière du complexe $[Fe(tpy)_2]^{2+}$ pour lequel des résultats préliminaires seront présentés.

[1] (a) LIESST : light-induced excited spin state trapping; (b) S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, Chem. Phys. Lett. **13**, 1 (1984); (c) S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, H. Spiering, A. Hauser, Inorg. Chem. **24**, 2174 (1985). [2] A. Hauser, Comments Inorg. Chem. **17**, 17 (1995); et références incluses. [3] F. Renz, H. Oshio, V. Ksenofontov, M. Waldeck, H. Spiering, P. Gütllich, Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 3699 (2000). [4] (a) DFT : density functional theory; (b) P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B684 (1964); (c) W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).