



HAL
open science

Structure et dynamique structurale de matériaux moléculaires et hybrides photosensibles

Sébastien Pillet

► **To cite this version:**

Sébastien Pillet. Structure et dynamique structurale de matériaux moléculaires et hybrides photosensibles. Physique [physics]. Université de Lorraine, 2024. tel-04434034

HAL Id: tel-04434034

<https://hal.science/tel-04434034v1>

Submitted on 2 Feb 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Mémoire présenté en vue de l'obtention de
l'habilitation à diriger des recherches

par

Sébastien Pillet

Chargé de recherche CNRS

Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et
Modélisations

Ecole doctorale: Chimie-Mécanique-Matériaux-Physique
Université de Lorraine

Structure et dynamique structurale de matériaux moléculaires et hybrides photosensibles

Soutenue le 29 janvier 2024 devant le jury composé de :

Mme Anne Bleuzen	ICMMO, Université Paris-Saclay	Rapporteur
Mme Pascale Launois	LPS, Université Paris-Saclay	Rapporteur
Mr Philippe Rabiller	IPR, Université de Rennes	Rapporteur
Mr Olivier Pages	LCP-A2MC, Université de Lorraine	Examineur
Mr Dominik Schaniel	CRM2, Université de Lorraine	Examineur
Mr Olivier Thomas	IM2NP, Aix-Marseille Université	Examineur

Table des matières

CURRICULUM VITAE.....	5
AVANT-PROPOS ET REMERCIEMENTS.....	9
SYNTHESE DES TRAVAUX DE RECHERCHE	
Introduction et contexte général des recherches.....	13
Chapitre I. Apport de la cristallographie à l'étude des processus moléculaires photo-induits.....	21
I.1. Formalisme de la diffraction des rayons X appliqué aux matériaux photocommutables.....	23
I.2. Photocristallographie à l'état stationnaire ou photo-stationnaire.....	30
I.3. Mécanismes de photoisomérisation de complexes ruthenium dinitrosyls.....	33
I.4. Photomagnétisme de complexes polycyanométallates : étude des mécanismes.....	41
I.5. Détermination de la densité électronique d'états métastables photo-induits.....	44
I.6. Conclusions et enjeux.....	45
Chapitre II. Transitions de spin coopératives : mécanisme et auto-organisation photo-induite.....	47
II.1. Brève introduction au phénomène de transition de spin.....	49
II.2. Transition photo-induite non coopérative.....	53
II.3. Multistabilité thermo- et photo-induite.....	54
II.4. Dynamique spatio-temporelle des transitions de spin par diffraction des rayons X dépendant du temps et modélisation.....	60
II.5. Simulation numérique des mécanismes de nucléation-croissance de domaine.....	63
II.6. Conclusions et enjeux.....	67
Chapitre III. Matériaux hybrides organiques-inorganiques halogénés : contrôle structural des propriétés excitoniques.....	69
III.1. Introduction.....	71
III.2. Transitions de phases structurales modulant les propriétés de photo-luminescence du composé $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$	75
III.3. Rôle des distorsions structurales dans l'émission de lumière blanche.....	78
III.4. Modèle microscopique de l'émission de lumière blanche, et contrôle par substitution chimique.....	80
III.5. Ferroélectricité sous pression du composé $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$	84
III.6. Conclusions et enjeux.....	87
Chapitre IV. Plateforme multicontrainte de diffraction des rayons X résolue en temps.....	89
IV.1. Le principe pompe-sonde appliqué à la diffraction des rayons X.....	91
IV.2. Développement d'une expérience de photocristallographie résolue en temps de laboratoire.....	94
IV.3. Conclusions et enjeux.....	102
Chapitre V. Projet de recherche.....	103
V.1. Etude de la structure et de la dynamique structurale de matériaux commutables.....	105
V.2. Manipulation des propriétés excitoniques de pérovskites hybrides par une contrainte (pression, champ électrique et lumière) : ingénierie structurale des propriétés.....	111
V.3. Intégration de pérovskites halogénées : du cristal massif aux dispositifs.....	118
REFERENCES.....	121

CURRICULUM VITAE

Sébastien PILLET
CRI, CNRS, Université de Lorraine

Né le 2 novembre 1975 à Verdun (55) Marié, deux enfants Nationalité française 22 rue Alfred Sinique 54113 Blénod-les-Toul	Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (UMR 7036) Boulevard des aiguillettes, BP 239 54506 Vandoeuvre-les-Nancy Tel. 03-72-74-56-34 sebastien.pillet@univ-lorraine.fr
---	---

Diplômes académiques

Depuis février 2002	Chargé de recherche au Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (UMR 7036) Thématique : "Caractérisation structurale et modélisation des processus thermo- et photo-induits dans les solides moléculaires"
2000-2001	Séjour post doctoral au département de chimie de l'Université de New York à Buffalo (laboratoire du Pr. Philip Coppens) Thématique : " <i>photo-cristallographie résolue en temps par méthode stroboscopique pompe-sonde</i> "
1998-2000	Thèse de doctorat à l'Université Henri Poincaré de Nancy sous la direction du Pr. Claude Lecomte et du Pr. Mohamed Souhassou, mention très honorable et félicitations du jury sujet : " <i>Chemins d'interactions dans les composés magnétiques moléculaires à partir d'études de diffraction X haute résolution</i> "

Responsabilités

2021-	Membre du bureau du GDR « Pérovskites Hybrides Halogénées » (HPERO)
2019	Chairman du congrès Rayons X et Matière (Nancy)
2017-	Responsable de l'équipe « Cristallographie et Relations Structure Propriétés » (CRISP) du laboratoire CRM2
2017-2022	Participation au comité de programme PRC3 du synchrotron SOLEIL
2016-2021	Responsable du centre de compétence « analyse structurale » du projet IMPACT « Nanomatériaux pour les capteurs » de l'ISITE Lorraine Université d'Excellence (LUE).
2015-	Directeur adjoint du GDR « Magnétisme et Commutation Moléculaire » (MCM2)
2015-	Membre élu du bureau et trésorier de la section locale de la Société Française de Physique (SFP)
2016-2021, 2022-	Membre élu au conseil d'administration et trésorier de l'Association Française de Cristallographie (AFC)
Mai 2013-déc. 2014	Chargé de mission « année internationale de la cristallographie » à l'Institut de Physique du CNRS

Publications et activité scientifique : 91 publications, 16 conférences invitées, h-index : 34, ORCID : 0000-0003-0530-5244

Activités d'enseignement

- 2008 – 2022 (tous les 2 ans) Cours d'analyse des données de diffraction X monocristal lors de l'école "Cristallographie et Grands Equipements" au synchrotron SOLEIL
- 2015 – 2022 (tous les ans) Organisation d'une formation à la cristallographie à destination des enseignants du secondaire en partenariat avec la maison pour la science en Lorraine.
- 2006 Organisation de l'école thématique CNRS "Analyse structurale par diffraction des rayons X, cristallographie sous perturbation"
- 1998-2000 Moniteur de l'enseignement supérieur en physique

Membre de sociétés savantes

- Membre de la Société Française de Physique (SFP)
- Membre de l'Association Européenne de Cristallographie (ECA)
- Membre de l'Association Française de Cristallographie (AFC)

Coordination et partenaire de contrats de recherche

Partenaire dans sept projets ANR financés

- ANR "FASTSWITCH – Transition de phase photo-induite: vers la commutation ultra-rapide de matériaux moléculaires" (2005-2008, porteur Hervé Cailleau, IPR, Rennes)
- ANR "CEDA – Convergence of Electron spin, charge and momentum Densities Analysis" (2007-2011, porteur Jean Michel Gillet, Ecole Centrale Paris).
- ANR "THEOEXP07" (2007-2010, porteur Michel Etienne, LCC, Toulouse).
- ANR "CROSS-NANOMAT – nanomatériaux moléculaires bistables" (2010-2013, porteur Azzedine Bousseksou, LCC, Toulouse).
- ANR "BISTA-MAT – Bistabilité magnétique dans de nouveaux systèmes moléculaires à base de ligands anioniques pontants" (2013-2017, porteur Smail Triki, CEMCA, Brest).
- ANR « MolCoSM – From Molecular Complexes to Synergic Multi-Switchable Fluorescent Solids (2021-2024, porteur Smail Triki, CEMCA, Brest).
- ANR "STRUDYN - Structural dynamics of photoswitchable solids" (2022-2024, porteur Dominik Schaniel, CRM2)

Projet tremplin CNRS 2021

- Financement tremplin du CNRS afin d'étudier des matériaux de type pérovskites hybrides ferroélectriques par diffractions des rayons X sous champ électrique.

Projet de contrat post-doctoral 2021-2022 auprès de la région Grand Est

- Financement de post-doctorant à la région Grand Est pour le projet MAPLUM (MATériaux Photo-magnétiques LUMinescents pour l'électronique moléculaire).

Projet de thèse Lorraine Université d'Excellence 2023-2026

- Financement de thèse en co-direction avec M. Stoffel (Institut Jean Lamour) pour développer des spin-LEDs par méthodes d'épitaxie par jet moléculaire (MBE).

Participation à des réseaux et programmes scientifiques

- Coordinateur du Programme Pluri Formation (2009-2012) "Réseau national de cristallographie et photo-cristallographie à haute résolution".
- Réseau d'excellence européen MAGMANET (Molecular Approach to Nanomagnets and Multifunctional Materials, coordinateur Dante Gatteschi)

- Coordinateur adjoint du Groupe De Recherche CNRS MCM2 (Magnétisme et Commutation Moléculaire, coordinateurs Guillaume Chastanet)
- Membre du bureau du Groupe De Recherche CNRS HPERO (Pérovskites Hybrides Halogénées)

Co-encadrement de travaux de recherche

Depuis mon recrutement au CNRS, je me suis fortement impliqué dans l'encadrement de nombreux étudiants en stage BTS (6 étudiants), DUT (2 étudiants), Licence 3 (4 étudiants), Master 1 (5 étudiants), Master 2 (7 étudiants), thèse (7 étudiants) et post-doc (3 étudiants).

- Thèse de Vincent Legrand portant sur la méthodologie de la photo-cristallographie et application à la détermination de la densité électronique de complexes à transition de spin (co-encadrement à 50 %). La thèse a été soutenue le 18 novembre 2005.
- Thèse de William Nicolazzi portant sur la modélisation numérique de transitions de phase photo-induites (co-encadrement à 50%). La thèse a été soutenue le 27 novembre 2008.
- Thèse de Dorothée Mader portant sur la relation structure – propriétés de commutation dans les matériaux à transition de spin : effet de nanostructuration et de dilution du cation métallique (co-encadrement à 50%). La thèse a été soutenue le 14 novembre 2011.
- Thèse de Nicolas Casaretto portant sur le développement d'une expérience de diffraction des rayons X résolue en temps, et application aux matériaux photo-commutables (co-encadrement à 50%). Soutenance de thèse 25 octobre 2017
- Thèse de Samuel Ahoulou portant sur l'étude de films minces organisés à base de complexes à transition de spin obtenus par voie électrochimique (co-encadrement à 50%). Soutenance de thèse 13 décembre 2019.
- Thèse de Asma Hasil (sans demande d'autorisation à co-encadrer une thèse) portant sur la dynamique structurale de complexes photocommutables : de la seconde à la femtoseconde (encadrement officiel D. Schaniel). Soutenance de thèse le 13 décembre 2022.
- Thèse de Samuel Mathieu portant sur l'étude de cristaux et films minces de pérovskites hybrides chirales pour l'optoélectronique (co-encadrement à 50%).

AVANT-PROPOS ET REMERCIEMENTS

Mon parcours de chercheur a débuté par une thèse au Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM3B) sous la co-direction de Claude Lecomte et Mohamed Souhassou. Le sujet concernait l'étude par diffraction des rayons X à haute résolution et modélisation de la distribution de densité électronique de matériaux magnétiques moléculaires. L'objectif était de comprendre à partir d'études cristallographiques précises comment des fragments moléculaires porteurs de moments magnétiques pouvaient s'organiser de manière collective et interagir au sein du matériau pour donner lieu à une mise en ordre magnétique à basse température. Je fus subjugué par la relation qui existe entre l'auto-organisation qui est à l'origine de la formation du solide cristallin, et les propriétés physiques macroscopiques qui peuvent résulter de cet ordre si particulier. Pour comprendre les propriétés de la matière condensée, il faut avant tout s'intéresser à son organisation structurale et à sa dynamique. Ce fût depuis, le fil conducteur de mes activités de recherche.

J'ai par la suite intégré l'équipe du professeur Philip Coppens au département de Chimie de l'Université de New-York à Buffalo, où je me suis initié à la photo-cristallographie résolue en temps. Le professeur Coppens développait à cette époque une instrumentation sur synchrotron et une approche logiciel pour déterminer la structure cristalline d'états excités photo-induits de courte durée de vie. Cette expérience post-doctorale durant laquelle j'ai tant appris scientifiquement et méthodologiquement revêt une importance capitale dans ma carrière : Philip Coppens a été, et reste à ce jour, un réel mentor pour moi. J'ai intégré le CNRS suite à ce séjour post-doctoral.

Ce mémoire fait le point sur l'essentiel des activités de recherche que j'ai pu mener depuis 2002, année durant laquelle j'ai intégré le CNRS comme chargé de recherche. Mon activité principale concerne l'étude des processus thermo- et photo-induits dans les matériaux moléculaires fonctionnels. Il s'agit de comprendre comment il est possible de manipuler les propriétés physiques de la matière condensée par une perturbation extérieure telle que la température ou une irradiation lumineuse. L'interaction lumière-matière résulte en des transferts d'électrons, modifiant de manière ultra-rapide la densité électronique du solide. Suite à cette redistribution électronique, les noyaux atomiques subissent des forces qui imposent leurs trajectoires ultérieures vers une nouvelle configuration structurale, possiblement hors équilibre, et présentant de nouvelles propriétés optiques, magnétiques ou électroniques. La compréhension de ces processus nécessite d'adopter des méthodes multi-échelle spatiale et temporelle afin de déterminer l'organisation structurale et sa dynamique.

J'ai eu la chance durant mon parcours de pouvoir encadrer de nombreux étudiants en thèse, master, licence, DUT, BTS. Ces étudiants ont contribué à la majorité des travaux présentés dans ce mémoire.

Depuis mes débuts au laboratoire LCM3B, j'ai eu l'opportunité de collaborer avec des enseignants, des chercheurs, collègues et amis, pour qui j'ai une profonde estime scientifique et humaine. Certains d'entre-eux sont pour moi des modèles, et quelques-uns furent de véritables mentors. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus profonds.

INTRODUCTION ET CONTEXTE GENERAL DES RECHERCHES

1. Cristaux moléculaires fonctionnels

Le défi majeur en science de la matière condensée consiste à concevoir et élaborer des systèmes, généralement cristallins, dont les propriétés (ou fonctionnalités) physiques et/ou chimiques sont parfaitement maîtrisées. Ces propriétés résultent à la fois du comportement individuel des éléments constituant le cristal (atomes ou molécules), et de leurs interactions au sein de l'empilement cristallin. Dans ce contexte, les matériaux à base moléculaire occupent une place de choix. L'ingénierie cristalline en utilisant les concepts de la chimie supramoléculaire et de la chimie inorganique en suivant une approche rationnelle de type bottom-up permet la conception puis construction d'édifices structuraux cristallins complexes à partir de briques moléculaires discrètes, et représente un fantastique terrain de jeu. Il est possible, en exploitant les différents degrés de liberté que sont la charge, le spin ou la structure, d'obtenir des matériaux ayant des comportements optiques, magnétiques, conducteurs, diélectriques, élastiques, ... spécifiques. L'association de plusieurs briques possédant différentes propriétés physiques (magnétisme et conductivité par exemple) permet par extension d'obtenir des matériaux multifonctionnels. Le magnétisme moléculaire,¹ les ferroélectriques moléculaires,^{2,3} les conducteurs moléculaires^{4,5} ou les multiferroïques moléculaires⁶ sont des exemples de domaines interdisciplinaires dans lesquels les chimistes et physiciens ont unifié leurs compétences afin de concevoir, de synthétiser, de caractériser et de modéliser de nouveaux matériaux pour des applications émergentes en spintronique^{7,8} ou en technologie quantique par exemple.⁹

La figure 1 illustre un exemple de solide moléculaire à propriétés magnétiques (transition de spin) reposant sur la présence d'électrons non appariés dans les orbitales atomiques 3d de l'ion Fe^{2+} de la molécule $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (où phen est le ligand phénanthroline). Les fortes interactions intermoléculaires au sein de l'empilement cristallin induisent un comportement coopératif, et pilotent le caractère abrupt de la transition magnétique.

Il est important de préciser que la distribution de densité électronique $\rho(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \cdot \psi^*(\vec{r})$ (représentée pour une molécule centrale dans la figure 1b) est la caractéristique la plus fondamentale d'un système. D'après le théorème de Hohenberg et Kohn, la densité électronique de l'état fondamental du système est considérée comme la fonction déterminant entièrement les valeurs moyennes de tous les observables, en particulier l'énergie. Comme nous le verrons dans la suite, la densité électronique peut être déterminée expérimentalement avec précision à partir d'études fines de diffraction des rayons X à haute résolution en utilisant une modélisation appropriée. Elle revêt une importance capitale en cristallographie structurale. Elle peut également être déterminée par des calculs de la fonction d'onde multiélectronique, ou par des méthodes de la fonctionnelle de la densité.

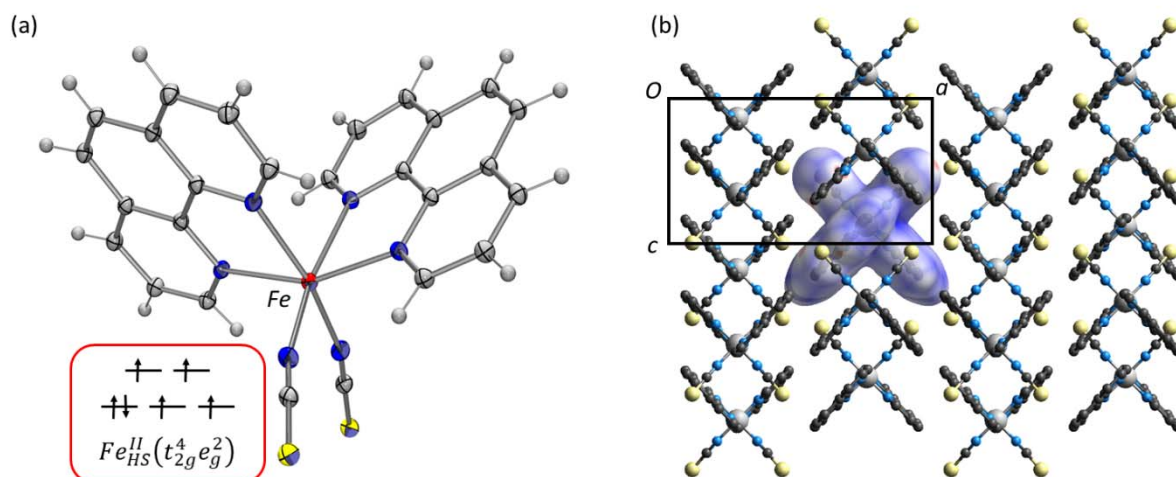


Figure 1. (a) Conformation moléculaire du complexe $Fe(phen)_2(NCS)_2$ à l'état électronique haut spin ($Fe_{HS}^{II}, t_{2g}^4 e_g^2$). (b) Architecture cristalline et densité électronique d'une molécule $Fe(phen)_2(NCS)_2$ en interaction avec ses voisins.

Les molécules ou fragments moléculaires constituant le cristal sont individuellement potentiellement porteurs d'une charge, d'un moment magnétique, d'un moment dipolaire. Les interactions inter-moléculaires et les propriétés de symétrie du cristal dictent les propriétés physiques résultantes suivant le principe de Neumann : « Les éléments de symétrie de toute propriété physique d'un cristal doivent comporter, au moins, tous les éléments de symétrie du groupe ponctuel de ce cristal ». Il est donc tout aussi important de parvenir à maîtriser les degrés de liberté individuels des constituants (charge, spin, structure) que de contrôler leur arrangement relatif au sein du cristal. La maîtrise de ces couplages intermoléculaires permet d'envisager une démarche d'ingénierie cristalline afin de prédire et de concevoir des solides cristallins à propriétés optimisées.

2. Manipulation des propriétés physiques par la lumière

La stabilité thermodynamique de cristaux moléculaires résulte de la compétition entre de multiples interactions au sein du cristal : interactions de Van der Waals, liaisons covalentes, liaisons hydrogène, interactions coulombiennes, combinées à des contributions d'origine entropique (vibrationnelle, désordre configurationnel, ...) régissant l'hypersurface d'énergie libre. Ces interactions d'énergie relativement similaires rendent les solides moléculaires extrêmement sensibles à toute perturbation extérieure. Il devient alors envisageable de manipuler, voir contrôler les propriétés physiques par une stimulation externe telle que la température, la pression, un champ électrique, un champ magnétique, ou une irradiation lumineuse.

Une réponse linéaire du cristal à la perturbation permet d'ajuster ses propriétés de manière non permanente. Par exemple, un solide piézoélectrique placé dans un champ électrique subit une déformation mécanique proportionnelle au champ appliqué. Cette déformation disparaît après interruption du champ. Lorsque le matériau présente une stabilité entre deux états physiques (avant et après application de la perturbation/contraainte externe), et que la commutation s'opère de manière réversible ; on parle de bistabilité. Les matériaux ferroïques (ferromagnétiques, ferroélastique, ferroélectriques) sont intrinsèquement bistables, leurs paramètres d'ordre (moment magnétique, polarisation électrique ou déformation) peuvent être commutés par un

champ magnétique, un champ électrique ou une contrainte mécanique respectivement.^{10,11} Les composés multiferroïques possèdent simultanément deux ordres ferroïques couplés par l'intermédiaires d'interactions magnétoélectriques, piezoélectriques ou magnétoélastiques. On comprend alors l'engouement pour les cristaux moléculaires ferroïques dont l'extrême sensibilité à une perturbation externe les rend facilement commutables.

Des perturbations externes de différente nature (température, pression, lumière, champ électrique, champ magnétique) peuvent être appliquées sur un cristal, agissant sur les différents degrés de liberté. Nous allons dans la suite nous concentrer sur l'utilisation d'une excitation lumineuse comme moyen de contrôle externe ; nous ajoutons ainsi la fonctionnalité de photocommutation (figure 2). La lumière est en effet un stimulus multi-paramètres, ajustable et extrêmement efficace qui peut être utilisé pour manipuler finement l'état d'un système sans contact. De manière très générale, le processus fondamental d'interaction lumière-matière repose sur une transition électronique de l'état fondamental vers un état excité qui correspond à une redistribution ultra-rapide de la distribution de densité électronique. S'en suit une série de processus radiatifs et non-radiatifs de dissipation de l'énergie vers l'état final du système. Une excitation lumineuse permet d'explorer l'hypersurface d'énergie potentielle de l'état excité du système, là où une perturbation thermique, pression, excitation vibrationnelle ou électrique n'explore que l'hypersurface d'énergie potentielle de l'état fondamental. La transition électronique photo-induite initiale peut par exemple modifier l'état de spin d'un cation métallique au sein d'une entité organométallique (Fe^{II} (bas spin, $S=0$) \rightarrow Fe^{II} (haut spin, $S=2$)), ou induire une oxydation ($\text{Fe}^{\text{II}}\rightarrow\text{Fe}^{\text{III}}$) déclenchant un transfert de charge. Ces modifications peuvent être réversibles, irréversibles, transitoires ou permanentes. Etant données les interactions entre les différents fragments moléculaires du cristal, des changements de configuration locale peuvent déclencher un comportement collectif (ou coopératif) au sein du réseau cristallin, et donner lieu à des transitions de phase photo-induites.

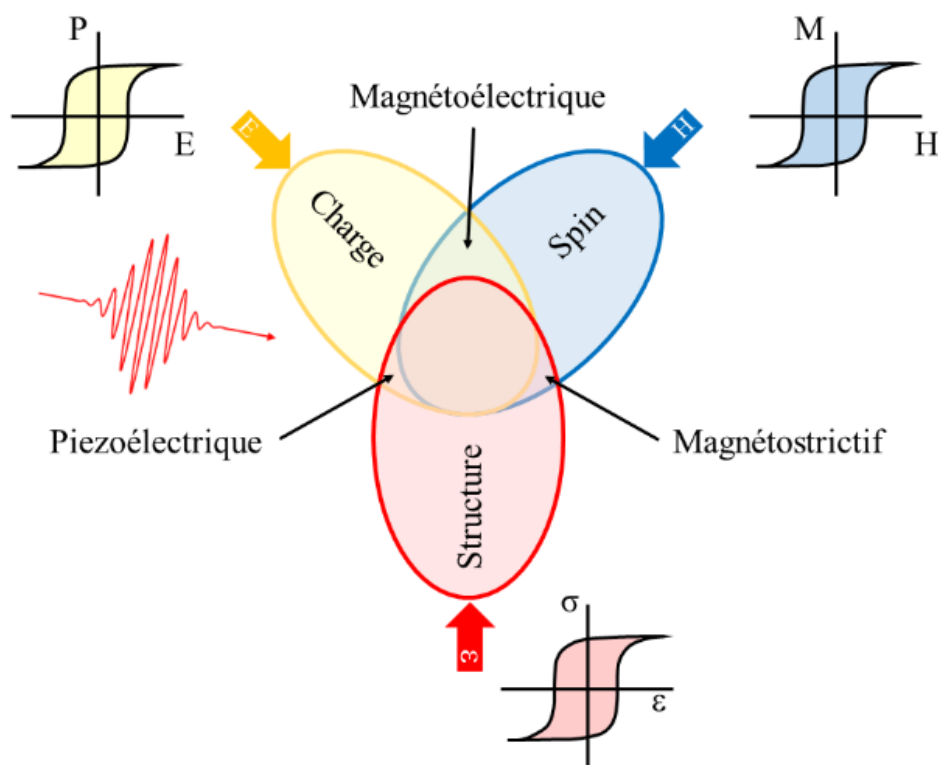


Figure 2. Pilotage par la lumière des degrés de liberté charge, spin et structure dans les matériaux ferroïques moléculaires, donnant lieu à des propriétés photomagnétiques, photo-ferroélectriques ou photomécaniques (ou photostrictifs).

Les matériaux moléculaires offrent de magnifiques exemples de contrôle des propriétés magnétiques,¹¹⁻¹³ structurales¹⁴ ou électroniques¹⁵ par la lumière.

Les premiers exemples de photomagnétisme ont été rapportés par Sato et collaborateurs¹⁶⁻¹⁸ dans les analogues du bleu de Prusse $K_xCo_y[Fe(CN)_6].zH_2O$, et interprétés comme un transfert de charge $Fe \rightarrow Co$ d'une paire Fe-Co diamagnétique vers une paire Fe-Co couplée ferromagnétiquement avec mise en ordre magnétique à grande distance.

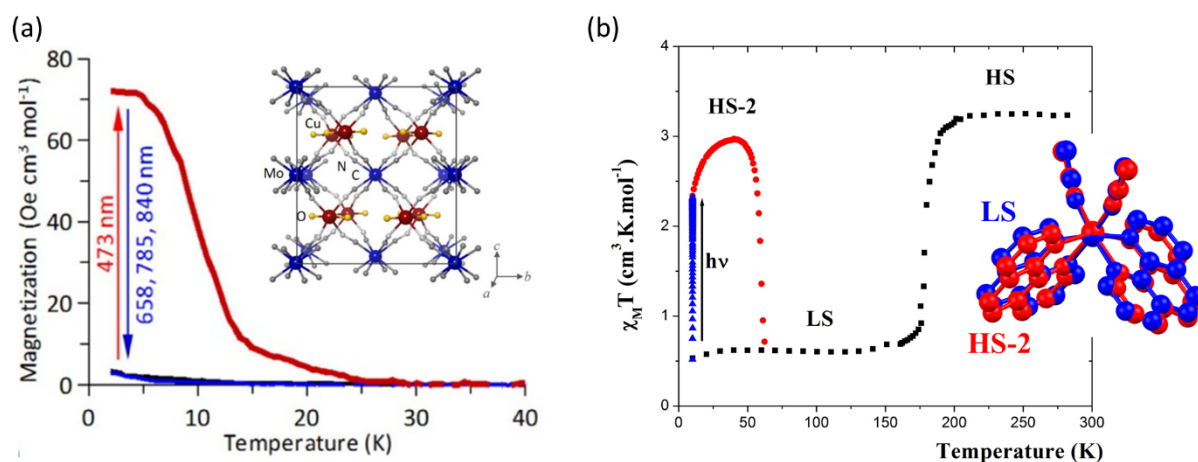


Figure 3. (a) Photomagnétisme réversible du composé octacyanomolybdate $Cu^{II}_2[Mo^{IV}(CN)_8].8H_2O$.^{13,19} (b) Transition de spin photo-induite du composé $Fe(phen)_2NCS_2$.

Cette approche a depuis été étendue pour donner lieu aux premières molécules aimant²⁰ ou chaînes aimant photocommutables polymétalliques²¹, comme illustré dans la figure 3a. Les composés moléculaires à transition de spin du Fe^{II} présentent également des comportements photomagnétiques (figure 3b) associés à un changement d'état de spin $Fe_{LS}^{II} \rightarrow Fe_{HS}^{II}$ sans mise en ordre magnétique à grande distance, il s'agit de l'effet LIESST (« Light Induced Excited Spin State Trapping »).²²⁻²⁵ De tels comportements photo-magnétiques laissent envisager des applications dans les domaines du stockage de données, des capteurs magnétiques, de la spintronique ou de la conversion énergétique.^{26,27} Les enjeux actuels dans ce domaine sont de parvenir à élaborer des systèmes photomagnétiques fonctionnels à température ambiante, dont la manipulation par la lumière est extrêmement sensible, réversible et sélective.

Un pilotage direct de la structure moléculaire ou cristalline par la lumière peut donner lieu à des effets photomécaniques, c'est-à-dire une déformation non-thermique de la maille cristalline. Le mécanisme repose sur une modification importante de la géométrie moléculaire sous irradiation (une photo-isomérisation $cis \leftrightarrow trans$ par exemple), qui se répercute ensuite sur la maille cristalline et génère une déformation macroscopique du cristal. Les complexes à transition de spin sont de parfaits exemples : le changement d'état de spin photo-induit génère une modification importante de la géométrie moléculaire qui se répercute à l'échelle du cristal. Bon nombre de cristaux organiques photochromiques présentent de tels effets photomécaniques comme illustré dans la figure 4.^{14,28,29} Ce domaine de recherche est extrêmement actif avec pour objectif de concevoir de nouveaux actuateurs pilotables par la lumière.

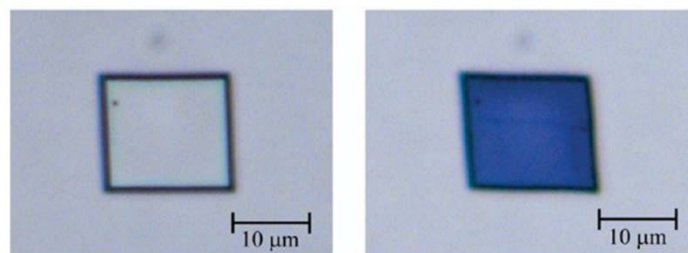


Figure 4. Modification des propriétés physiques macroscopiques associées au changement de géométrie moléculaire photo-induit du composé 1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene. L'excitation par un laser ultraviolet induit un changement de spectre d'absorption optique couplé à une déformation du cristal.³⁰

Le contrôle de la polarisation (ou son renversement) dans les matériaux ferroélectriques est généralement obtenu par un champ électrique statique ou pulsé. Un ordre polaire photo-induit a été démontré dans des oxydes tels que SrTiO_3 ou LiNbO_3 , résultant de l'excitation ultra-rapide d'un mode de vibration cohérent induisant une distorsion structurale polaire transitoire.^{31,32} Un magnifique exemple de pilotage par la lumière de l'ordre de charge dans un cristal moléculaire a été mis en évidence dans le composé à transfert de charge TTF-CA (tetrathiafulvalene-*p*-chloranil), pour lequel l'irradiation lumineuse pilote une transition de phase structurale avec brisure de symétrie vers une phase ionique dimérisée ferroélectrique.³³ Bien que ces études montrent une manipulation de l'ordre ferroélectrique, il ne s'agit pas pour autant d'une manipulation directe de la polarisation électrique par la lumière en tant que telle.

L'utilisation d'impulsions laser ultra-brèves conduit à une nouvelle physique hors équilibre des systèmes cristallins, qui offre certainement les plus beaux exemples de contrôle des propriétés physiques de la matière condensée par la lumière.³⁴⁻³⁶ La dynamique ultra-rapide après excitation par un pulse laser très intense conduit à une situation d'instabilité électronique, structural et/ou vibrationnelle, le système pouvant évoluer sur la surface d'énergie potentielle de l'état excité vers de nouvelles phases métastables inaccessibles à l'équilibre, et ainsi faire émerger de nouvelles propriétés physiques.³² La dynamique hors équilibre est pilotée par l'activation de phonons cohérents qui dérivent de l'oscillation de la structure à des fréquences de vibration intrinsèques. De nombreux exemples récents ont démontré la puissance d'une telle approche pour produire et contrôler une grande variété de phases supraconductrices,³⁷ ferroélectriques³² ou magnétiques transitoires.^{38,39} Ces comportements physiques n'ont pas d'analogue à l'équilibre.

Dans tous les exemples décrits ci-dessus, le ou les paramètres d'ordre structuraux sont fortement couplés aux paramètres d'ordre de spin et électroniques, si bien que la photo-excitation génère invariablement des modifications structurales dans le solide cristallin. L'étude des mécanismes fondamentaux pilotant ces transformations ou transitions de phase photo-induites nécessitent de suivre précisément les modifications structurales et leur dynamique sur de multiples échelles de temps, et couvrant toutes les échelles spatiales de l'atome jusqu'à l'échelle macroscopique. De nombreuses techniques ont été adaptées pour permettre d'étudier les réorganisations structurales induites par une excitation lumineuse : en premier lieu la diffraction et la diffusion élastique des rayons X,⁴⁰⁻⁴² des électrons^{43,44} ou des neutrons,⁴⁵ les spectroscopies d'absorption X (EXAFS et XANES)⁴⁶ et les spectroscopies de résonance magnétique (RMN, RQN)⁴⁷.

Mes travaux de recherche portent sur les relations structure-propriété de matériaux fonctionnels commutables et/ou photosensibles avec pour objectif de manipuler les propriétés physiques par un stimulus externe. Depuis mon entrée au CNRS, je me suis intéressé à des composés cristallins photomagnétiques (transitions de spin, molécules aimants), photochromiques (complexes nitrosyls) ou émetteurs de lumière (pérovskites hybrides organiques-inorganiques). Le fil conducteur de mes travaux est de :

(1) parvenir à une compréhension de l'influence de la structure et de la dynamique structurale sur les propriétés

(2) manipuler les propriétés physiques par une perturbation externe (pression, champ électrique, laser)

Une compréhension parfaite des mécanismes nécessite d'adopter une vision multi-échelle spatiale et temporelle de l'organisation structurale et de sa dynamique. Ma démarche est de suivre la réponse des différents degrés de liberté des échantillons étudiés soumis à des perturbations, ce qui nécessite de développer et d'utiliser des instrumentations permettant de sonder à la fois la réponse structurale et l'évolution associée des propriétés physiques. Mon objectif est également d'aller au-delà la structure cristalline, c'est-à-dire pousser la précision vers l'étude de la dynamique de la densité électronique.

Ce manuscrit décrit en détail ma contribution à l'étude des matériaux moléculaires fonctionnels commutables en développant et utilisant des méthodes de cristallographie avancée sous contrainte. Dans un premier chapitre, j'introduirai les techniques cristallographiques appropriés à l'étude de la dynamique structurale d'états excités et métastables sous excitation lumineuse, que l'on nomme photocristallographie. Je poursuivrai dans le chapitre II par l'étude de matériaux photo-sensibles dont les mécanismes reposent sur des couplages forts au sein du réseau cristallin, induisant des processus hautement coopératifs. Le chapitre III traite des matériaux hybrides organiques inorganiques halogénés. J'y développerai mes travaux sur le contrôle des propriétés optoélectroniques par une manipulation de la structure sous-jacente. Mon activité méthodologique et instrumentale sur la diffraction des rayons X résolue en temps est détaillée dans le chapitre IV. Je terminerai ce manuscrit par une présentation de mon projet de recherche en le positionnant par rapport aux enjeux actuels de la recherche en science de la matière condensée.

**Chapitre I. APPORT DE LA CRISTALLOGRAPHIE
A L'ETUDE DES PROCESSUS MOLECULAIRES
PHOTO-INDUITS**

Chapitre I. APPORT DE LA CRISTALLOGRAPHIE A L'ETUDE DES PROCESSUS MOLECULAIRES PHOTO-INDUITS

La diffraction des rayons X résolue en temps de type pompe-sonde a permis d'étudier la dynamique structurale de nombreux systèmes à l'état cristallin, sous la forme de monocristaux ou de films cristallins, et sur de larges gammes de résolution temporelles allant de la seconde à la femtoseconde. Dans la majorité des cas, l'expérience consiste à suivre l'évolution de quelques pics de diffraction en fonction du délai entre la pompe et la sonde, et de confronter cette évolution temporelle (en intensité et position) à des modèles cinétiques. Une telle approche donne de précieux renseignements sur la dynamique structurale, mais ne permet pas de résoudre et affiner une structure cristalline pour déterminer l'évolution de paramètres structuraux tels que des distances interatomiques.

Dès les années 1980, une réelle approche cristallographique résolue en temps a été développée, principalement à l'initiative de biocristallographes pour répondre à des questions de mécanismes réactionnels impliquant des macromolécules biologiques ; l'idée étant de déterminer la structure d'états intermédiaires réactionnels. Cet objectif nécessite de collecter des jeux complets et suffisamment précis de diffraction des rayons X représentatifs des différents états impliqués, et d'utiliser des méthodes de modélisations appropriées.

Depuis mon entrée au CNRS, je me suis attaché à développer cette approche pour la détermination de la structure de nombreux états métastables photo-induits de matériaux moléculaires fonctionnels commutables : molécules aimants photomagnétiques, complexes à transition de spin, complexes de coordination photochromes, ou complexes de coordination nitrosyl. Je vais ci-dessous illustrer ce travail à l'aide de quelques exemples représentatifs. Il est tout d'abord nécessaire de présenter rapidement la démarche et le formalisme.

I.1. Formalisme de la diffraction des rayons X appliqué aux matériaux photocommutables

En toute généralité, l'interaction entre les rayons X et la matière repose sur la diffusion élastique Thomson du rayonnement électromagnétique incident par la distribution de densité électronique, somme de toutes les contributions des N_{at} atomes aux positions \vec{r}_i constituant l'échantillon :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{at}} \rho_i(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (1)$$

En première approximation, la distribution de densité électronique atomique $\rho_i(\vec{r} - \vec{r}_i)$ est considérée comme sphérique et non-perturbée par la formation des liaisons chimiques interatomiques ; il s'agit du modèle de l'atome indépendant (IAM : « Independent Atom Model »)

Pour un cristal, la densité électronique décrite par l'équation (1) se simplifie considérablement, et s'écrit comme le produit de convolution d'une fonction réseau par la densité électronique de la maille élémentaire du cristal :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{at}} \rho_i(\vec{r} - \vec{r}_i) = [\sum_N \delta(\vec{r} - \vec{R}_N)] \otimes [\sum_{j=1}^n \rho_j(\vec{r}_{j0})] \quad (2)$$

où \vec{R}_N définit la position de la N^{ème} maille du cristal, et \vec{r}_{j0} est la position de l'atome j dans une maille de référence située à l'origine du réseau ($\vec{R}_N = \vec{0}$).

La transformée de Fourier de la densité électronique totale correspond au facteur de structure du cristal (constitué de $n_a \times n_b \times n_c$ mailles) :

$$F_{cristal}(\vec{H}) = \sum_N e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{R}_N} \times \sum_{j=1}^n f_j e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_{j0}} = \Gamma(\vec{H}) \times F(\vec{H}) \quad (3)$$

où $\Gamma(\vec{H})$ est la fonction d'interférence, et $F(\vec{H})$ est le facteur de structure de la maille élémentaire. Ces 2 fonctions contiennent des informations très importantes sur l'organisation structurale du cristal. La fonction d'interférence représente la cohérence structurale à longue distance, alors que le facteur de structure détermine l'organisation atomique au sein de la maille élémentaire. Le facteur de structure est une quantité complexe $F(\vec{H}) = |F(\vec{H})|e^{i\varphi(\vec{H})}$.

L'intensité diffractée par un cristal s'écrit :

$$I(\vec{H}) = \sum_N \sum_{N'} e^{2i\pi\vec{H}\cdot(\vec{R}_N - \vec{R}_{N'})} \times \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i f_j e^{2i\pi\vec{H}\cdot(\vec{r}_{i0} - \vec{r}_{j0})} \quad (4)$$

Ce formalisme est tout à fait général.

Lorsque le système initialement à l'équilibre est soumis à une perturbation, sa densité électronique est perturbée, ce qui induit des forces s'exerçant sur les noyaux atomiques. En réponse, les atomes se mettent en mouvement, et la structure évolue en fonction du temps. Il est donc nécessaire de modifier le formalisme précédent, en considérant la densité électronique comme une fonction dépendant du temps $\rho(\vec{r}, t)$ qui interagit avec le pulse de rayons X incident dont la forme temporelle est définie par $X(t)$: ceci est l'approximation semiclassique. L'équation (4) devient alors :

$$I(\vec{H}, t) = \int_0^\infty X(t) \sum_N \sum_{N'} e^{2i\pi\vec{H}\cdot(\vec{R}_N - \vec{R}_{N'})} \times \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i f_j e^{2i\pi\vec{H}\cdot(\vec{r}_{i0}(t) - \vec{r}_{j0}(t))} dt \quad (5)$$

L'équation (5) considère que la distribution de densité électronique dynamique, sondée lors de l'expérience de diffusion des rayons X résolue en temps, correspond à la densité électronique moyenne intégrée sur la durée de l'impulsion de rayons X.

A partir de mesures d'intensités diffractées $I(\vec{H}, t)$, l'objectif en photocristallographie est finalement de déterminer l'évolution de la densité électronique en fonction du temps et de construire un modèle de la dynamique structural. Le schéma expérimental général est illustré dans la figure 5. Il consiste à (1) solliciter l'échantillon avec une perturbation de durée τ_{pompe} , (2) sonder l'échantillon en utilisant la diffraction des rayons X et enregistrer le signal diffracté $I(\vec{H}, t)$ durant la période τ_{sonde} , et (3) construire le modèle structural à partir du signal diffracté dépendant du temps.

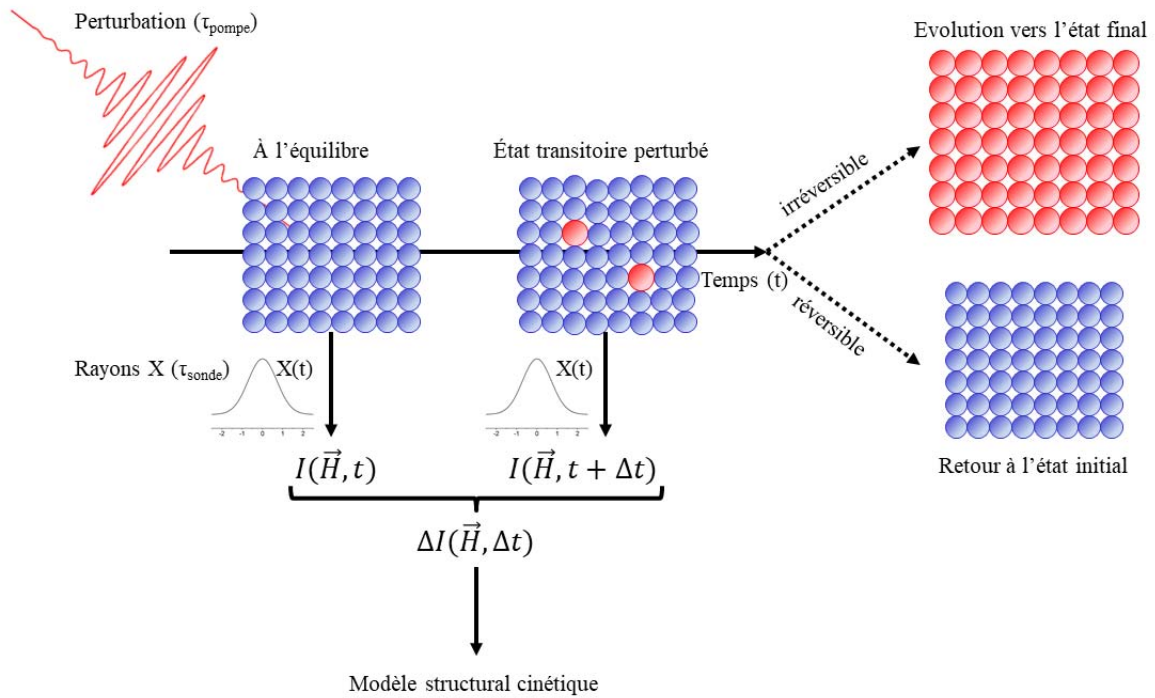


Figure 5. Schéma général d'une expérience de photocristallographie résolue en temps. Le signal mesuré $I(\vec{H}, t + \Delta t)$ est utilisé pour modéliser la réponse structurelle dépendant du temps. Le processus étudié peut être réversible ou irréversible.

Une perturbation du cristal peut modifier les fonctions $F(\vec{H})$ et $\Gamma(\vec{H})$ de différentes manières, si bien que le résultat d'une expérience de diffraction des rayons X dépendant du temps est une description complète de l'évolution temporelle à la fois de la fonction d'interférence, et du facteur de structure. L'analyse qualitative du diagramme de diffraction d'un cristal sous perturbation permet de détecter les signatures de certains phénomènes physiques bien caractéristiques. Les figures 6 et 7 illustrent les cas principaux de distorsion du cristal et leur répercussion sur les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant. Nous nous plaçons ici dans le cas de la diffraction monocristal.

- Le cas (a) illustré dans la figure 6 correspond à un cristal 2D régulier dans l'état fondamental à l'équilibre, avec pour simplifier un atome placé à l'origine de la maille cristalline ($\vec{a}_{fond.}, \vec{b}_{fond.}$) et une symétrie de translation parfaite décrite par la fonction d'interférence $\Gamma(\vec{H})$. Les pics de Bragg correspondant dans l'espace réciproque sont espacés régulièrement avec de faibles oscillations au pied des pics représentatifs de la taille finie du cristal (calcul pour un cristal de 50×50 mailles).
- Pour le cas (b), 10% des atomes sont choisis aléatoirement sur le réseau et leur pouvoir diffusant est légèrement modifié pour simuler une distribution aléatoire de 10% d'espèces excitées photo-induites. La périodicité du cristal est préservée, de même que la géométrie de la

maille cristalline ($\vec{a}_{exc.} = \vec{a}_{fond.}$, $\vec{b}_{exc.} = \vec{b}_{fond.}$), et par conséquent, les pics de Bragg sont situés aux mêmes positions que dans le cas (a). En revanche, le facteur de structure de la maille est modifié ($F_{exc.}(\vec{H}) \neq F_{fond.}(\vec{H})$), induisant une variation des intensités diffractées $I_{exc.}(\vec{H}) \neq I_{fond.}(\vec{H})$. Dans ce cas, la diffraction des rayons X fournit une description moyenne spatiale de la structure cristalline. Le facteur de structure pour une telle distribution aléatoire (DA) avec une fraction p de molécules dans l'état excité et $(1-p)$ molécules dans l'état fondamental peut être approximé par :

$$F_{DA}(\vec{H}) = (1 - p) \times \sum_{j=1}^n f_j^{fond.} e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_{j0}} + p \times \sum_{j=1}^n f_j^{exc.} e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_{j0}} \quad (6)$$

$$F_{DA}(\vec{H}) = (1 - p) \times F_{fond.}(\vec{H}) + p \times F_{exc.}(\vec{H}) \quad (7)$$

Et donc l'intensité diffractée est proportionnelle à :

$$F_{DA}^2(\vec{H}) = (1 - p)^2 \times |F_{fond.}(\vec{H})|^2 + p^2 \times |F_{exc.}(\vec{H})|^2 + p(1 - p)[F_{fond.}(\vec{H})F_{exc.}^*(\vec{H}) + F_{exc.}(\vec{H})F_{fond.}^*(\vec{H})] \quad (8)$$

Notons que cette distribution aléatoire génère un fort bruit de fond incohérent sur la figure (6b).

- Dans le cas (c), les espèces excitées forment un cluster au centre du cristal sans modifier la géométrie de la maille. La position des pics de Bragg n'est pas modifiée, mais les intensités diffractées le sont fortement. Dans ce modèle de cluster (MC), l'intensité de Bragg est proportionnelle à :

$$F_{MC}^2(\vec{H}) = (1 - p) \times |F_{fond.}(\vec{H})|^2 + p \times |F_{exc.}(\vec{H})|^2 \quad (9)$$

La différence entre l'expression (9) et l'expression (8) permet en théorie de différencier directement à partir des distributions des intensités de Bragg si le cristal est dans un modèle de distribution aléatoire ou de formation de cluster.

- Dans le dernier cas de figure (d), une distorsion structurale accompagne la formation de domaines dans le cristal ($\vec{a}_{exc.} \neq \vec{a}_{fond.}$, $\vec{b}_{exc.} \neq \vec{b}_{fond.}$). L'ordre à grande distance est perdu, le cristal est dans une situation hétérogène. Les espèces excitées présentent un paramètre de maille plus grand que celui des mailles à l'état fondamental, ce qui induit d'importantes relaxations structurales aux parois de domaine pour préserver la continuité du cristal. Le diagramme de diffraction correspondant présente une séparation des pics de Bragg en deux contributions.

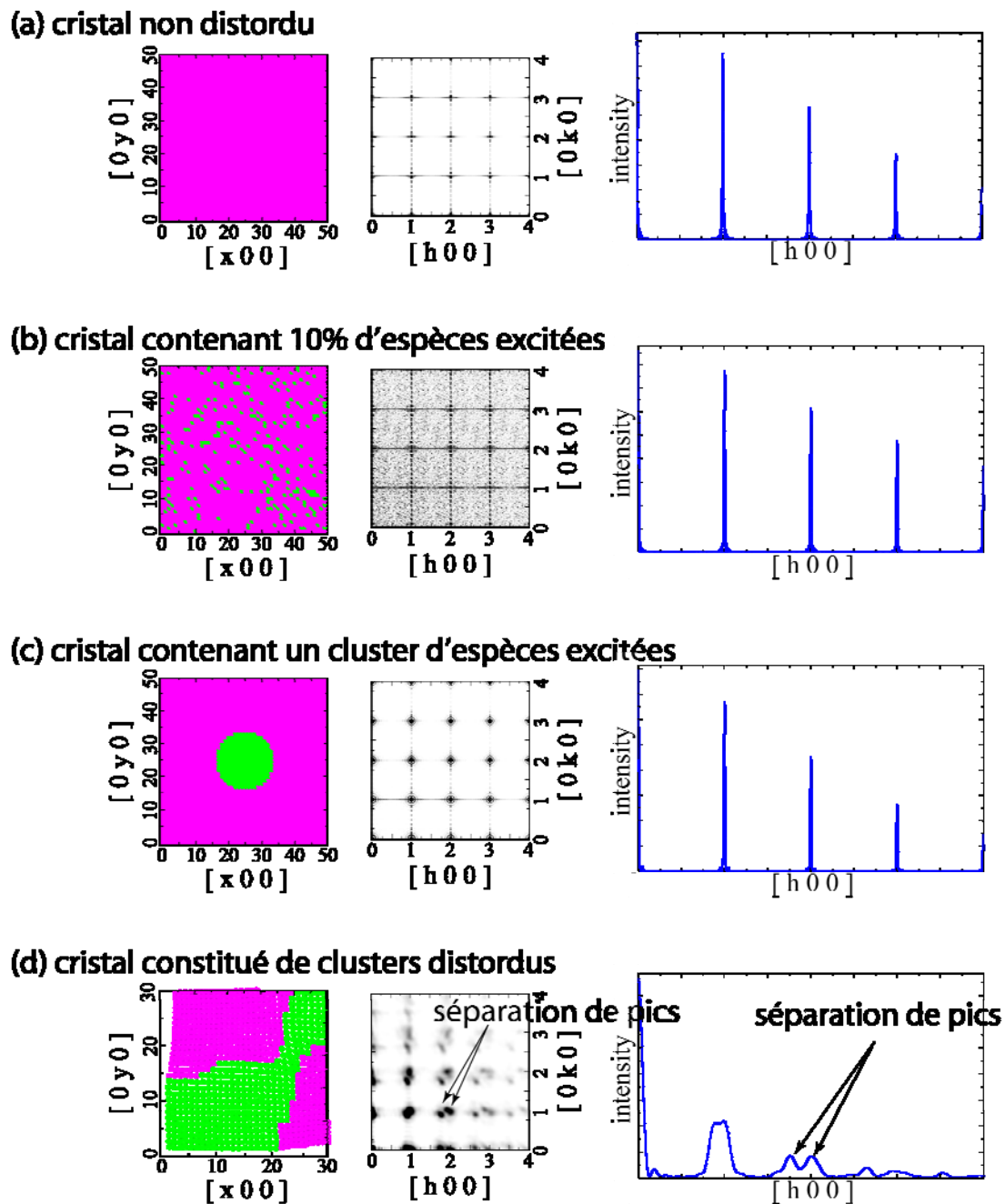


Figure 6. Diagrammes de diffraction calculés pour certains cas modèles sur un cristal initial régulier de 50×50 mailles (seulement 30×30 pour le cas d). Pour chaque cas : (à gauche) représentation du cristal 2D. Les points roses correspondent aux espèces dans l'état fondamental, et en vert les espèces dans l'état excité. (au milieu) cliché de diffraction dans le plan $(hk0)$ calculé par transformée de Fourier directe de la configuration du cristal. (à droite) intensité le long de la direction $[h00]$. (cas a) un cristal régulier dans l'état fondamental. (cas b) un cristal avec 10% d'espèces excitées distribuées aléatoirement. (cas c) un cristal contenant 10% d'espèces excitées formant un cluster. (cas d) un cristal contenant un domaine excité accompagné de relaxations structurales.

Les atomes et molécules au sein d'un cristal sont par ailleurs soumis à des modes de vibration qui modifient fortement le diagramme de diffraction. Différentes situations sont illustrées dans la figure 7.

- Des modulations collectives de la structure cristalline induisent des caractéristiques systématiques. L'activation d'un phonon acoustique cohérent génère une oscillation collective et concertée des atomes autour de leur position d'équilibre, ce qui se manifeste par l'apparition de pics satellites (appelés sidebands) très proches des pics de Bragg (cas e).

- L'activation de multiples phonons thermiques (cas f) induit une décohérence dans le phénomène de diffraction (perte de relation de cohérence temporelle et spatiale), ce qui se traduit par une atténuation de l'intensité des pics de Bragg, caractérisé par le facteur de Debye-Waller (B).

- Des déplacements statiques incohérents (cas g) produisent les mêmes effets que dans le cas (f), c'est-à-dire une atténuation des intensités diffractées. Les cas (f) et (g) sont parfaitement indiscernables à partir d'une seule expérience de diffraction conduite à une seule température. Ils peuvent cependant être différenciés par une expérience à température variable.

- Une modulation périodique de la structure (cas h), correspondant par exemple à une distorsion de type Peierls, induit une dimérisation de la structure, et donc corrélativement un doublement d'un paramètre de maille ($\vec{a}_{exc.} = 2 \times \vec{a}_{fond.}$). Ce doublement correspond à l'apparition de réflexions de surstructure dans l'espace réciproque. Les intensités des réflexions de surstructure contiennent l'information sur les amplitudes des déplacements atomiques ($\vec{r}_{j0}^{exc.} = \vec{r}_{j0}^{fond.}$) sous l'effet de la dimérisation.

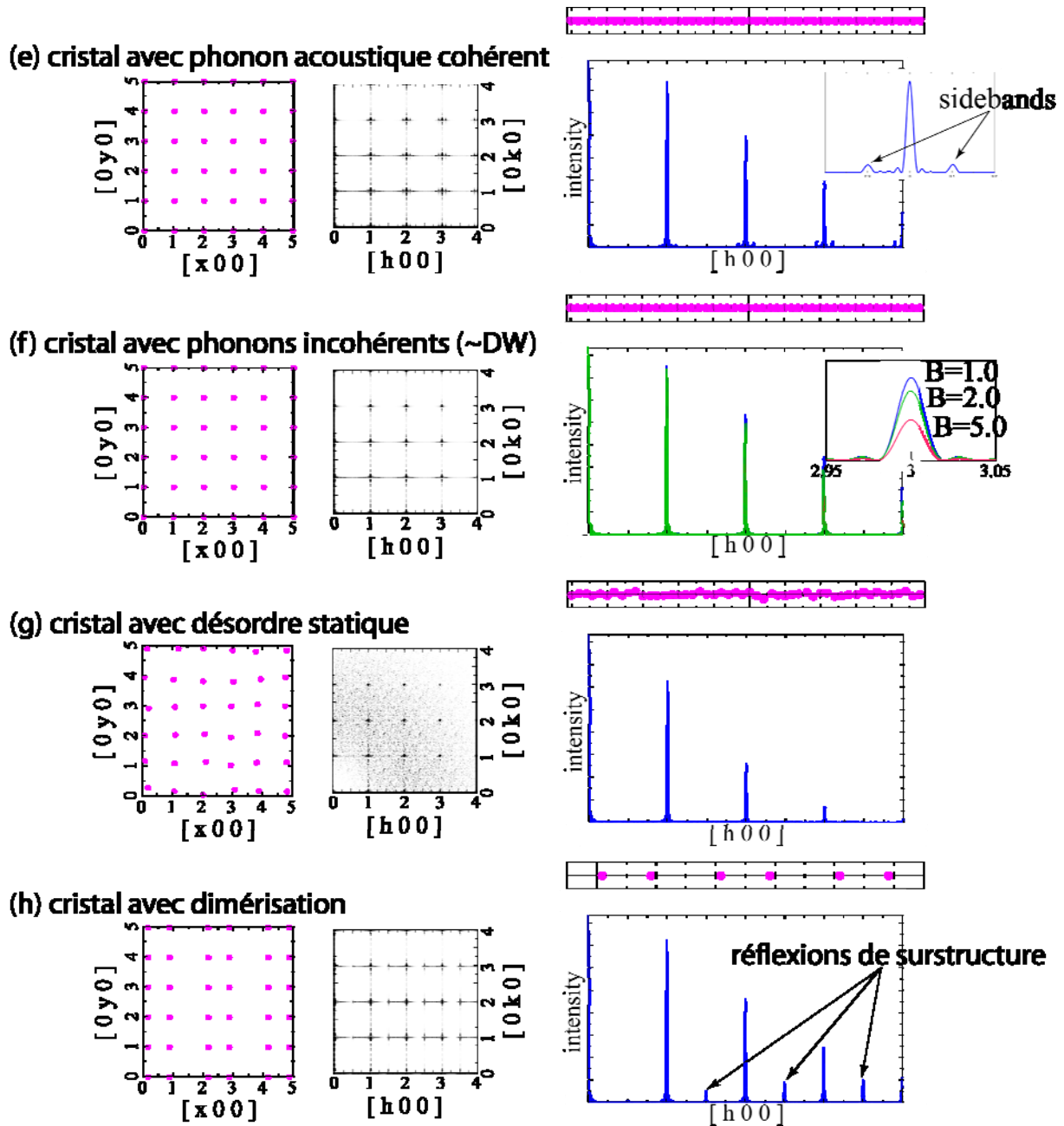


Figure 7. Diagrammes de diffraction pour des modèles présentant des distorsions cohérentes et incohérentes du cristal de taille 50×50 mailles. Pour chaque cas : (à gauche) zoom 6×6 du cristal 2D. (au milieu) cliché de diffraction dans le plan $(hk0)$ calculé par transformé de Fourier directe de la configuration du cristal. (à droite) intensité le long de la direction $[h00]$. (cas e) cristal dont les espèces sont déplacées par un phonon acoustique cohérent se propageant dans la direction x . (f) cristal dont les espèces sont déplacées par des phonons incohérents, dont l'effet peut se décrire par un facteur de Debye-Waller (B). Trois valeurs différentes de B ont été utilisées pour la comparaison. (cas g) cristal avec un désordre statique. (cas h) cristal présentant une dimérisation dans la direction x .

Dans le contexte de la diffraction dépendant du temps sous une perturbation externe, chacun de ces modèles peut aisément être détecté sur le diagramme de diffraction, et donc fournir dans un premier temps des informations qualitatives sur les processus liés à l'application de la contrainte. Un suivi quantitatif de l'évolution temporelle de la distribution des intensités dans l'ensemble de l'espace réciproque peut fournir des informations précises sur la cinétique des processus physiques étudiés.

I.2. Photocristallographie à l'état stationnaire ou photo-stationnaire

Les changements structuraux et les mécanismes induits par la lumière dans les solides moléculaires peuvent être analysés à partir de l'évolution temporelle de la densité électronique $\rho(\vec{r}, t)$. Le but d'une expérience de photocristallographie est de mesurer avec précision les variations en fonction du temps des intensités diffractées $I(\vec{H}, t)$ et d'en déduire les variations des modules de facteurs de structure $|F(\vec{H}, t)|$ en fonction du temps. Considérons que la structure de l'état fondamental a été déterminée au préalable. Si nous supposons que les structures évoluent peu sous irradiation lumineuse, les phases $\varphi(\vec{H}, t) \approx \varphi(\vec{H}, t = 0)$ des facteurs de structure sont approximées par les phases de l'état fondamental. De cette manière, la densité électronique peut être calculée à chaque instant t si l'ensemble des intensités diffracté est mesuré expérimentalement. Il s'agit finalement d'établir un modèle structurale à partir de la densité électronique $\rho(\vec{r}, t)$.

Nous considérons dans la suite de ce chapitre des phénomènes non coopératifs, c'est-à-dire n'impliquant pas de corrélations entre une molécule photo-active et ses voisins directs dans le solide, se rapprochant donc du cas illustré sur la figure 6b.

L'expérience consiste à exciter l'échantillon cristallin avec une source lumineuse (LED ou laser) et à réaliser ensuite une expérience de diffraction des rayons X sur l'échantillon. Deux situations illustrées sur la figure 8 peuvent être rencontrées en fonction de la durée de vie de l'état excité.

- Si l'état excité (état relaxé ou métastable) est de très longue durée de vie, c'est-à-dire supérieure à la durée de l'expérience de diffraction.

A saturation, l'excitation lumineuse peuple une fraction $p_{exc.}(t)$ de molécules dans l'état excité (et donc $p_{fond.}(t) = 1 - p_{exc.}(t)$ restant à l'état fondamental). Après une excitation de durée suffisante, l'excitation est interrompue, et l'expérience de diffraction est conduite. Dans ce cas, les intensités diffractées sont données par l'équation 8.

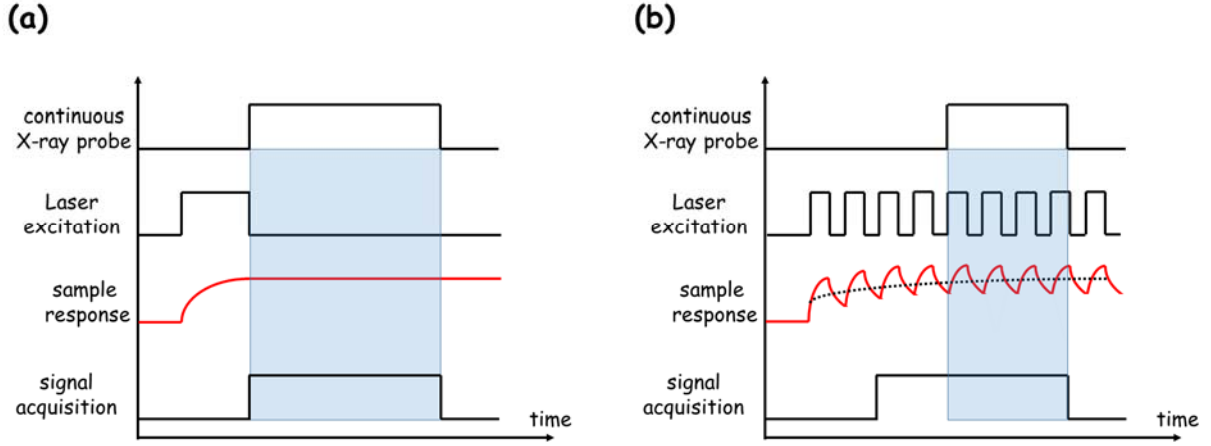


Figure 8. Représentation schématique d'une expérience de photocrystallographie lorsque (a) la durée de vie de l'état excité est infinie, (b) la durée de vie de l'état excité est courte.

▪ Si la durée de vie de l'état excité est faible, il y a compétition entre le processus de photoexcitation (état fondamental \rightarrow état excité), possiblement un processus de relaxation photo-induit (état excité \rightarrow état fondamental), et un processus concomitant de relaxation (état excité \rightarrow état fondamental). La cinétique de population de l'état excité $p_{exc.}(t)$ dépend des rendements quantiques de transition $\Phi_{fond.\rightarrow exc.}$ et $\Phi_{exc.\rightarrow fond.}$ ainsi que du taux de relaxation thermique spontané $k_{exc.\rightarrow fond.}$:

$$-\frac{dp_{exc.}(t)}{dt} = \Phi_{exc.\rightarrow fond.} I_{exc.}^{abs}(\lambda_{irr}, p_{exc.}(t)) - \Phi_{fond.\rightarrow exc.} I_{fond.}^{abs}(\lambda_{irr}, p_{fond.}(t)) + k_{exc.\rightarrow fond.} \times p_{exc.}(t) \quad (10)$$

avec

$$-\frac{dp_{exc.}(t)}{dt} = \frac{dp_{fond.}(t)}{dt} \text{ à l'état photostationnaire} \quad (11)$$

L'intensité de lumière absorbée par les espèces à l'état fondamental et à l'état excité dans le cristal à la longueur d'onde d'excitation λ_{irr} dépend à un instant t de la composition du cristal.

L'équation (10) donne l'évolution temporelle de la population de l'état excité ; la population obtenue à $t \rightarrow \infty$ est appelée état photo-stationnaire.

Dans le cas le plus général, l'équation différentielle (10) n'admet pas de solution analytique puisque les quantités $I_{fond.}^{abs}$ et $I_{exc.}^{abs}$ varient en fonction du temps, et donc de l'avancement de la photo-commutation dans le cristal.

En négligeant la relaxation photo-induite, les courbes de population sont illustrées dans la figure 9 pour différentes valeurs des taux de transformation.

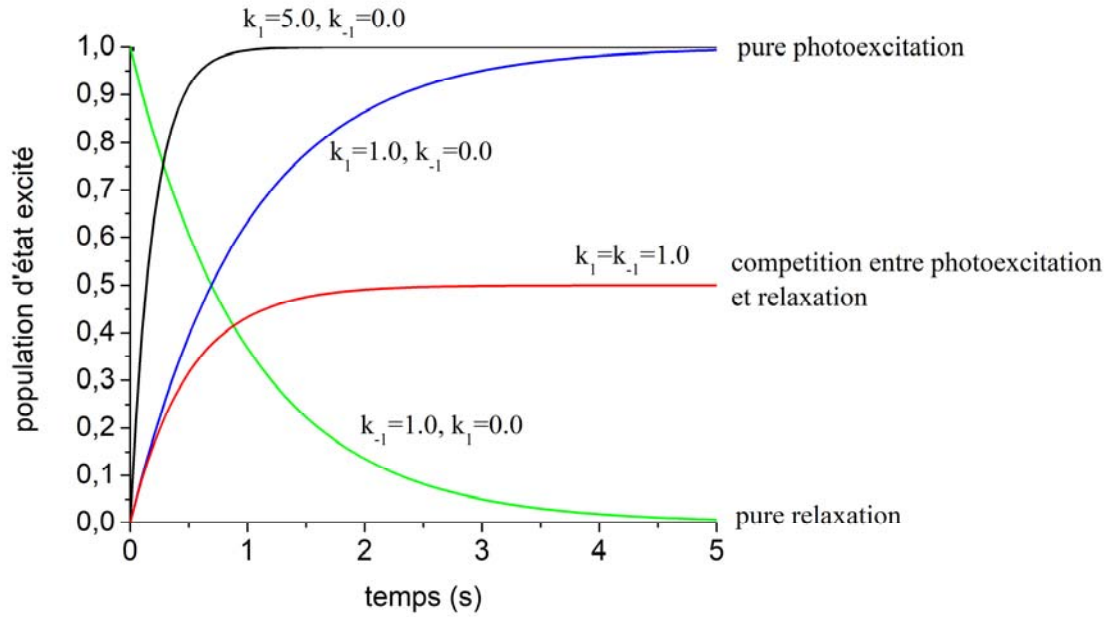


Figure 9. Evolution de la population d'état excité $p_{exc.}(t)$ en fonction des conditions initiales ($p_{exc.}(0) = 0$ ou $p_{exc.}(0) = 1$) et des taux de photoexcitation et de relaxation thermique notés k_1 et k_{-1} pour simplifier.

L'expérience de photocristallographie consiste dans ce cas à maintenir l'excitation durant la mesure de diffraction afin de mesurer l'état photostationnaire ; la population $p_{exc.}(t)$ de l'état excité dans le cristal évolue comme schématisé sur la figure 8b.

La capacité de l'expérience de photocristallographie à étudier les réorganisations structurales dépend du contraste existant dans les intensités diffractées entre l'état fondamental et l'état excité $\Delta I_{hkl} = I_{hkl}^{exc.} - I_{hkl}^{fond.}$. Ce contraste peut être schématisé par un diagramme d'Argand (figure 10), qui représente les facteurs de structure $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\varphi_{hkl})$ dans le plan complexe.

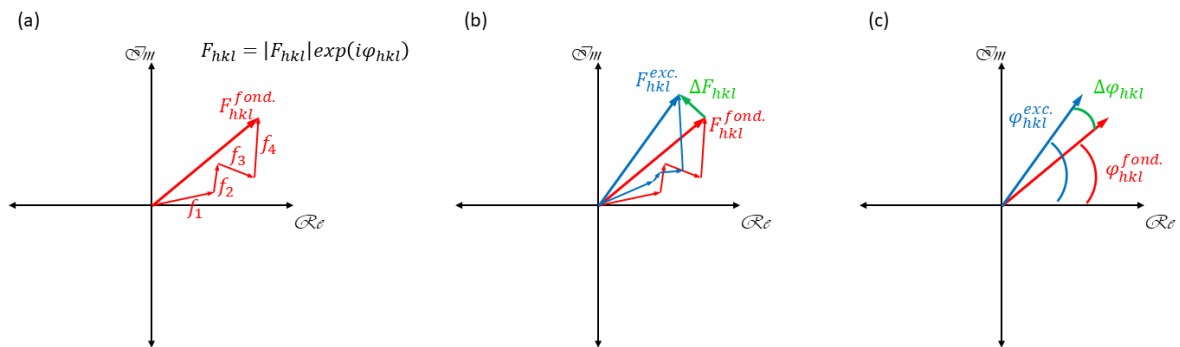


Figure 10. Diagramme d'Argand illustrant (a) la construction du facteur de structure $F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^n f_j e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_{j0}}$ comme la somme de n contributions atomiques, (b) la variation de module de facteur de structure et (c) la variation de phase du facteur de structure.

Une première information qualitative sur les réorganisations structurales sous excitation est obtenue en traçant des cartes de Fourier, appelée cartes de photo-différence qui correspondent à la transformée de Fourier de la différence entre facteur de structure de l'état excité, et facteur de structure de l'état fondamental. Nous faisons l'approximation que les phases des facteurs de structure de l'état excité sont peu différentes des phases des facteurs de structure de l'état fondamental, et utilisons donc les phases déduites du modèle structural affiné pour l'état fondamental. Cette approximation est d'autant plus valide dans le cas d'un cristal centrosymétrique :

$$\Delta\rho(\vec{r}, t) = \rho_{excit.}(\vec{r}, t) - \rho_{fond.}(\vec{r}, t = 0)$$

$$\Delta\rho(\vec{r}, t) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} [|F_{exc.}^{obs}(\vec{H})| - |F_{fond.}^{obs}(\vec{H})|] e^{i\varphi_{fond.}^{calc.}} e^{-2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad (14)$$

Ces cartes de photo-différences permettent de construire le modèle structural initial.

La détermination du modèle structural à partir de la quantité $\Delta\rho(\vec{r}, t)$ est extrêmement délicate à conduire. A l'état photostationnaire, le cristal correspond à la situation de la figure 6b, c'est-à-dire une distribution aléatoire de p molécules dans l'état excité et $(1-p)$ dans l'état fondamental. Cela s'apparente donc à déterminer la structure cristalline d'un cristal désordonné, et peut se conduire en utilisant les logiciels d'affinement de structure usuels. Lorsque la population de l'état excité évolue en fonction du temps $p(t)$, des approches numériques basées sur les décompositions en valeur singulière (SVD) ont été développées.⁴⁸⁻⁵¹

Dans le cadre de la thèse de Vincent Legrand, nous avons quantitativement estimé l'influence des conditions expérimentales de mesure et des méthodes d'affinement sur la précision des paramètres structuraux obtenus.⁵²

J'ai utilisé cette méthodologie pour étudier de nombreux processus photo-induits dans des solides moléculaires photo-commutables, composés à transition de spin, complexes polymétalliques photomagnétiques, complexes nitrosyl photo-isomérisables.

I.3. Mécanismes de photoisomérisation de complexes ruthenium dinitrosyls

Encadrement : Nicolas Casaretto (M1 en 2012, M2 en 2013, thèse en 2017), Asma Hasil (thèse en 2022)

Publications liées à cette thématique : ⁵³⁻⁵⁹

La conception de complexes moléculaires photocommutables est un domaine extrêmement actif en photochimie^{60,61} avec pour objectif de les intégrer dans des dispositifs photoniques ou photomécaniques^{62,63} ou pour des applications biomédicales.⁶⁴ Les complexes nitrosyl de métaux de transition $ML_5(NO)$, dont la photoisomérisation réversible du ligand NO induit des changements photoréfractifs et photochromiques, sont dans ce cadre extrêmement prometteurs.⁶⁵⁻⁶⁸ Ces briques peuvent également être utilisés pour la construction de matériaux multifonctionnels plus complexes afin d'exploiter la photocommutation pour contrôler optiquement d'autres propriétés physiques à l'échelle moléculaire ; de tels photo-switchs magnétiques ont par exemples été démontrés.⁶⁹⁻⁷¹

Les mécanismes de photocommutation, révélés par des études spectroscopiques⁷²⁻⁷⁷ associées à des calculs ab-initio⁷⁸⁻⁸⁵, ne sont que partiellement compris. En particulier les chemins réactionnels ultra-rapides sur l'hypersurface d'énergie potentielle des états excités sont totalement inconnus. Dans le cadre de la thèse de Nicolas Casaretto que j'ai co-encadrée, nous nous sommes intéressés à des complexes di-nitrosyl $RuL_3(NO)_2$ offrant la possibilité d'une double photo-commutation des deux ligands nitrosyl, possiblement intriquée. Le challenge est alors de parvenir à maîtriser sélectivement par la lumière la photocommutation des deux ligands nitrosyl.

I.3.1 Propriétés photophysiques des complexes mono-nitrosyl

Dans un complexe $ML_5(NO)$, le groupe NO est un ligand ambidante redox actif qui peut adopter trois modes de coordination, suivant qu'il est lié au métal central via l'atome d'azote (η^1 -NO), l'atome d'oxygène (η^1 -ON, configuration isonitrosyl), ou via les atomes d'azote et d'oxygène (η^2 -NO, configuration « side-bonded »). L'isomérisation de ligand, c'est-à-dire le processus suivant lequel un complexe passe d'un de mode de liaison à l'autre peut être induite par la température ou la lumière, on parle dans ce dernier cas de photo-isomérisation. Le composé nitroprussiate de sodium $Na_2[Fe(CN)_5(NO)].2H_2O$ est le prototype de la famille $ML_5(NO)$.

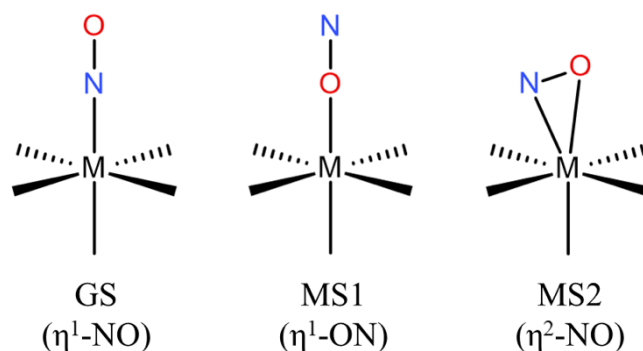


Figure 11. Configurations structurales des isomères de liaisons d'entités ML_5NO

La première mise en évidence de la photo-isomérisation de l'ion $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$ date de 1977, quand U. Hauser et collaborateur ont réalisé des mesures de spectroscopie Mössbauer sur un monocristal de $Na_2[Fe(CN)_5(NO)].2H_2O$ sous irradiation laser permanente.⁸⁶ Les résultats ont été interprétés comme le peuplement à basse température par la lumière de deux nouveaux états moléculaires métastables notés MS1 et MS2, dont les modèles structuraux ont été proposés par P. Coppens, à partir d'études photocristallographiques aux rayons X.^{87,88} Les modifications structurales observées sont interprétées comme une rotation du ligand nitrosyl de 90° dans l'état MS2 pour former la configuration η^2 -NO notée « side-bonded », et une rotation de 180° dans l'état MS1 pour former la configuration η^1 -ON notée isonitrosyl. Cette réorganisation structurale s'accompagne de modifications importantes des modes de vibration d'élongation de la liaison nitrosyl $\nu(NO)$, signature d'une réorganisation de la densité électronique et donc de la force de la liaison N-O, qui peut être utilisé comme un marqueur de la photoisomérisation en spectroscopie infrarouge ou Raman dans la gamme $1600-1900\text{ cm}^{-1}$.

Les mécanismes photo-physiques pour les complexes mono-nitrosyl du fer et du ruthenium ont été déterminés par une combinaison de mesures spectroscopiques ultra-rapides et de calculs ab-initio. Le schéma général est illustré dans la figure 12. Le processus consiste en une transition électronique MLCT des orbitales 3,4d du métal vers les orbitales antiliantes vacantes $\pi^*(NO)$, soit par un transfert direct $3,4d \rightarrow \pi^*(NO)$, soit indirect via des niveaux excités du métal de

plus haute énergie puis relaxation ultra-rapide vers les orbitales $\pi^*(NO)$. La nature antiliante des orbitales $\pi^*(NO)$ permet la mise en rotation du ligand NO. Pour les complexes de ruthenium, les calculs théoriques indiquent l'implication d'états triplets 3MLCT de géométrie Ru-N-O coudée par croisement inter-système (facilité par couplage spin-orbite dans les complexes Ru) et relaxations internes. Finalement, suivant un second croisement inter-système, le complexe se piège dans l'état métastable MS2. Une seconde photo-excitation à la même longueur d'onde permet de manière similaire de peupler l'état métastable MS1. Les processus de conversion internes sont ici ultra-rapides, et interviennent en moins de 200-300 fs, alors que les relaxations vibrationnelles se déroulent en 10 ps.^{72,74} Le peuplement de l'état MS1 s'opère donc par une double excitation à une seule longueur d'onde, via l'état MS2 qui peut être considéré comme un intermédiaire réactionnel. La stabilité thermique de chaque photo-isomère dépend de la barrière énergétique qui le sépare des autres états sur l'hypersurface d'énergie potentielle.

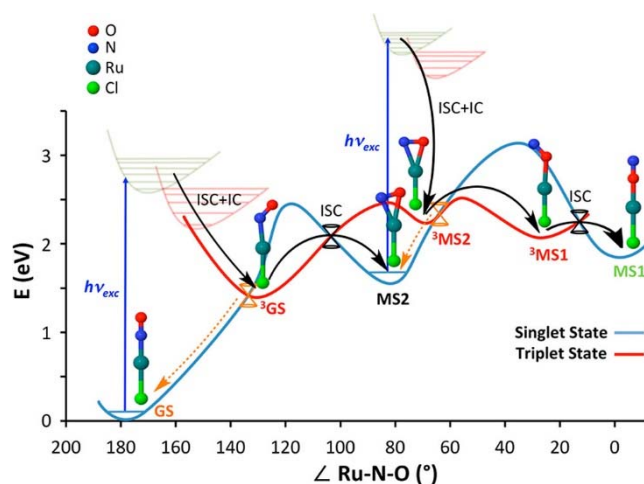


Figure 12. Profil d'énergie potentielle de l'état fondamental singulet (en bleu) et de l'état excité triplet (en rouge) le long de la coordonnée réactionnelle caractérisant l'isomérisation du ligand NO (angle Ru-N-O) calculé par DFT pour un complexe $[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$.^{78,79}

Les mécanismes de photocommutation et de relaxation semblent ainsi extrêmement complexes à déterminer, les surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités étant elles-mêmes très complexes et très structurées. Une parfaite compréhension passe inévitablement par l'utilisation d'une combinaison de techniques expérimentales complémentaires (DRX, spectroscopies optiques, spectroscopies vibrationnelles), nourrissant des calculs ab-initio. D'un point de vue personnel, je considère qu'il est absolument indispensable de réussir à déterminer les structures moléculaires des différents états impliqués pour comprendre les mécanismes, et servir de point de départ aux calculs. Différentes techniques expérimentales sous excitation in-situ ont été développées puis utilisées dans ce but : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, ou très récemment spectroscopie RMN⁴⁷ et spectroscopie d'absorption des rayons X.⁸⁹⁻⁹¹ Ma contribution consiste à exploiter conjointement la photocristallographie et la spectroscopie infrarouge sous excitation.

I.3.2. Photocommutation de complexes ruthenium dinitrosyl pentacoordinés

La situation rencontrée pour les complexes mononitrosyl peut s'avérer beaucoup plus intéressante, mais également beaucoup plus complexe pour les composés présentant deux ligands photoisomérisables. On peut en effet dans ce cas espérer soit une possible intrication, soit une parfaite sélectivité, entre les deux processus de photocommutation individuels. Des complexes contenant à la fois un ligand nitrosyl et un ligand nitrate, ou deux ligand nitrate, ont par exemple fait l'objet d'études récentes, démontrant la possibilité d'une combinaison de photoisomérisation sur les deux ligands.⁹²⁻⁹⁶ Dans ce contexte, Klein et collaborateurs ont mis en évidence en 2010 une photoisomérisation dans un complexe tétraédrique dinitrosyl de fer : $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$.⁹⁷ Ces résultats ont motivé la synthèse et l'étude d'une nouvelle famille de complexes dinitrosyl de ruthénium pentacoordinés de formule générale $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PR}_3)_2\text{X}]\text{-BF}_4$ (Munich, équipe du professeur Klüfers).⁹⁸ Dans le cadre de la thèse de Nicolas Casaretto, que j'ai co-encadrée avec Dominik Schaniel, nous nous sommes attachés à l'étude structurale de trois représentants de cette famille par une combinaison de photocristallographie et de spectroscopie infrarouge sous illumination *in-situ* avec comme objectif principal de comprendre les mécanismes mis en jeu.⁵³⁻⁵⁶ Etant donné la très grande stabilité à très basse température des états métastables des complexes dinitrosyl étudiés, nous avons adopté pour toutes les études photocristallographiques un protocole de mesure correspondant à la situation de la figure 8a.

Les composés pentacoordinés $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PR}_3)_2\text{X}]\text{-BF}_4$ adoptent deux configurations structurales différentes : bipyramide trigonal (TBPY-5) ou pyramide à base carrée (vOC-5) en fonction de la nature des deux ligands phosphane PR_3 . Dans la configuration TBPY-5, les deux ligands nitrosyl montrent une géométrie linéaire ($\text{Ru-N-O} \sim 170^\circ$), l'orbitale moléculaire HOMO est localisée principalement sur le métal central et distribuée de manière identique sur les deux groupements nitrosyl, ce qui entraîne une situation quasi dégénérée dans laquelle les deux nitrosyls sont fortement intriqués. En revanche, dans la géométrie vOC-5, le ligand situé dans le plan de base de la pyramide adopte une configuration linéaire (charge formelle NO^+) tandis que le ligand à l'apex de la pyramide présente une géométrie coudée (charge formelle NO^-) et l'atome de ruthénium formellement $\text{Ru}(\text{d}^6)$. Nous avons sélectionné trois complexes représentatifs des deux configurations structurales (vOC-5 et TBPY-5) (figure 13).

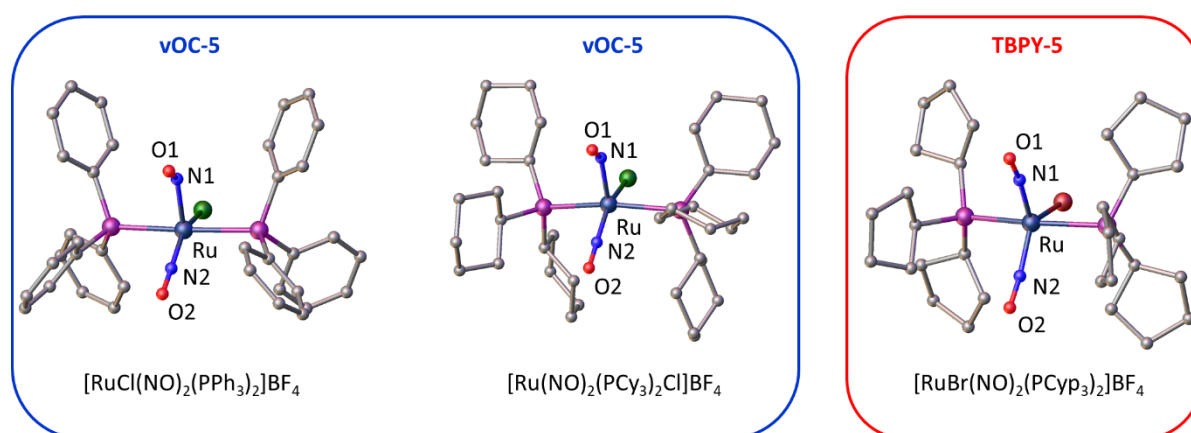


Figure 13. Structure moléculaire et conformation de l'état fondamental des complexes $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ et $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]\text{BF}_4$.

Le composé $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ présente une configuration structurale de type vOC-5 caractérisée par un ligand nitrosyl linéaire ($d_{\text{N}_2\text{-O}_2}=1.161(2)\text{\AA}$, $179.53(16)^\circ$) et un ligand nitrosyl coudé ($d_{\text{N}_1\text{-O}_1}=1.159(2)\text{\AA}$, $136.71(14)^\circ$).^{53,56} Le spectre d'absorption infrarouge montre deux bandes principales caractéristiques des modes d'élongation symétrique et antisymétrique couplés des liaisons nitrosyl dans l'état fondamental (figure 14). Pour une telle configuration vOC-5, le mode de vibration couplé symétrique est dominé par la contribution du ligand linéaire, alors que le mode de vibration antisymétrique est dominé par la contribution du ligand coudé. Après photo-excitation à 405 nm, nous avons mis en évidence la présence de trois états métastables photoinduits distincts que l'on nomme PLI-1, PLI-2 et PLI-3 (PLI=« Photoinduced Linkage Isomer »). Un suivi du spectre infrarouge lors de la remontée en température permet de déterminer la stabilité relative des 3 états. Pour ce composé, l'état PLI-1 relaxe vers l'état fondamental vers 88K, et l'état PLI-3 relaxe vers l'état fondamental vers 100K ; aucun transfert de PLI-1 ou PLI-3 vers PLI-2 n'est observé. La spectroscopie infrarouge donne donc des renseignements sur la géométrie de l'hypersurface d'énergie potentielle.

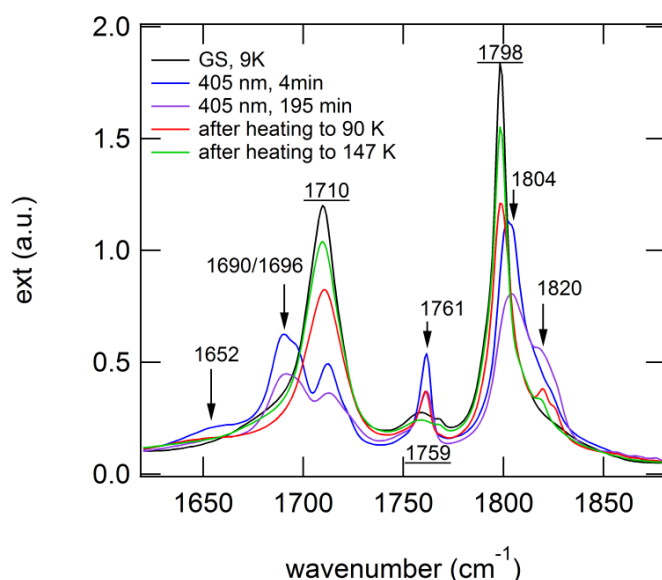


Figure 14. Spectre infrarouge (gamme $1620 - 1880 \text{ cm}^{-1}$) de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ à 9 K, et après chauffage à 90 K et 147 K. Les flèches indiquent les nouvelles bandes sous illumination à 405 nm.

Etant donné ces résultats en spectroscopie infrarouge sous illumination, le composé $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ offre la possibilité de déterminer la structure cristalline de deux des trois états métastables. Une étude photocristallographique a été entreprise sur des monocristaux en réalisant une mesure de diffraction des rayons X tout d'abord dans l'état fondamental puis après illumination à 405 nm à 10K. Dans ces conditions, un état photostationnaire contenant une majorité de molécules dans l'état fondamental et dans l'état PLI-1 est attendue.

Une première indication de la nature de l'état PLI-1 est obtenue par une analyse de la carte de photo-différence calculée à partir de la relation (14) (figure 15).

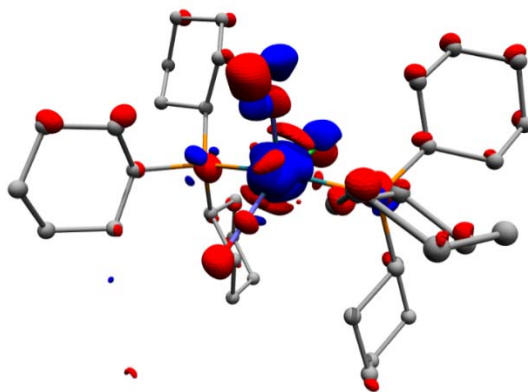


Figure 15. Carte 3D de photo-différence avec une isosurface de $\pm 2.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (rouge, négatif; bleu, positif) à 10 K après illumination à 405 nm.

La densité électronique de photo-différence indique que l'état PLI-1 correspond à une forte réorganisation structurale du ligand nitrosyl coudé, alors que le ligand nitrosyl linéaire semble peu affecté. La structure cristalline correspondante a été déterminée par affinement structural en considérant une superposition des 2 espèces (état fondamental et état PLI-1) statistiquement distribuées dans le cristal (ceci correspond à la situation dans la figure 6b). Cet état PLI-1 est donc associé à une photoisomérisation sélective du ligand nitrosyl coudé, en conformité des résultats par spectroscopie infrarouge. La structure de l'état PLI-2 a été déterminée en reproduisant la même expérience de diffraction à 100K, en forçant les relaxations PLI-1 \rightarrow GS et PLI-3 \rightarrow GS, ne laissant que l'état PLI-2 peuplé dans le cristal. Cette structure correspond à une configuration isonitrosyl du ligand coudé. Le troisième état PLI correspond vraisemblablement à une photo-isomérisation du ligand linéaire. Un résumé est donné dans la figure 17a.

Une étude similaire a été effectuée sur le composé $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ qui présente également une configuration $\nu\text{OC-5}$. La spectroscopie infrarouge indique le peuplement à 10K à 405 nm de trois états pli : PLI-1, PLI-2, PLI-3. Seule la structure de l'état PLI-1 a pu être déterminée par photocristallographie. Elle correspond à une géométrie coudée du ligand nitrosyl coudé comme pour le composé $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ (figure 17b).⁵⁴

Une étude similaire a été entreprise sur le composé $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]\text{BF}_4$ qui adopte une configuration TBPY-5 avec deux ligands nitrosyl linéaires.⁵⁵ La spectroscopie infrarouge sous excitation en fonction de la température a permis de détecter un seul état métastable PLI-1. Cette transformation est optiquement réversible par une illumination à 660 nm. Une étude par photocristallographie a révélé la structure correspondante de l'état photoinduit. La configuration structurale de l'état PLI-1 peut être décrite comme une configuration coudée d'un des deux ligands nitrosyl en direction de l'atome de brome (figure 17c), c'est-à-dire similaire à l'état PLI-1 du composé $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$.

Nous avons poursuivi ces études lors de la thèse d'Asma Hasil, encadrée par Dominik Schaniel, en nous concentrant sur le composé dinitrosyl $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ dans lequel le métal central est tétra-coordiné où les deux ligands nitrosyl adoptent une géométrie linéaire $\eta^1\text{-NO}$ à l'état fondamental. Par photocristallographie, nous avons montré que l'excitation à 590 nm génère un état métastable caractérisé par une configuration coudée des deux ligands nitrosyl (figure 17d). Il s'agit donc du premier exemple de complexe dinitrosyl pour lequel une double photoisomérisation apparaît simultanément sur les deux ligands nitrosyl. Cette conclusion a été

confirmée par spectroscopie infrarouge qui montre une population directe de cet état métastable à partir de l'état fondamental par excitation lumineuse à 590 nm, sans présence détectée d'un autre état métastable ou d'un état intermédiaire. Par ailleurs, les constantes de temps d'apparition de l'état métastable et de disparition de l'état fondamental sont identiques.

Nous avons finalement considéré le complexe $[\text{Rh}(\text{NO})(\text{NO}_2)_2(\text{Bu}^t_2\text{PH})_2]$ contenant cette fois-ci trois ligands potentiellement isomérisables, deux nitro et un nitrosyl de configuration coudée dans l'état fondamental. La situation est donc plus compliquée pour ce complexe ; de nombreux états métastables photo-isomères de liaison peuvent être attendus, compliquant énormément la surface d'énergie potentielle. Le ligand nitro NO_2^- offre effectivement plusieurs configurations de liaison comme illustré sur la figure 16. Certaines de ces géométries ont déjà été caractérisées par photocristallographie de complexes de Nickel⁹⁹ ou Ruthenium.⁹⁴

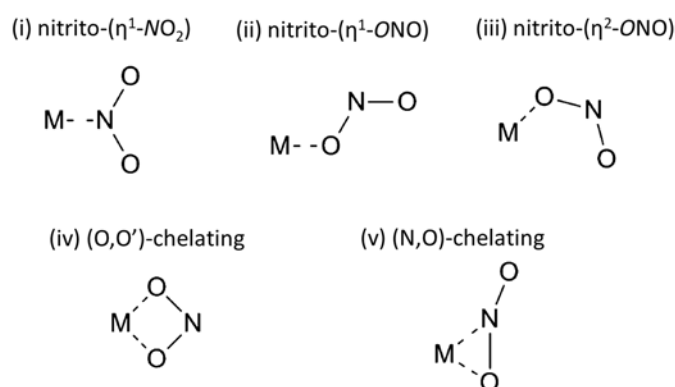


Figure 16. Cinq configurations possibles d'isomères de liaison pour le ligand NO_2^- .

Pour ce complexe, nous avons déterminé deux structures métastables correspondant l'une (PLI-1) à une géométrie isonitrosyl coudée du ligand nitrosyl par excitation à 635 nm sans modifications majeurs de la géométrie des ligands nitro, alors qu'une excitation dans le bleu à 445 nm peuple un état métastable avec une coordination nitrito chelate O-N-O du ligand nitro (PLI-2). Nous avons donc mis en évidence une sélectivité dans la photocommutation de ce complexe à deux longueurs d'onde d'excitation différentes. La signature spectrale d'un troisième état PLI-3 est détectée en spectroscopie infrarouge (figure 17e).

Des études DFT ont été réalisées par P. Klufers (Univ. Munich) à partir des structures déterminées expérimentalement pour les différents états PLI. Pour les complexes de géométrie vOC-5, un minimum local en énergie correspond bien aux structures expérimentales de l'état PLI-1 et PLI-2, avec des paramètres structuraux et fréquences de vibration cohérents avec les résultats expérimentaux. Les calculs DFT valident également le modèle structural pour la conformation TBPY-5, caractérisée par la photo-isomérisation d'un seul nitrosyl en configuration finale coudée. L'état métastable PLI-1 doublement coudé du composé $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ a également été reproduit par calculs DFT comme étant la configuration de plus basse énergie au-dessus de l'état fondamental. L'état transitoire détecté dans les calculs préserve la symétrie moléculaire dans les orbitales moléculaires frontières et génère une barrière énergétique stabilisant l'état métastable double isomère.

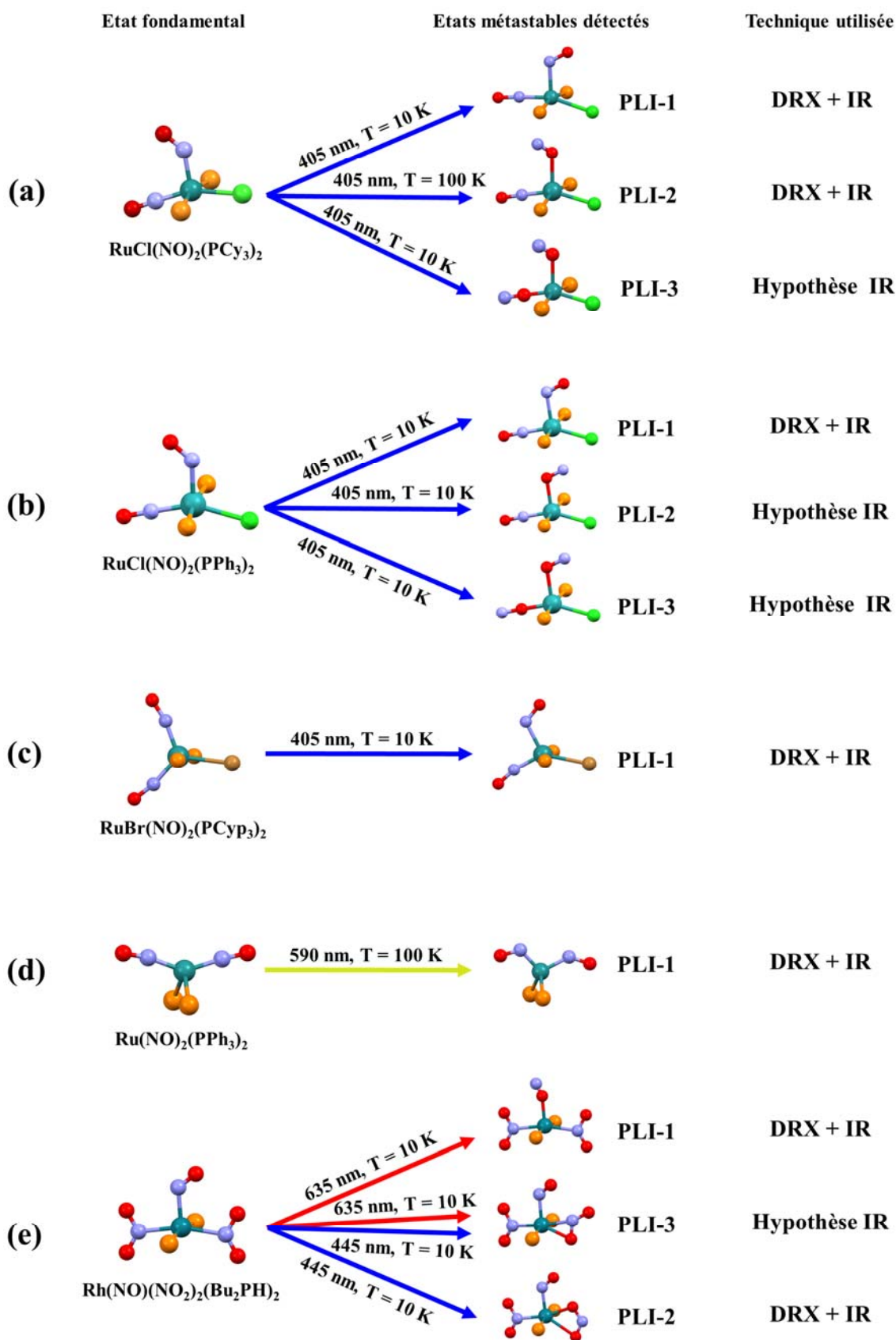


Figure 17. Résumé des différents états métastables détectés pour des complexes $\text{Ru}(\text{NO})_2\text{L}_n$ ou $\text{Rh}(\text{NO})(\text{NO})_2\text{L}_2$. La couleur des flèches correspond aux longueurs d'onde d'excitation.

En conclusion, nous avons montré pour ces différents exemples la pertinence d'une approche combinée spectroscopie infrarouge sous illumination et photocristallographie pour révéler la nature et la structure des différents états métastables impliqués dans la photocommutation de complexes nitrosyl. Ces études ne révèlent en revanche aucune information sur les chemins réactionnels ultra-rapide. Des expériences en spectroscopie optique ou infrarouge résolue en temps devraient apporter ces réponses.

I.4. Photomagnétisme de complexes polycyanométallates : étude des mécanismes

Publications liées à cette thématique : ¹⁰⁰⁻¹⁰²

Ce travail repose sur une très longue collaboration avec le groupe de Valérie Marvaud (Institut Parisien de Chimie Moléculaire) et Corine Mathonière (Centre de Recherche Paul Pascal).

Dans le domaine du magnétisme moléculaire, les composés magnétiques polycyanométallates, construits par assemblage de briques moléculaires paramagnétiques connectées par des ligands cyano (CN^-) représentent certainement les systèmes les plus versatiles en terme de conception rationnelle et de multifonctionnalité.^{12,13} Les systèmes hexacyanométallates $\text{Y}_x\text{A}_y^{\text{II}}[\text{B}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_n\text{H}_2\text{O}$ (A,B=métaux de transition ; Y=cation alcalin) forment une classe complète de composés analogues du Bleu de Prusse dont la structure cristalline à connectivité tridimensionnelle étendue favorise les interactions magnétiques 3D et une possible mise en ordre magnétique. Certains membres de cette famille présentent des propriétés photomagnétiques liées à un mécanisme de transfert de charge photo-induit entre deux métaux redox photo-actifs (MMCT, « Metal to Metal Charge Transfer »).^{103,104} Le premier effet photomagnétique a été rapporté par Hashimoto et collaborateurs en 1996 pour l'analogue $\text{K}_{0.4}\text{Co}_{1.3}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.¹⁶ L'état fondamental est constitué de paires diamagnétiques $\text{Co}^{\text{III}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}$ qui se transforment en paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ après excitation.

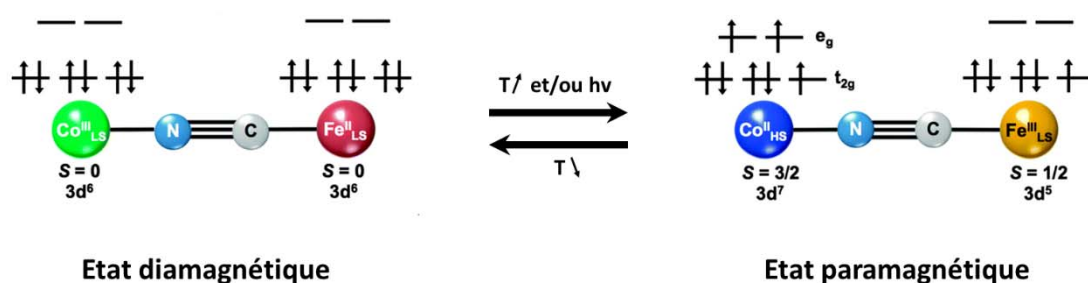


Figure 18. Mécanisme d'interconversion entre configuration électronique diamagnétique et paramagnétique due à un processus de transfert électronique MMCT thermiquement induit ou photo-induit.¹⁰⁵

Ces travaux ont ouvert la voie au développement de composés aux comportements magnétiques et photomagnétiques variés, dont les mécanismes ont été étudiés en détail par une combinaison de techniques photomagnétiques, spectroscopie infra-rouges, spectroscopie d'absorption X.^{12,106-110}

Les complexes octacyanomolybdates (et octacyanotungstates) peuvent être considérés comme des dérivés moléculaires des analogues du Bleu de Prusse.^{13,111,112} Ils sont constitués d'un cœur photo-actif $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ sur lequel un ou plusieurs fragments métalliques sont connectés pour former des entités moléculaires discrètes ou des polymères de coordination 1D, 2D, ou 3D. Des propriétés photomagnétiques ont été rapportées dans la littérature comme résultant d'un transfert d'électron photo-induit couplé à des interactions de superéchange entre le métal central (W ou Mo) et les métaux de transition périphériques.^{20,113} Par exemple, le complexe

polymétallique $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_2(\text{CN}-\text{Cu}^{\text{II}})_6]$ est paramagnétique à l'état fondamental : l'ion Mo^{IV} ($4d^2$, $S=0$) est diamagnétique, et les six cuivres (Cu^{II} , $3d^9$, $S=1/2$) localisés en périphérie sont magnétiquement indépendants.²⁰ Une excitation lumineuse induit un transfert de charge $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_2(\text{CN}-\text{Cu}^{\text{II}})_6] \rightarrow [\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_2(\text{CN}-\text{Cu}^{\text{II}})_5(\text{CN}-\text{Cu}^{\text{I}})]$ permettant un couplage ferromagnétique $\text{Mo}^{\text{V}}(S=1/2)-\text{CN}-\text{Cu}^{\text{I}}(S=1/2)$; l'état métastable photo-induit correspond à une molécule à haut spin ($S=3$).

En collaboration avec Valérie Marvaud, nous avons entrepris une étude systématique du mécanisme photomagnétique dans une série de molécules octacyanométallates : $[\text{Mo}(\text{CN})_8\text{Zn}_2\{\text{tren}\}_2]$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\{\text{tren}\}_2]$, et $[\text{W}(\text{CN})_8\text{Zn}_2\{\text{tren}\}_2]$.

Des mesures couplées photomagnétisme et photocristallographiques que nous avons réalisées ont démontré pour le composé $[\text{Mo}(\text{CN})_8\text{Zn}_2\{\text{tren}\}_2]$ pour la première fois un mécanisme de transition de spin centré sur le Mo central : $[\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{LS}}\text{Zn}_2] \rightarrow [\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{HS}}\text{Zn}_2]$ sans modifications structurales significatives. Le cristal présente un effet photochromique très intense lié au changement d'état de spin.

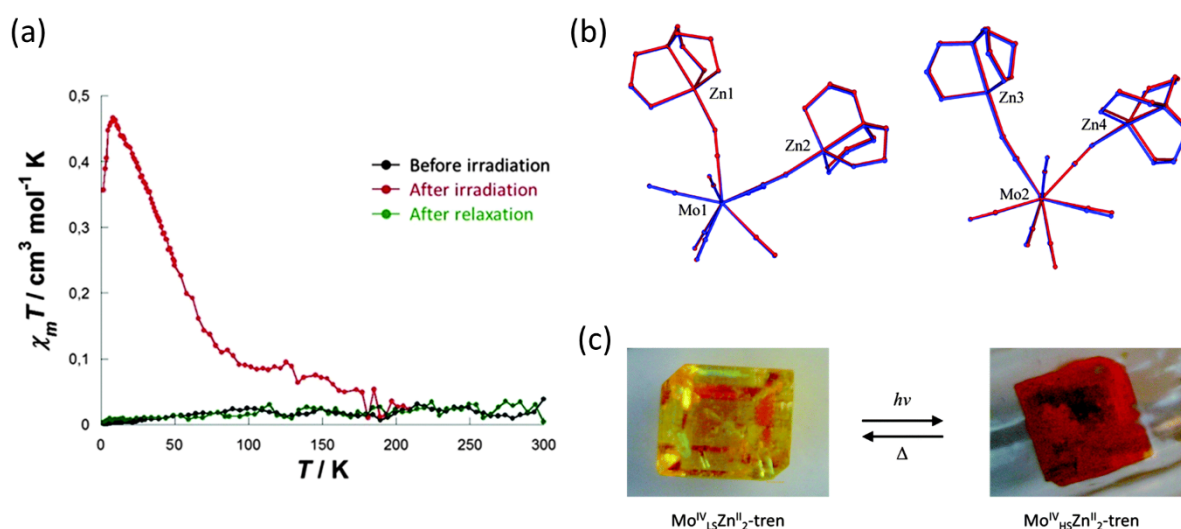


Figure 19. Photomagnétisme du composé $[\text{Mo}(\text{CN})_8\text{Zn}_2\{\text{tren}\}_2]$ associé à une transition de spin centrée sur le molybdène.¹⁰⁰

La substitution partielle d'ions Cu^{II} dans le composé précédent sur le site Zn induit un changement de comportement pour le composé $[\text{Mo}(\text{CN})_8(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\{\text{tren}\}_2]$. Ce composé est photomagnétique sous l'effet de deux mécanismes concomitants : une transition de spin de l'ion Mo^{IV} , et un transfert de charge $\text{Mo}(\text{IV})\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Mo}(\text{V})\text{Cu}(\text{I})$. Nous avons précisément caractérisé les réorganisations structurales dans l'état photo-induit par photocristallographie à très basse température.

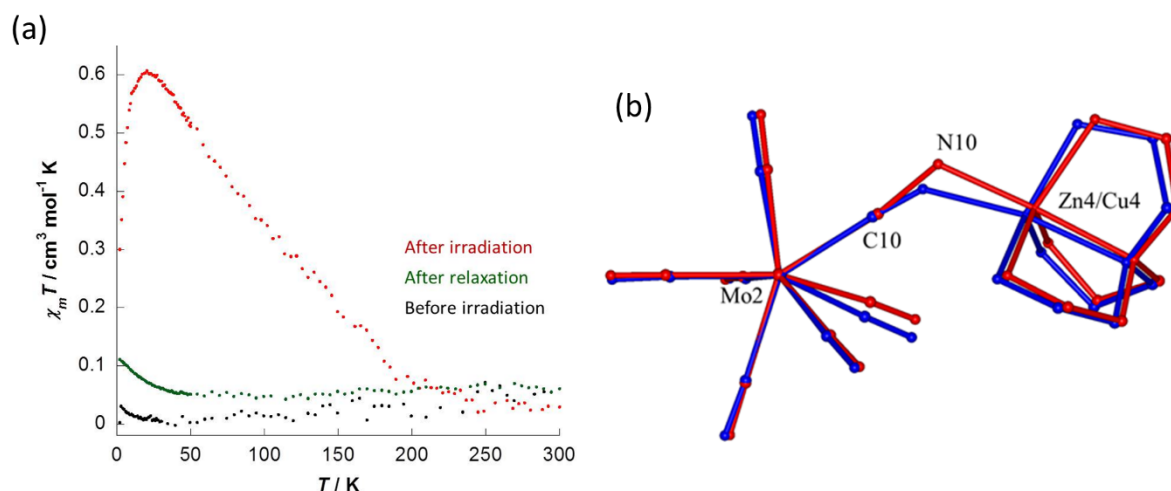


Figure 20. (a) Photomagnétisme du composé $[\text{Mo}(\text{CN})_8(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\{\text{tren}\}_2]$ et (b) réorganisation structurale photo-induite déterminée par photocristallographie.¹⁰¹

En étudiant les composés $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{W}(\text{CN})_8\text{Zn}_2\{\text{tren}\}_2]$, nous avons démontré un troisième mécanisme associé à une spectaculaire rupture réversible de ligand cyano, comme illustré sur la figure 21, induisant la formation d'entités moléculaires triplet $[\text{Mo}^{\text{IV}}-(\text{CN})_7]^{3-}$ dotées d'une anisotropie magnétique.¹⁰²

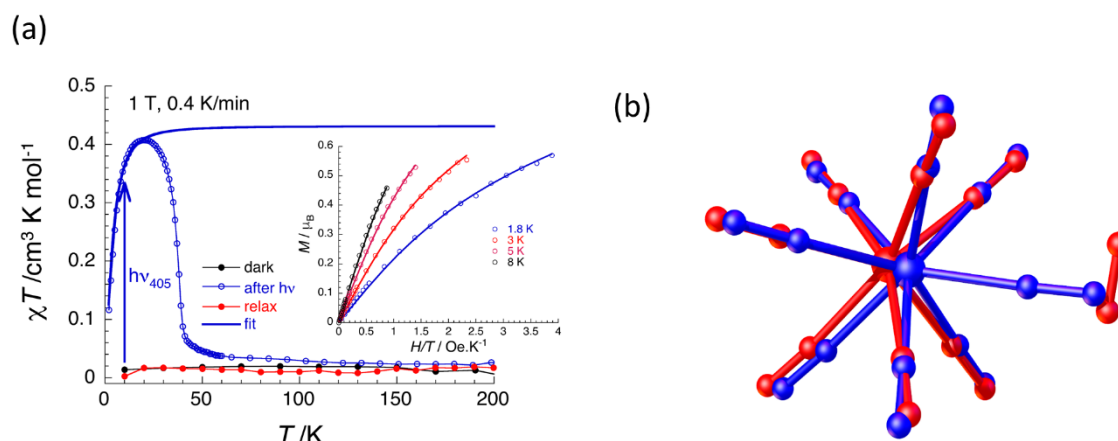


Figure 21. (a) photomagnétisme du composé $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et (b) réorganisation structurale photo-induite déterminée par photocristallographie.¹⁰²

En conclusion, nos études photocristallographiques, couplées à des mesures photomagnétiques et par spectroscopie RPE (réalisées par V. Marvaud), et couplées à des calculs DFT ont démontré trois mécanismes à l'origine des propriétés photomagnétiques de tels complexes polycyanométallates. Les mécanismes de transfert d'électron et de transition de spin peuvent parfois opérer de manière concomitante. Le mécanisme de transition de spin de l'ion Mo^{IV} a depuis été démontré dans d'autres composés octacyanométallates similaires.^{112,114-117} Ces travaux ouvrent la voie à une meilleure compréhension des différents mécanismes photomagnétiques dans les complexes octacyanométallates et doit permettre la conception et l'élaboration de composés avec des performances photomagnétiques améliorées : meilleure efficacité photoinduite, température de relaxation proche de la température ambiante.

I.5. Détermination de la densité électronique d'états métastables photo-induits

Encadrement : Vincent Legrand (thèse en 2005)

Publications liées à cette thématique : ^{52,118,119}

Les exemples discutés dans les paragraphes précédents ont montré l'importance des études photocristallographiques pour élucider les mécanismes photo-induits, en suivant les réorganisations structurales induites à l'échelle moléculaire. Or, comme évoqué précédemment, la distribution de densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la quantité fondamentale qui décrit l'intégralité des propriétés du système. La détermination expérimentale et l'analyse de la densité électronique à l'état fondamental est une approche relativement mature qui permet d'étudier les liaisons chimiques dans les solides cristallins. Elle requiert des mesures de diffraction des rayons X à très haute résolution, extrêmement précises, et une modélisation appropriée allant au-delà de l'approximation de l'atome indépendant. Le modèle multipolaire de Hansen-Coppens¹²⁰ décrit la densité électronique atomique comme la somme d'une contribution sphérique fixe des électrons de cœur, une contribution sphérique des électrons de valence, et une contribution asphérique des électrons de valence, décomposée sur une base d'harmoniques sphériques atomiques :

$$\rho_{atomique}(\vec{r}) = \rho_{coeur}(r) + \rho_{valence}(r) + \delta\rho_{valence}(\vec{r}) \quad (15)$$

Ce modèle permet en quelque sorte une description de la structure cristalline qui va au-delà de la position des atomes ; de nombreuses propriétés peuvent être calculées à partir de la distribution de densité électronique, comme le potentiel électrostatique, ou les énergies d'interactions.

Dans le cadre de la thèse de Vincent Legrand, nous nous étions fixé comme objectif de déterminer les conditions expérimentales optimales pour déterminer la densité électronique d'états métastables photoinduits.⁵² Nous avons choisi comme système modèle le complexe à transition de spin $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. Nous avons réalisé des mesures de diffraction des rayons X à haute résolution à très basse température dans l'état fondamental bas spin (LS, $t_{2g}^6 e_g^0$), et modélisé la distribution de densité électronique expérimentale à l'aide du modèle de Hansen-Coppens. Nous avons ensuite excité le cristal à l'aide d'une source laser à 647 nm afin de peupler l'état métastable haut spin (HS, $t_{2g}^4 e_g^2$), puis réalisé une seconde expérience de diffraction à haute résolution dans l'état métastable. Les mesures ont été conduites à l'ESRF sur la ligne de lumière BM01A ($\lambda=0.7100(1)\text{\AA}$) à 15 K. Etant donné la relaxation HS→LS non négligeable de ce composé à cette température, nous avons adopté un protocole d'excitation continu sur l'échantillon durant l'intégralité de l'expérience de diffraction correspondant à la situation de la figure 8b. La figure suivante illustre la reconstruction de la densité électronique expérimentale, dont la qualité est très similaire à celle que l'on peut atteindre sur un système à l'équilibre à l'état fondamental. L'analyse quantitative complète a permis de déterminer les populations d'orbitales 3d de l'atome de fer central, et d'analyser l'ensemble des liaisons chimiques.

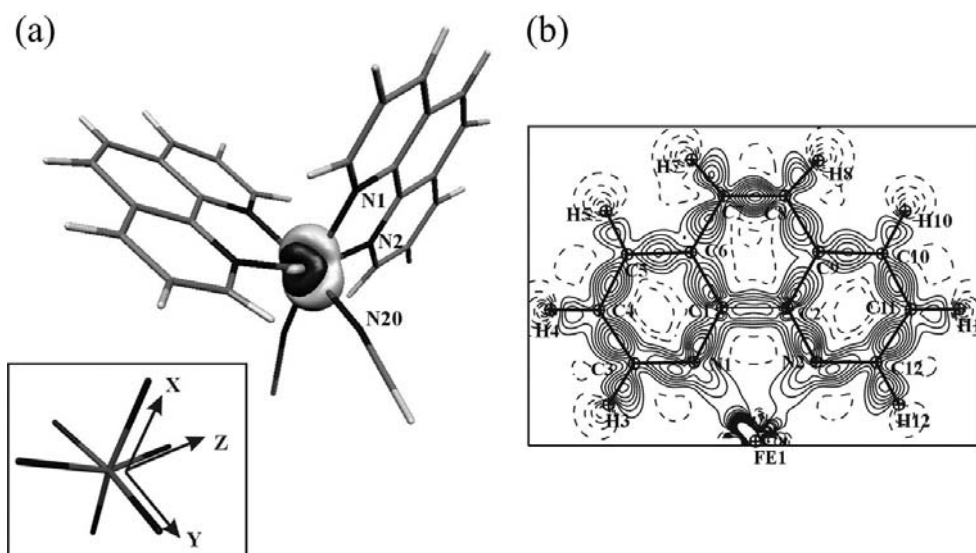


Figure 22. (a) Densité électronique de déformation 3D centrée sur l'atome de fer central. (b) densité électronique de déformation dans le plan du ligand phenanthroline (contours $0.1\text{e}\text{\AA}^{-3}$).¹¹⁸

Nous avons ainsi déterminé pour la première fois la densité électronique à haute résolution d'un état excité photo-induit, ce qui représente une preuve de principe, et pose les bases de cette approche. Suivant la même démarche, nous avons déterminé la distribution de densité électronique du complexe à transition de spin $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans l'état métastable trempé thermiquement.¹¹⁹

I.6. Conclusions et enjeux

La connaissance des changements structuraux et de leur dynamique revêt une importance fondamentale pour comprendre tout processus photo-induit. Il y a dans cet objectif un besoin à la fois instrumental, méthodologique et de modélisation. Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à des phénomènes pour lesquels l'évolution structurale s'opère à l'échelle purement locale au sein du réseau cristallin, les processus sont purement unimoléculaires, sans aucune coopérativité inter-moléculaire. En particulier, aucun changement de groupe d'espace n'est relevé, il n'y a pas de transition de phase structurale sous illumination, Les mécanismes de photocommutation suivent une cinétique du premier ordre, parfaitement linéaire en fonction de l'irradiance de la source d'excitation. Dans tous ces cas, nous avons pu suivre une approche illustrée par les figures 6b et 8. Nous avons par ailleurs montré qu'il était possible dans certaines conditions, d'aller au-delà une description purement structurale des états métastables, et de pousser jusqu'à une réelle détermination de la distribution de densité électronique photo-induite. Cette approche ouvre d'importantes perspectives, mais nécessite néanmoins des mesures de diffraction des rayons X ultra-précises, à très hautes résolutions que nous avons pu atteindre uniquement dans 2 cas bien précis et idéaux de complexes à transition de spin. Notons que Lauren Hatcher (Univ. De Bath) a récemment déterminé la distribution de densité électronique de deux complexes photo-isomérisables $[\text{Pd}(\text{Bu}_4\text{dien})(\text{NO}_2)]\text{BPh}_4\cdot\text{THF}$ et $[\text{Ni}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{NO}_2)_2]$ en utilisant une approche différente qui consiste à combiner des données de diffraction des rayons X à des calculs DFT de la densité électronique, et à réaliser un affinement récursif des positions atomiques tout en optimisant la densité électronique calculée par DFT.¹²¹ Cette approche, appelée affinement de Hirshfeld est tout à fait intéressante.

Chapitre II. TRANSITIONS DE SPIN
COOPERATIVES : MECANISME ET AUTO-
ORGANISATION PHOTO-INDUITE

Chapitre II. TRANSITIONS DE SPIN COOPERATIVES : MECANISME ET AUTO-ORGANISATION PHOTO-INDUITE

Les matériaux à transition de spin sont des systèmes à base moléculaire dont les différents degrés de liberté électroniques, magnétiques et structuraux sont fortement couplés. Plusieurs stimuli externes, tels que la température, la pression, la lumière ou un champ magnétique, permettent de contrôler l'état de spin à l'échelle moléculaire, et donc les propriétés physiques à l'échelle du matériau.¹²² D'objet de recherche fondamentale, le domaine a vu des avancées extrêmement intéressantes ces dernières années, avec un réel potentiel d'intégration de systèmes à conversion de spin dans des dispositifs²⁷ : électroniques,^{123,124} actuateurs,^{125,126} capteurs de température ou de pression, système barocalorique,^{127,128} ... Depuis mon entrée au CNRS, ma contribution au domaine a été de m'intéresser aux mécanismes de transition de spin dans les matériaux fortement coopératifs, donnant lieu à des phénomènes de frustration élastique, d'auto-organisation ou d'instabilités induites par la lumière.

II.1. Brève introduction au phénomène de transition de spin

II.1.1. Transition de spin thermique

Le phénomène de conversion de spin correspond à un changement de configuration électronique pour certains complexes de coordination d'ions métalliques soumis à une variation de température, pression, ou une irradiation lumineuse. Pour les complexes Fe(II) en environnement octaédrique [FeN₆], les configurations électroniques des deux états fondamentaux sont l'état diamagnétique bas spin $^1A_{1g}$ ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S=0$), et l'état paramagnétique haut spin $^5T_{2g}$ ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S=2$). Le changement d'état de spin s'accompagne d'une diminution HS-BS des distances de coordination Fe(II)-Ligand de l'ordre de 10%, d'une diminution de la distorsion trigonale du polyèdre [FeN₆], traduisant un couplage vibronique à l'échelle moléculaire. Cette situation est illustrée dans la figure 23.

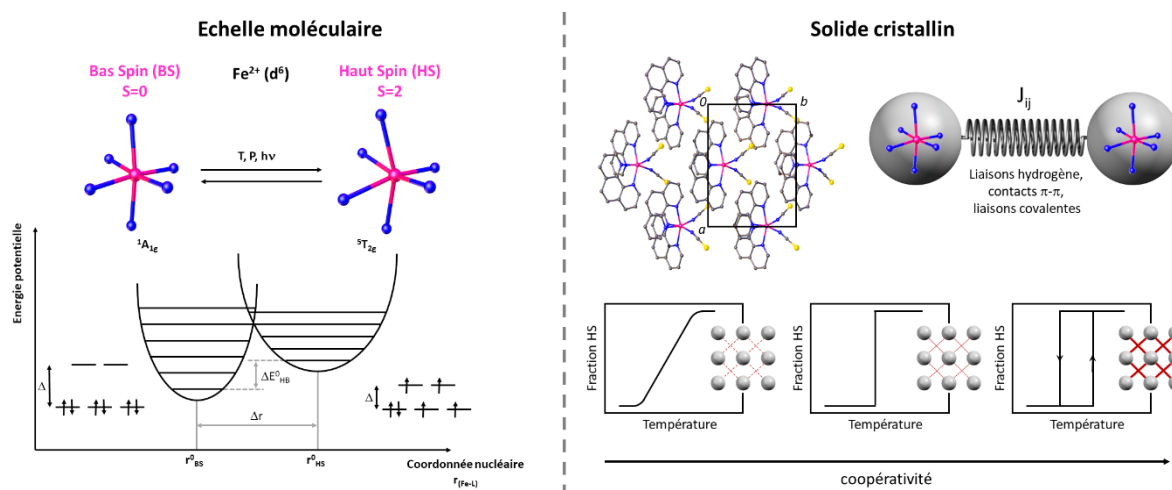


Figure 23. Schéma d'une conversion de spin à l'échelle moléculaire pour un complexe Fe(II) en environnement octaédrique, et transition de spin pour un solide cristallin, influence de la coopérativité sur les caractéristiques de la transition.

Bien que ce phénomène ait une origine purement moléculaire, différentes courbes de transition peuvent être caractérisées à l'état solide en fonction de l'interaction entre les molécules au sein du réseau cristallin ; cette interaction, est décrite comme la coopérativité du système. Pour de faibles coopérativités, la transition est graduelle et devient abrupte pour de fortes coopérativités, parfois associée à une hystérèse thermique (figure 23, droite). La présence d'une hystérèse confère une propriété de bistabilité au système, et donc un effet mémoire.^{129,130} La transition de spin thermique est associée à des modifications importantes de l'ensemble des propriétés physiques du système : magnétiques, optiques, structurales, électroniques. Différents modèles macroscopiques ou phénoménologiques microscopiques ont été proposés pour décrire le phénomène de transition de spin.¹³¹⁻¹³⁵

Etant donnée la nature élastique du solide cristallin, la synergie entre le changement HS-BS de volume moléculaire et les interactions intermoléculaires au sein du réseau cristallin jouent un rôle primordial dans l'intensité et la portée des interactions. Willenbacher et Spiering ont introduit un modèle élastique, dans lequel les molécules à transition de spin sont considérées comme des défauts dipolaires changeant de volume lors de la transition, conduisant au développement d'un champ de contrainte d'énergie élastique caractérisée par le tenseur de déformation $\tilde{\epsilon}$. Bien que le mécanisme de transition de spin à l'état solide puisse dans la grande majorité des cas être décrit à partir des deux paramètres d'ordre couplés que sont la fraction de spin (γ_{HS}) et le tenseur de déformation $\tilde{\epsilon}$, d'autres phénomènes peuvent entrer en ligne de compte, tels que des transitions ordre-désordre de contre-ions.

II.1.2. Dynamique photo-induite des complexes moléculaires à transition de spin

La conversion de spin peut être induite optiquement par irradiation lumineuse dans une bande d'absorption du complexe métallique. Le processus photophysique correspondant a été identifié à l'état solide par Decurtins et collaborateurs en 1984.¹³⁶

La dynamique ultrarapide de photo-excitation implique le peuplement initial de l'état de Franck-Condon (de type MLCT ou champ de ligand $^1T_{1g}$) suivi de deux croisements intersystèmes via des états triplets 3MLCT ou 3T_1 et différentes conversions internes, et peuplement de l'état quintuplet $^5T_{2g}$. Le processus complet se déroule en quelques centaines de femtoseconde, ce qui est extrêmement rapide étant donné le double changement de multiplicité de spin, fortement interdit par les règles de sélection. La rapidité et l'efficacité du processus repose sur un mécanisme de couplage vibronique impliquant un ou plusieurs modes de vibration de basse fréquence agissant sur les coordonnées réactionnelles principales : la distance de liaison métal-ligand et une déformation de l'octaèdre $[FeN_6]$. Les relaxations vibrationnelles dans le puit de potentiel de l'état singulet excité et de l'état quintuplet suivent une dynamique cohérente, associée à l'excitation des modes de vibration d'élongation Fe-N et de déformation N-Fe-N, mis en évidence par des oscillations caractéristiques des signaux correspondants.^{137,138}

Le processus optique inverse, appelé LIESST-inverse dans la littérature implique une transition $^5T_{2g} \rightarrow ^5E$, suivie d'un double croisement intersystème via un état triplet intermédiaire de type champ de ligand 3T_1 .¹³⁹

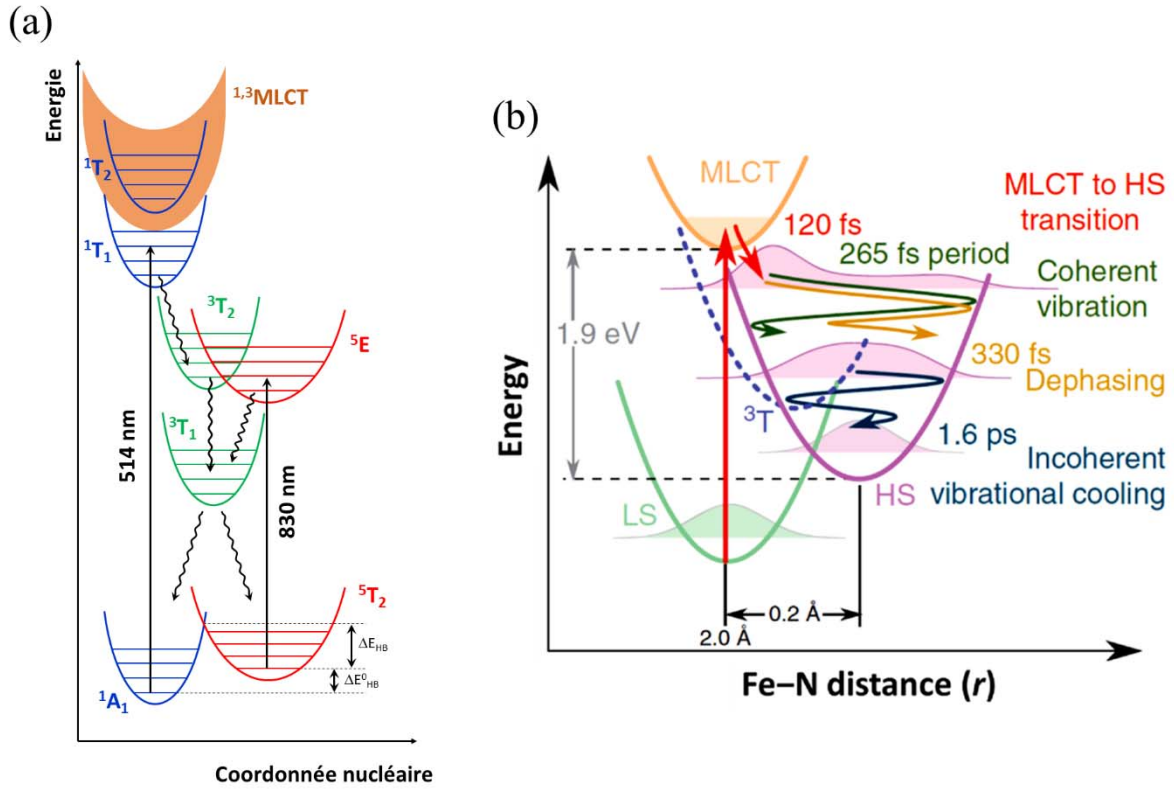


Figure 24. (a) Diagramme énergétique typique d'un complexe à transition de spin du Fe(II) en symétrie octaédrique O_h , (b) dynamique ultra-rapide du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en solution.¹⁴⁰

A l'état solide, l'environnement cristallin impacte fortement la dynamique de la photo-conversion BS-HS, et en particulier de la relaxation de l'état HS vers l'état BS.

En l'absence de coopérativité, la relaxation suit un comportement cinétique du premier ordre, caractéristique d'un processus d'Arrhenius thermiquement activé (Energie d'activation E_a) dont le taux de relaxation est donné par :

$$k_{HS \rightarrow BS}(T) = k_{T \rightarrow \infty} e^{-E_a/k_B T} \quad (18)$$

Pour les systèmes fortement coopératifs, les cinétiques de relaxation correspondantes suivent une dépendance sigmoïdale, caractéristique d'un comportement auto-accélééré.¹⁴¹ Dans le formalisme précédent, cela correspond à une énergie de barrière à la relaxation $E_a(\gamma_{HS})$ qui devient une fonction de la fraction HS γ_{HS} . Ainsi le taux de relaxation s'écrit :

$$k_{HS \rightarrow BS}(T, \gamma_{HS}) = k_{T \rightarrow \infty} e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \times e^{\alpha(T)(1-\gamma_{HS})} \quad (19)$$

où $\alpha(T)$ est appelé facteur d'auto-accélération, et correspond à une énergie d'activation supplémentaire liée à la coopérativité $\alpha(T) = E_a^*/k_B T$.

A très basse température dans le régime photo-induit, la photo-excitation par laser continu et la relaxation auto-accélérée entrent en compétition. Un équilibre photo-induit dynamique peut ainsi s'établir à l'origine d'une bistabilité qui se traduit par des hystérèses thermiques (LITH : Light Induced Thermal Hysteresis) et optiques (LIOH : Light Induced Optical Hysteresis), en

faisant varier la température à intensité lumineuse constante (LITH), et en faisant varier l'intensité lumineuse à température constante (LIOH).¹⁴²⁻¹⁴⁵

II.1.3. Dynamique spatio-temporelle de la transition de spin

A l'état solide, la dynamique décrite ci-dessus à l'échelle moléculaire est fortement dépendante des interactions élastiques au sein du cristal, et s'établit à toutes les échelles spatiales et temporelles (figure 25a). La dynamique complète à l'état solide a été étudiée en détail par l'équipe du professeur E. Collet par diffraction des rayons X et spectroscopie optique résolue en temps.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ A l'échelle femtoseconde, un pulse laser induit une transformation BS-HS locale d'une fraction des molécules du cristal (1). Ce processus est purement local et unimoléculaire (processus linéaire) et suit à l'état solide les mêmes mécanismes que décrit au paragraphe précédent. Les molécules ainsi transformées induisent des contraintes locales suite au changement de volume moléculaire (expansion BS-HS). En même temps, une partie de l'énergie absorbées par les molécules est dissipée au réseau cristallin sous la forme de chaleur, induisant une dilatation globale des mailles cristallines sous l'effet d'une accumulation de pression interne (2). Cette chaleur est dissipée par émission de phonons acoustiques dont la dynamique est dictée par la taille du cristal et la vitesse de propagation des phonons (vitesse du son dans le cristal). Cette expansion du réseau cristallin déclenche la conversion de spin en cascade d'autres molécules, dans une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de nanoseconde (2). L'équilibration thermique du système intervient finalement dans les échelles de la microseconde (3). Lors du processus ultra-rapide, certains modes de vibration de réseau (phonons) peuvent être spécifiquement activés.¹⁴⁹⁻¹⁵¹

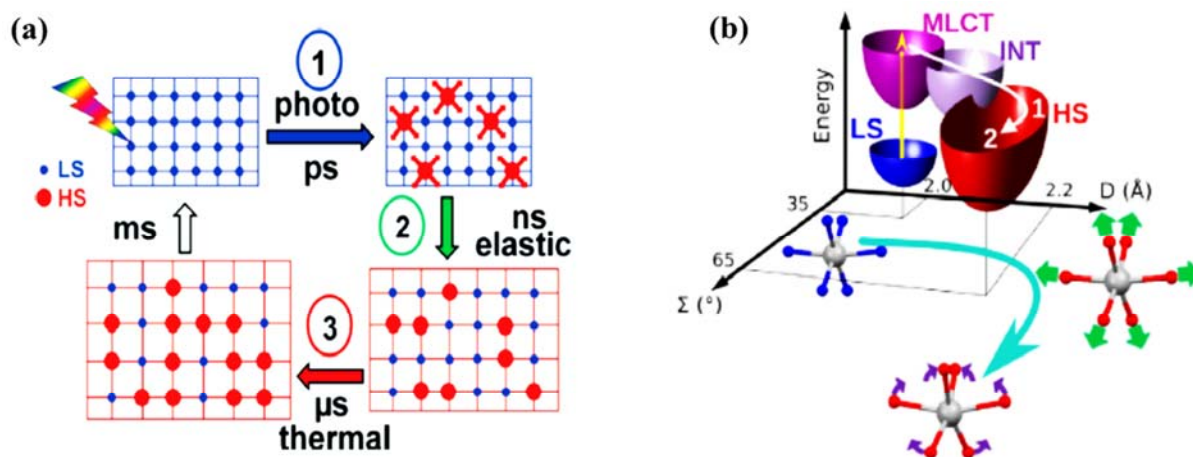


Figure 25. Dynamique structurale de la photo-excitation d'un solide cristallin à transition de spin.^{146,147,149}

II.2. Transition photo-induite non coopérative

Encadrement : Vincent Legrand (thèse en 2005), Dorothéa Mader (thèse en 2011)

Publications liées à cette thématique : 52,118,119,152–159

De nombreux composés à transition de spin présentent une photo-commutation à très basse température par effet LIESST. En collaboration avec Kamel Bouheddaen (GEMAC, Versailles), Smail Triki (CEMCA, Brest) et Guillaume Chastanet (ICMCB, Bordeaux), nous avons étudié différents systèmes présentant des propriétés variées, en utilisant une approche combinant mesures photomagnétiques, photocristallographiques et modélisation. J'illustre ici cette approche sur un exemple représentatif des systèmes à transition de spin photo-actifs et à faible coopérativité.

Le composé de formule $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})]$ présente une transition de spin graduelle de la température ambiante jusqu'à très basse température (figure 26a), signature d'une faible coopérativité.¹⁵³ La structure cristalline du matériau se décrit comme un empilement d'ions $\text{Fe}(\text{II})$ en environnement octaédrique $[\text{FeN}_6]$ connectés par des ligands cyanocarbanion (tcpd)²⁻ pour former des chaînes unidimensionnelles $\text{Fe}^{\text{II}}\text{tcpd}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{tcpd}^{\text{II}}\text{Fe}$ (figure 26b).

Nous avons spécifiquement analysé le comportement à très basse température sous excitation lumineuse. Les courbes de susceptibilité magnétiques sous excitation lumineuse montrent une transition $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ par excitation à 514 nm sous effet LIESST, ainsi qu'un cycle photo-induit sous irradiation permanente et en faisant varier la température (cycle LITH), signature d'un régime d'équilibre dynamique sous excitation : il y a compétition entre la photo-excitation et la relaxation thermiquement activée donnant lieu à une bistabilité photo-induite. Les réorganisations structurales déterminées par photocristallographie sont en parfait accord avec cette description, et montrent une transformation structurale photoinduite associée au changement d'état moléculaire $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$. Cette transformation s'établit sans changement de groupe d'espace.

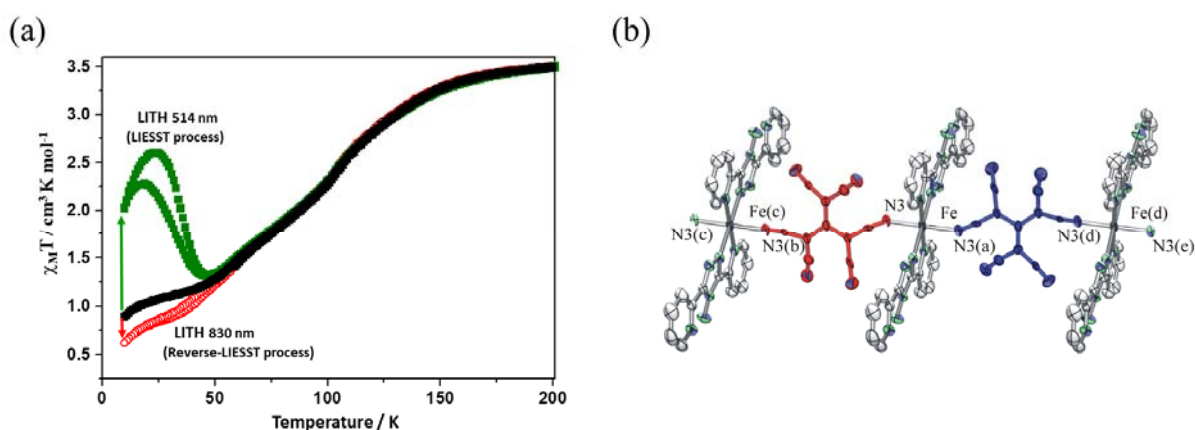


Figure 26. (a) Susceptibilité magnétique en fonction de la température et sous excitation lumineuse du composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})]$. (b) Structure en chaîne infinie.

L'enjeu de ces études est de comprendre les mécanismes mis en jeu par des relations structure-propriétés précises en couplant mesures de photocristallographie et de photomagnétisme en fonction de la température.

II.3. Multistabilité thermo- et photo-induite

Encadrement : Jimmy Schupp (stage L3, 2016), Thomas Pierron (stage L3, 2015)

Publications liées à cette thématique : 152,160-164

Alors que la majorité des transitions de spin se déroulent en une seule étape entre deux phases thermodynamiquement stables (HS et BS) de part et d'autre de la transition (figure 23 droite), de nombreux exemples plus complexes ont été rapportés dans la littérature faisant intervenir des transitions en plusieurs étapes, associées dans certains cas à des phases intermédiaires caractérisées par une mise en ordre de molécules HS et BS. Plusieurs situations peuvent être rencontrées comme illustré sur la figure 27.

Dans le type 1, la maille cristalline contient 2 molécules (A et B) à transition de spin symétriquement indépendantes, correspondant chacune à une température de transition différente $T_{1/2}^A \neq T_{1/2}^B$. Un couplage antiferroélastique entre les deux sites génère une transition en deux étapes.

Dans le type 2, la maille cristalline comporte une entité moléculaire discrète binucléaire pour laquelle les 2 sites sont reliés par symétrie (par exemple un centre d'inversion entre les 2 sites). Sur le plateau, les molécules comportent un site HS et un site BS, parfaitement désordonnés. Lors de la transition, il y a brisure de symétrie locale (perte du centre d'inversion intramoléculaire), mais la symétrie globale de la maille cristalline est préservée.

Le type 3 présente d'une brisure de symétrie cristallographique, résultant d'une compétition entre des interactions élastiques antagonistes à courte et longue portée. Sur le plateau intermédiaire, les molécules HS et BS s'auto-organisent spontanément sous la forme d'une sur-structure ordonnées, par exemple [HS-HS-BS] comme illustré dans a figure 27.

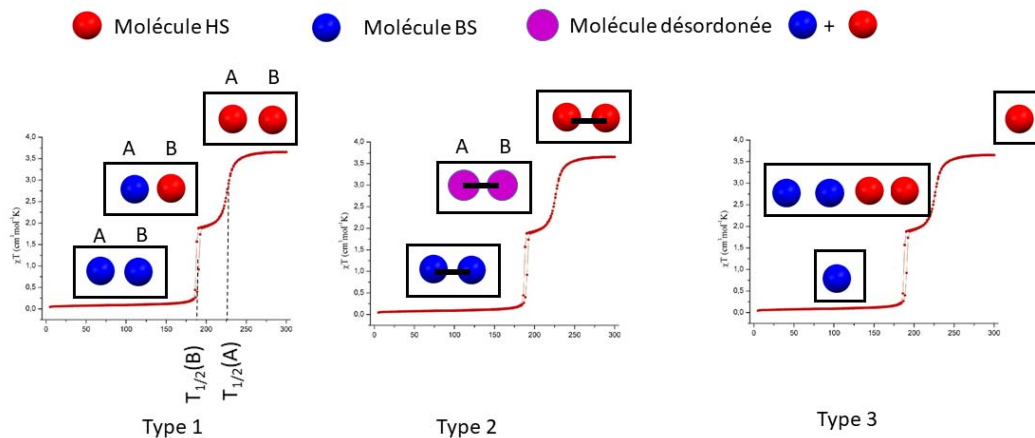


Figure 27. Représentation schématique des 3 cas possibles de transitions en plusieurs étapes.

Ces comportements ont été étudiés et décrits à l'aide de différents modèles. L'ingrédient de base pour décrire ces phénomènes est une compétition d'interactions, ou une frustration élastiques induite par le changement de volume moléculaire lié au changement d'état de spin BS-HS.

Paez-Espejo et collaborateurs ont développé un modèle électro-élastique en introduisant une frustration liée à la compétition entre interactions au premier et seconds voisins, tout en considérant le changement de volume moléculaire lié au changement d'état de spin.¹⁶⁵

Le comportement de ces systèmes dans le régime photo-induit est quant à lui beaucoup plus intéressant. En effet il ouvre la possibilité de générer des systèmes multistables dont les différents états y compris les états intermédiaires pourraient être pilotés par un stimulus extérieur. De nouveaux phénomènes d'instabilité photo-induites pourraient en effet résulter du couplage entre photo-excitation, relaxation auto-accéléérée, et frustration élastique. Nous nous sommes intéressés spécifiquement à ces comportements.

Ma contribution dans ce contexte consiste à étudier les conditions de telles multistabilités dans le régime photo-induit, c'est-à-dire dans quelles mesures il est possible de peupler sélectivement les différents niveaux magnétiques par la lumière, et quels sont les mécanismes associés.

II.3.1. Multistabilité photo-induite

Le composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ a été initialement étudié par Sylvestre Bonnet et collaborateur.^{166,167} Ce composé présente une transition de spin thermique en deux étapes, les transitions associées étant du premier ordre, et associées à des transitions de phase structurales avec brisure de symétrie, et présence d'hystérèses (figure 28). La première transition thermique est associée à une transition de phase structurale et brisure de symétrie correspondant à un triplement de la maille cristalline dans une direction ($a, b, 3c$). La structure cristalline de l'état intermédiaire II correspond à une transition de spin incomplète caractérisée par une mise en ordre commensurable des états de spin suivant [HS-BS-BS]. La deuxième transition est également associée à une brisure de symétrie du groupe $C2/c$ vers le groupe $C-1$. Durant cette transition de monoclinique à triclinique entre la phase II et la phase III, une macule se développe dans le cristal, associée à la formation de parois de macule. Cette transition résulte d'interactions ferroélastique dans le cristal.

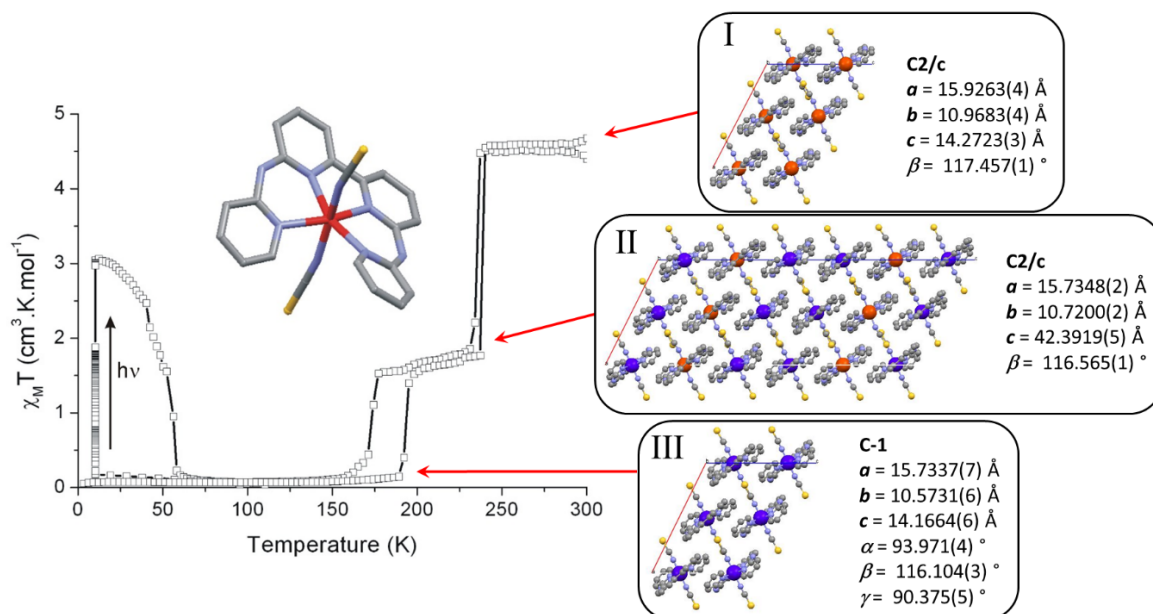


Figure 28. Propriétés magnétiques et photo-magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$, et structures cristallines des trois phases correspondantes (les états HS sont représentés en rouge, les états BS en bleu).

Par diffraction des rayons X en fonction de la température et sous excitation laser, nous avons étudié les processus dans le régime photo-induit. Nous avons caractérisé 3 structures cristallines similaires aux trois états de la transition thermique : un état II modulé commensurablement accessible par trempe thermique, un état III obtenu par refroidissement lent, et un état I obtenu par excitation lumineuse ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $P = 5 \text{ mW}$).

La figure 29 montre les diagrammes de diffraction correspondant.

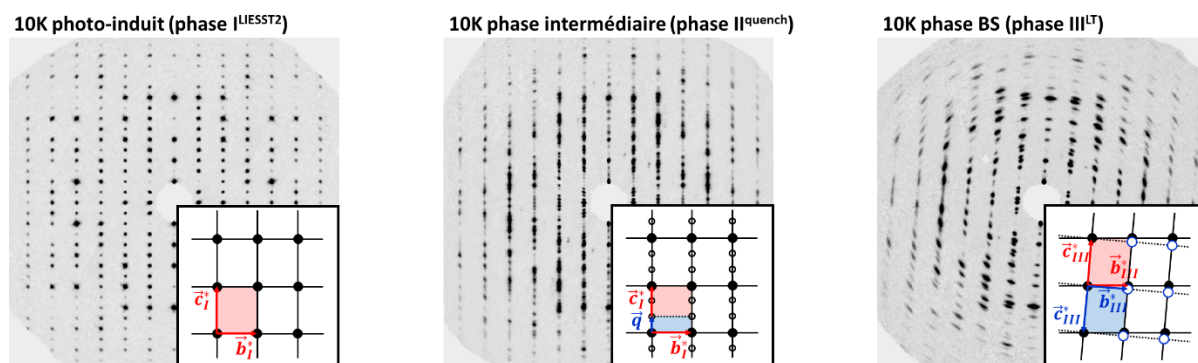


Figure 29. Reconstruction des couches $(0kl)$ de l'espace réciproque correspondants aux phases I^{LIESST} , II^{quench} , et III^{LT} à 10K dans le régime basse température photo-induit. La phase intermédiaire II montre l'apparition de réflexions de surstructure localisées en $\vec{Q} \pm \vec{q}$, avec $\vec{q} = 1/3 \vec{c}^*$ correspondant au développement de la structure modulée commensurable. La phase III présente une macle par non-mérihédrie, résultant de la brisure de symétrie.

Nous avons en particulier étudié les différents chemins permettant en fonction de la température, de l'irradiation lumineuse et du temps, de commuter entre ces 3 phases cristallines. Le schéma complet déduit de la cristallographie est donné dans la figure 30.

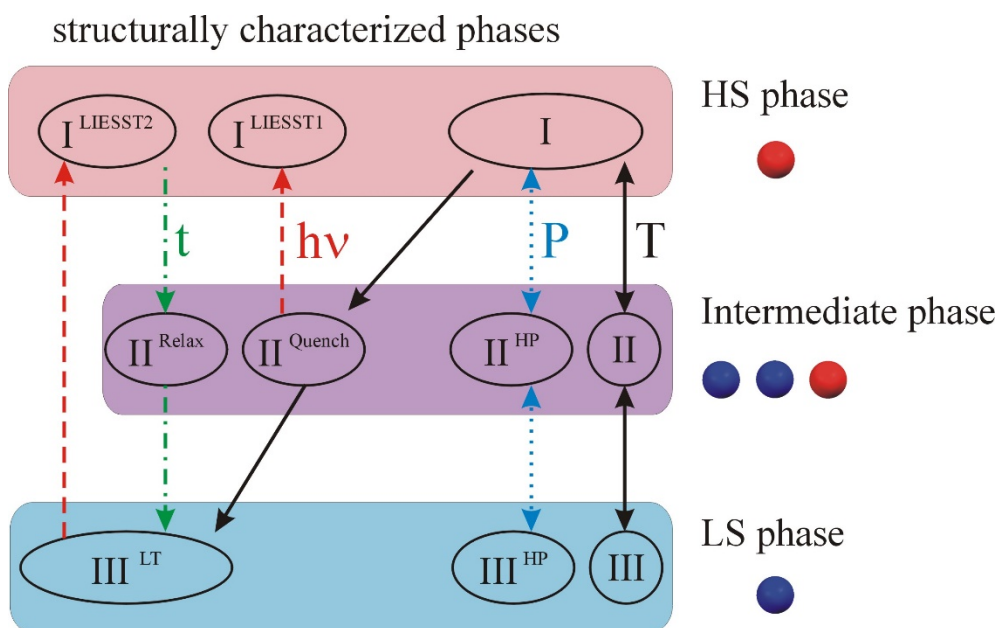


Figure 30. Diagramme de phase structurale schématique du composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ et chemins de transition en fonction des différents stimuli utilisés (T, P, lumière, t).¹⁶⁰

Ce diagramme de phase structural est extrêmement riche avec notamment des régimes de multi-métastabilité qui offrent la possibilité de manipuler le système à très basse température sur trois états magnétiques et optiques distincts par plusieurs stimuli. L'objectif est dans ce cas de parvenir à commuter entre les différents états de manière optique et réversible avec des longueurs d'onde distinctes.

Nous avons étudié la dynamique de photocommutation par spectroscopie infrarouge sous excitation laser in-situ à longueur d'onde constante (635 nm) en fonction de la température et du temps. Dans le régime photoinduit, la dynamique photo-induite est gérée par la compétition entre le terme de photoexcitation et le terme de relaxation auto-accélééré comme discuté ci-dessus. Ainsi, en faisant varier le paramètre température, nous pouvons modifier l'équilibre délicat entre ces 2 termes, et ainsi parvenir à maîtriser la dynamique. Comme on peut le voir sur la figure 31, en ajustant la température, nous pouvons peupler sélectivement les phases I, II, ou III par excitation à une seule longueur d'onde : LS→IP et IP→HS. En revanche, nous ne sommes pas parvenu à induire optiquement une conversion IP→LS ou HS→IP : une réversibilité optique n'est donc pas atteinte.

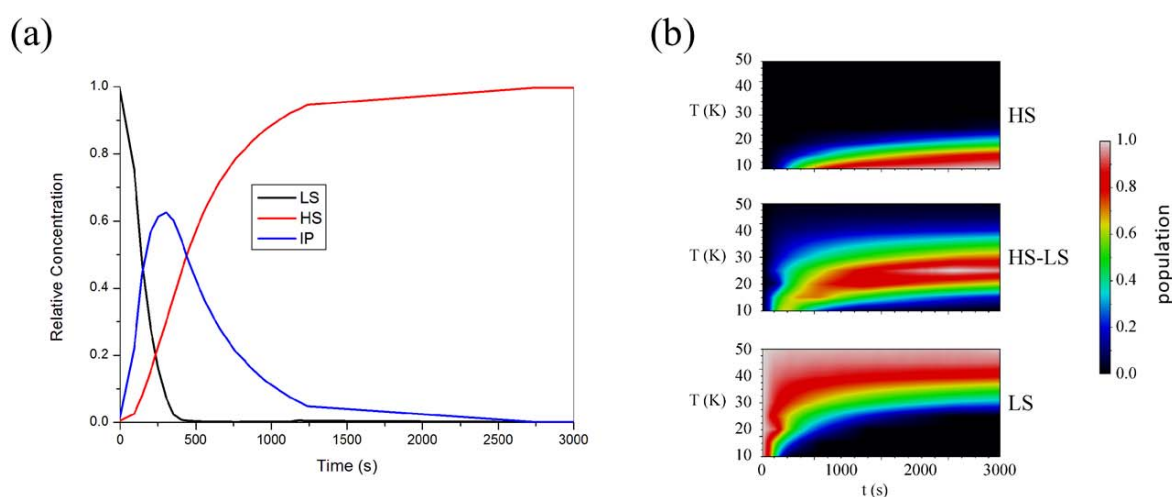


Figure 31. (a) Dynamique de photocommutation à 10K en fonction de la température. La phase modulée commensurable (phase II) est peuplée de manière transitoire LS→IP→HS. (b) diagramme de phase photo-induit sous la forme de la population des trois phases cristallines en fonction du temps sous irradiation permanente.

Nous avons dans le cadre de l'ANR BISTA-MAT (col. S. Triki, Brest et K. Boukheddaden, Versailles) conçu des composés à transition de spin à forte coopérativité en adoptant une stratégie de polymère de coordination, afin d'induire un réel contrôle optique réversible. Nous avons ainsi étudié le composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{trz-py})_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dont la structure cristalline est construite à partir de feuilletts $[\text{FePt}(\text{CN})_4]$ séparés par des ligands 4-(2-pyridyl)-1,2,4,4H-triazole (trz-py) inter-digités. La structure présente deux sites Fe^{2+} symétriquement indépendant à température ambiante, les 2 sites étant à l'état HS ($\text{Fe1}(\text{HS})$ -

Fe2(HS)). Les propriétés magnétiques montrent une transition de spin abrupte et incomplète (figure 32). Après transition, la structure cristalline indique qu'un des deux sites a subi une transition de spin Fe1(BS)-Fe2(HS), alors que l'autre site est resté à l'état HS. En d'autres termes, le plateau correspondrait à l'état intermédiaire d'une transition en deux étapes, dont la seconde transition est bloquée à très basse température.

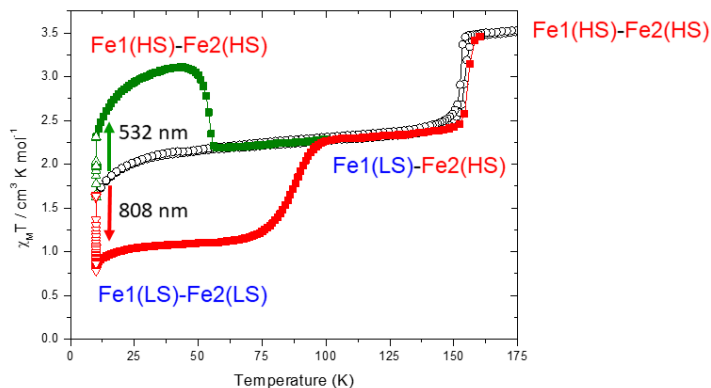


Figure 32. Propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{trz-py})_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La transition de spin est incomplète d'une configuration Fe1(HS)-Fe2(HS) à température ambiante vers Fe1(LS)-Fe2(HS).

Les mesures photomagnétiques réalisées dans l'équipe de G. Chastanet à Bordeaux, ont montré la présence à la fois d'un effet LIESST à très basse température par excitation à 510 nm, et d'un effet reverse-LIESST par excitation à 830 nm (figure 32). Nous avons déterminé les structures cristallines correspondantes par photocristallographie à très basse température, et montré que ces 2 états peuplés par excitation correspondent pour le premier à la conversion photo-induite BS→HS du site Fe1 pour obtenir la phase HS-HS, et par conversion HS→BS du site Fe2 pour obtenir la phase BS-BS respectivement. Cette expérience met en évidence la possibilité de peupler 3 états différents à très basse température sélectivement par excitation à 510 nm et 830 nm. Il s'agit donc d'une parfaite multimétastabilité.¹⁶²

II.3.2. Auto-organisation incommensurable

L'exemple du composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ a montré comment il était possible de contrôler par la lumière la mise en ordre des états de spin moléculaires dans le régime photo-induit. Cela est rendu possible grâce à des instabilités structurales intrinsèques à ce composé ; la lumière permettant via la distorsion liée au changement de volume moléculaire HS-BS de perturber cette frustration et donc de modifier la mise en ordre spécifique à l'échelle moléculaire. Dans le cas de $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$, il s'agit d'une mise en ordre commensurable.

Le composé $\text{Fe}(\text{abpt})_2[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ fournit un autre exemple particulièrement remarquable. Ce composé cristallise à température ambiante dans le groupe d'espace P-1, et contient deux molécules $\text{Fe}(\text{abpt})_2[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ symétriquement indépendantes dans l'unité asymétrique. L'empilement cristallin est composé de deux sous-réseaux parallèles successifs (figure 33a). Il présente une transition de spin en température HS→BS. Par excitation optique ($\lambda = 550 \text{ nm}$) à

très basse température, il est possible de peupler un état métastable HS par effet LIESST. Nous avons étudié par diffraction des rayons X la structure cristalline de ce composé en fonction de la température et de l'excitation lumineuse en collaboration avec l'équipe du Pr Yu Wang dans le cadre d'un projet de collaboration France-Taiwan.

Le diagramme de diffraction suite à une excitation lumineuse ($\lambda = 534 \text{ nm}$, $P = 40 \text{ mW}$) montre l'apparition de pics de diffraction supplémentaire, relativement fins, ce qui indique une mise en ordre additionnelle dans le cristal sous l'effet de l'excitation (figure 33b et c). Ces pics supplémentaires peuvent s'indexer avec le vecteur de modulation $\vec{q}_{\text{photo-induit}} = 0.331(2)\vec{a}^* + 0.658(2)\vec{b}^* - 0.000(3)\vec{c}^*$, incommensurable par rapport au réseau cristallin sous-jacent ; ces coordonnées indiquent que le vecteur \vec{q} est confiné dans le plan des feuillets.

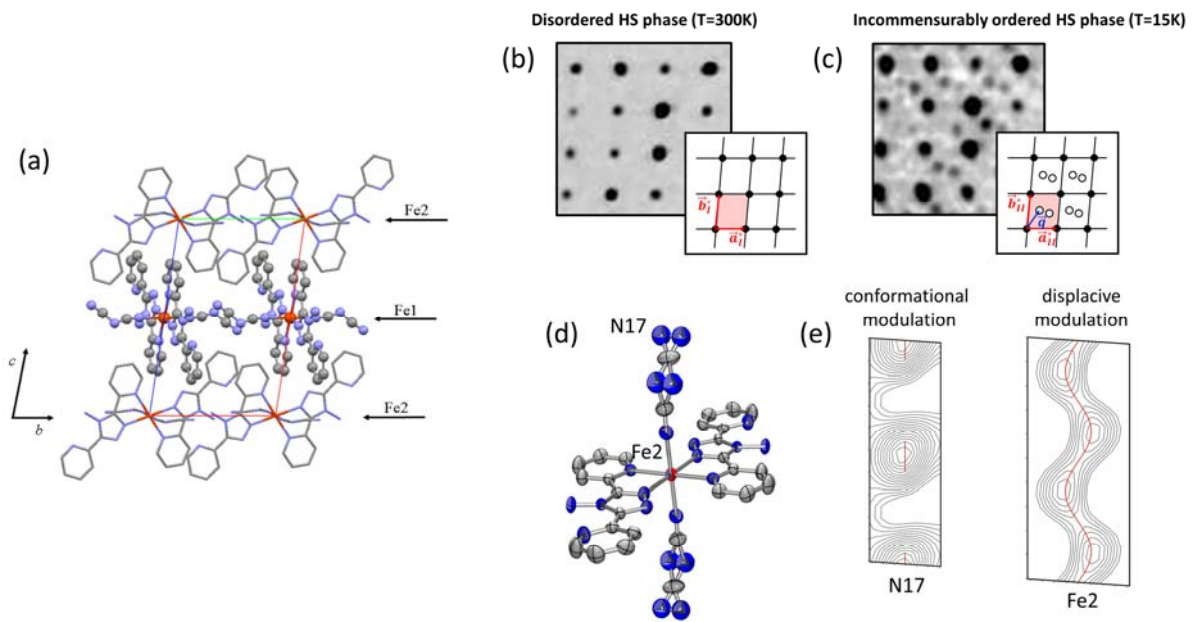


Figure 33. (a) Structure cristalline de Fe(abpt)₂[N(CN)₂]₂. (b) et (c) diagramme de diffraction à température ambiante et dans l'état photo-induit à 15K. (d) structure moléculaire désordonnée. (e) fonctions de modulation.

La structure cristalline correspondante a été résolue dans le super-groupe d'espace P-1(α, β, γ) à l'aide du logiciel JANA2006. La modulation incommensurable correspond à une modulation harmonique displacive de tous les fragments moléculaires, décrite par une fonction de déplacement atomique harmonique $u_{jk}(\vec{q} \cdot \vec{r})$ telle que :

$$x_{jk} = \bar{x}_{jk} + u_{jk}(\vec{q} \cdot \vec{r} + t), k=1,2,3 \quad (16)$$

dans les trois directions de l'espace avec

$$u_{jk}(\vec{q} \cdot \vec{r} + t) = \sum_{n=1}^m A^n \sin(\vec{q} \cdot \vec{r} + t) + B^n \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} + t) \quad (17)$$

où \bar{x}_{jk} est la position moyenne de l'atome j dans la structure moyenne, et t la phase initiale.

Nous mettons ici en évidence pour la première fois un phénomène spectaculaire de transition de phase désordre vers ordre incommensurable induit par la lumière. Cette transition de phase résulte de frustrations à l'échelle moléculaire au sein du réseau cristallin comme une compétition entre des interactions intermoléculaires d'énergie similaire. Elle peut se décrire comme un couplage entre la paramètre d'ordre de spin et un paramètre d'ordre structural décrivant la transition ordre-désordre du ligand dicyanamide.

Ce processus peut être interprété d'un point de vue microscopique à l'aide du modèle de Frenkel-Kontorova.¹⁶⁸ Ce dernier considère un système de particules en interaction harmonique déposées sur un substrat périodique rigide. Les 2 sous-systèmes en interactions possèdent des périodicités à l'équilibre a et b légèrement différentes. L'hamiltonien de ce système est relativement simple :

$$H = \sum_n \left[\frac{1}{2} k (x_n - x_{n-1} - b)^2 - \lambda [1 - \cos(2\pi x_n / a)] \right] \quad (20)$$

où x_n et x_{n-1} sont les positions de 2 particules successives, a et b sont les périodicités à l'équilibre des 2 sous-systèmes, et λ le terme de couplage représenté comme la profondeur du puit de potentiel du réseau sous-jacent fixe.

Le diagramme de phase de ce modèle 1D est extrêmement riche, et présente de nombreuses régions modulées commensurables ou incommensurables en fonction des paramètres du modèle.¹⁶⁸ On peut donc assez facilement assimiler la structure cristalline du composé $\text{Fe}(\text{abpt})_2[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ à une généralisation 2D du modèle de Frenkel-Kontorova. Dans ce cas, le sous-réseau Fe1 peut jouer le rôle de substrat périodique sous-jacent rigide sur lequel on place des particules en interaction représentées par les molécules du sous réseau (Fe2).

II.4. Dynamique spatio-temporelle des transitions de spin par diffraction des rayons X dépendant du temps et modélisation

Encadrement : William Nicolazzi (thèse en 2008)

Publications liées à cette thématique : ¹⁶⁹⁻¹⁷²

Les composés pour lesquels la transition de spin est fortement coopérative et présente un phénomène d'hystérésis, ont fait l'objet de nombreuses études par microscopie optique par l'équipe du professeur Boukheddaden. Le comportement spatiotemporel dans des monocristaux en fonction de la température a permis de mettre en évidence les processus de nucléation et croissance de domaines de spin lors de la transition HS→BS à la descente en température et BS→HS à la remontée en température. Dans de nombreux cas, un seul front de propagation a été détecté, et des vitesses de propagation extrêmement lentes, de l'ordre de quelques $\mu\text{m/s}$, ont été déterminées.¹⁷²⁻¹⁷⁵ Un contrôle du front a été atteint par excitation optique à l'intérieur du cycle thermique par effet photo-thermique.¹⁷³

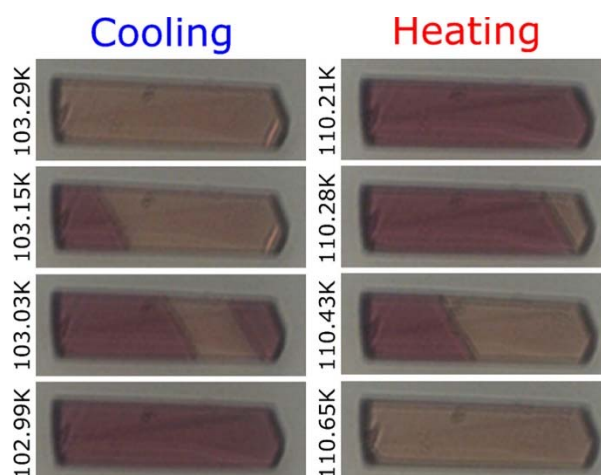


Figure 34. Images en microscopie optique montrant le comportement spatiotemporel d'un cristal de $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$ durant la transition thermique dans les branches de refroidissement et de chauffage. La phase violet sombre correspond à l'état BS, la phase claire correspond à l'état HS.

Je me suis spécifiquement intéressé à étudier ces processus spatiotemporels dans des monocristaux par diffraction des rayons X. En effet, cette technique est relativement sensible à la différence de mécanisme homogène ou hétérogène comme illustré sur les figures 6b et 6d. Un processus homogène correspond à une commutation aléatoire des molécules au sein du réseau cristallin, ce qui entraîne une relaxation homogène des paramètres de maille pour accommoder les déformations structurales associées. Une transition hétérogène, correspondant à une nucléation et croissance de domaine donne une signature complètement différente en diffraction, correspondant à une superposition des diagrammes de diffraction des deux phases en présence.

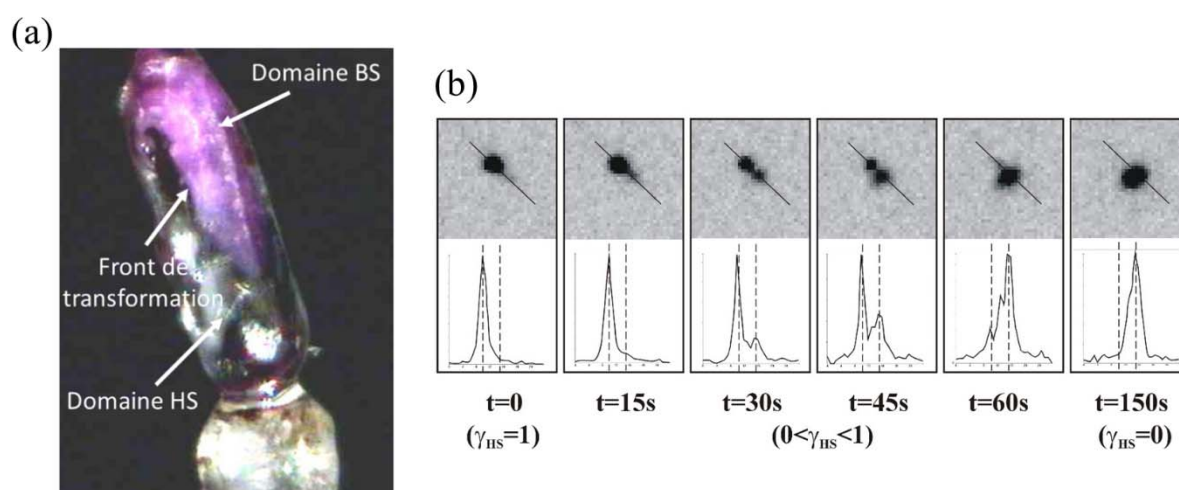


Figure 35. (a) Cristal de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ durant la transition de spin HS \rightarrow BS. Un domaine macroscopique BS se forme, et un front de transformation se propage dans le cristal. (b) Dynamique de la transition de spin pour un monocristal à température fixe $T=117.2$ K. Chaque figure correspond à un instantané du diagramme de diffraction centré sur la réflexion (206) (haut), et profile d'intensité (bas).

Le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ présente par exemple une transition de spin très coopérative avec hystérèse. Lors de la transition de spin thermique HS→BS, on observe la nucléation puis propagation d'un unique domaine BS dans le cristal (figure 35a). Le diagramme de diffraction correspondant montre une séparation des pics de diffraction et une évolution progressive de leur intensité (figure 35b).

L'intensité de chaque pic est directement proportionnelle à la fraction volumique de la phase cristalline correspondante. Ainsi, en suivant l'intensité des pics de diffraction en fonction du temps, on peut déterminer la cinétique de la transition dans un seul monocristal. Ces intensités suivent un comportement sigmoïdal qui semble commun à tous les pics (figure 36), caractéristique d'un processus fortement coopératif et auto-accélééré. Cette évolution non-linéaire a pu être interprétée en utilisant un formalisme de nucléation et croissance de domaines. Après un temps d'incubation τ_i , de petits clusters BS se forment par des fluctuations locales au sein de la phase HS, correspondant à l'étape de nucléation. Les clusters BS dont la taille est supérieure à une certaine taille critique deviennent stables, et forment des noyaux. Les domaines BS en formation grossissent progressivement en convertissant les molécules voisines initialement HS qui passent à l'état BS. Lorsque la taille de ces domaines BS devient compatible avec la longueur de cohérence des rayons X de l'expérience de diffraction, ces domaines contribuent à un pic de Bragg BS.

D'un point de vue quantitatif, ce comportement se décrit parfaitement à l'aide du modèle de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)^{176,177} qui suit la théorie classique de la nucléation pour laquelle les étapes de nucléation et de croissance sont des processus thermiquement activés. Ce modèle a été initialement développé dans le domaine de la métallurgie, et ici adapté pour décrire les cinétiques de transformation dans les matériaux moléculaires.

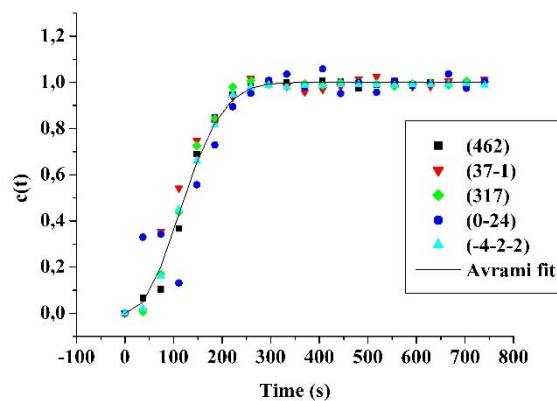


Figure 36. Transition de spin thermique dans le régime de refroidissement. Evolution de la fraction volumique de phase transformée $c(t)$. La courbe est un ajustement à l'aide du modèle KJMA. $X(t) = 1 - \exp\{-[k(t - \tau_i)]^n\}$ τ_i est le temps d'incubation, k est le taux de transformation relié à un temps caractéristique de transformation $k = 1/\tau_{transf}$, et n est l'exposant d'Avrami.

Le modèle KJMA décrit parfaitement les cinétiques observées, avec un temps caractéristique de $\tau_{transf} = 145 \text{ s}$ [$k = 0.0069(1)\text{s}^{-1}$] et un exposant n compris entre 2 et 3 ($n=2.2(1)$) qui indique soit une diminution progressive du taux de nucléation au fur et à mesure de la

transformation (processus de saturation de site) ou un processus de croissance de basse dimensionnalité 2D.

Nous avons appliqué la même approche lors de la transition de spin photo-induite, en suivant l'évolution du diagramme de diffraction d'un monocristal excité à l'aide d'un laser continu Ar-Kr ($\lambda = 488$ nm) à $T = 15$ K. Nous avons observé un phénomène d'intensité seuil en dessous de laquelle aucune transformation n'a lieu. Cette effet seuil est attribué à une compétition entre la photo-conversion BS→HS et la relaxation HS→BS, et se décrit très bien dans le formalisme de l'équation maîtresse en champ moyen.

II.5. Simulation numérique des mécanismes de nucléation-croissance de domaine

Encadrement : William Nicolazzi (thèse en 2008)

Publications liées à cette thématique : ¹⁷⁸⁻¹⁸⁰

Nos expériences de cristallographie ont lié les transitions avec hystérésis à des phénomènes de nucléation et croissance de domaines mésoscopiques associés à des distorsions structurales importantes. Les dynamiques associées sont décrites par le modèle KJMA. Afin de modéliser ces effets d'une manière microscopique, il est important d'adapter les modèles existants pour tenir compte des paramètres cristallographiques tels que distances intermoléculaires, interactions intermoléculaires, expansion thermique, et déformation de la maille cristalline associée au changement d'état de spin moléculaire.

Dans le cadre de la thèse de William Nicolazzi, nous avons adapté le modèle de type Ising à deux niveau en introduisant des interactions inter-sites dépendant à la fois de la distance inter-site, mais également de l'état de spin σ_i des 2 sites voisins,¹³³ puis nous avons simulé le diagramme de diffraction correspondant pour le confronter aux diagrammes expérimentaux.

L'hamiltonien du modèle se décompose en deux termes :

$$H = \frac{\Delta_{eff}(T)}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i + \sum_{\langle i,j \rangle} A(\sigma_i, \sigma_j) V_{elast}(r_{\langle i,j \rangle}, r_{\langle i,j \rangle}^0) \quad (21)$$

où $\Delta_{eff}(T) = \Delta - k_B T \ln(g)$ est un champ effectif dépendant de la température, et représente la commutation de spin moléculaire. Le deuxième terme correspond aux interactions élastiques sous la forme d'une interaction entre premiers voisins qui dépend de l'état de spin des deux individus :

$$\begin{aligned} A(\sigma_i, \sigma_j) &= A_{HS-HS} & r_{\langle i,j \rangle}^0 &= r_{HS-HS} & si \sigma_i = \sigma_j = 1 \\ &= A_{HS-B S} & &= r_{HS-B S} & si \sigma_i = -\sigma_j \\ &= A_{B S-B S} & &= r_{B S-B S} & si \sigma_i = \sigma_j = -1 \end{aligned} \quad (22)$$

L'interaction dépend donc de la distribution spatiale et de l'état de spin des sites voisins.

Afin de représenter au mieux les interactions intermoléculaires, nous choisissons comme potentiel d'interaction des potentiels anharmoniques de type Lennard-Jones (6,3) :

$$V_{elast}(r_{\langle i,j \rangle}, r_{\langle i,j \rangle}^0) = \left(\frac{r_{\langle i,j \rangle}^0}{r_{\langle i,j \rangle}} \right)^6 - 2 \left(\frac{r_{\langle i,j \rangle}^0}{r_{\langle i,j \rangle}} \right)^3 \quad (23)$$

Ce modèle peut être schématisé de la manière suivante :

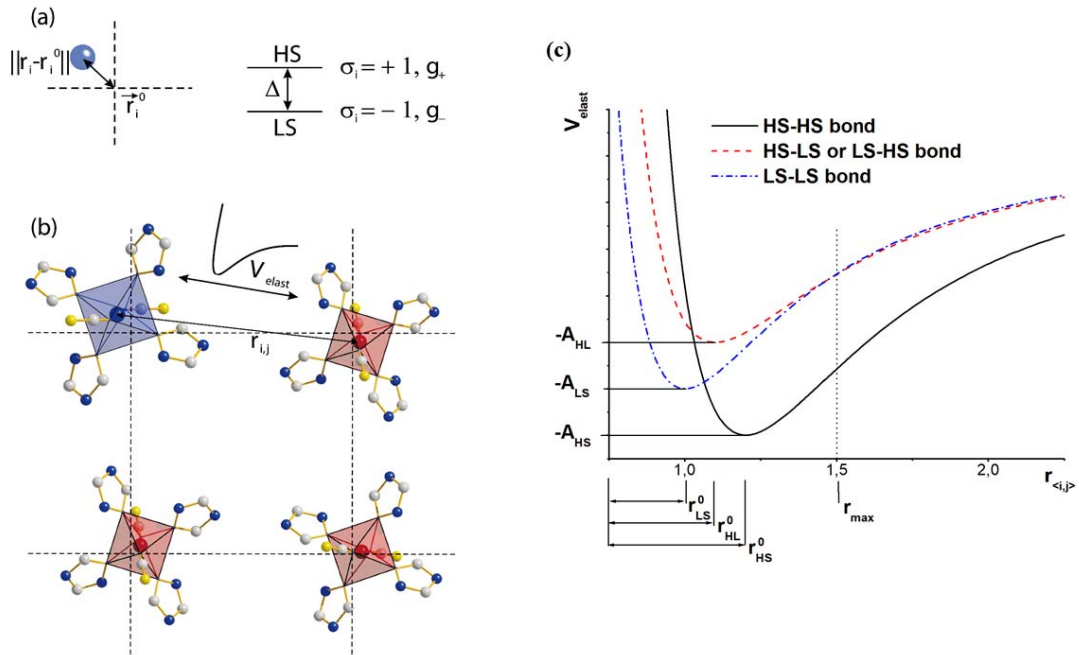


Figure 37. Schéma du modèle à deux variables. (a) une molécule HS de variable de spin σ_i à la position r_i est déplacée de sa position d'équilibre \vec{r}_i^0 . (b) Molécules sur un réseau 2D de distance de séparation $r_{ij} = \|\vec{r}_j - \vec{r}_i\|$ et interagissant par des potentiels inter-moléculaires de type Lennard-Jones V_{elast} . (c) forme des potentiels V_{elast} pour les différents types de contact.¹⁷⁸

Ce modèle a été étudié par des simulations de type Monte-Carlo dans le cadre de la thèse de William Nicolazzi. Il est à même de reproduire les transitions de spin thermiques graduelles faiblement coopératives, les transitions abruptes, et les transitions avec hystérèse, comme illustré sur la figure 38, où nous représentons l'évolution des valeurs moyennes des distances inter-site r_{norm} et de la fraction d'espèces HS en fonction de la température n_{HS} .

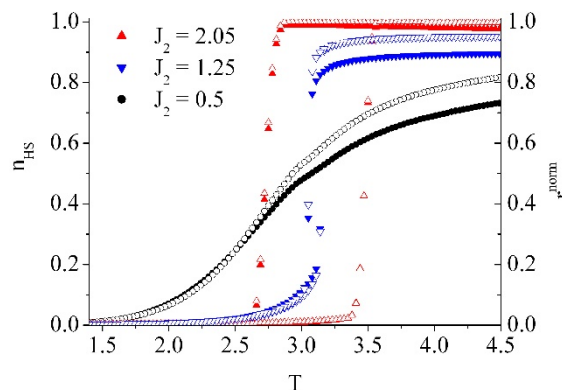


Figure 38. Dépendance en température de la fraction d'espèces HS moyenne (symboles creux) et de la distance moyenne inter-site (symboles pleins) dans le modèle anharmonique pour trois valeurs différentes du couplage coopératif J_2 .¹⁷⁸

Nous avons ensuite introduit un terme d'excitation optique sous la forme d'un taux de transition phénoménologique dans la dynamique Monte-Carlo.

La figure 39 illustre l'évolution du système lors de la transition BS→HS photo-induite. On observe très clairement la nucléation et la croissance de « domaines de spin » en fonction du temps d'irradiation. De fortes distorsions du réseau sont observées, avec des relaxations structurales aux parois de domaines. L'évolution des distances inter-site montre un élargissement lors de la transition de phase photo-induite, signature d'inhomogénéités des déformations du réseau sous l'effet des corrélations courtes portées. Ces déformations sont relaxées lors de la reconstruction finale de la phase métastable HS.

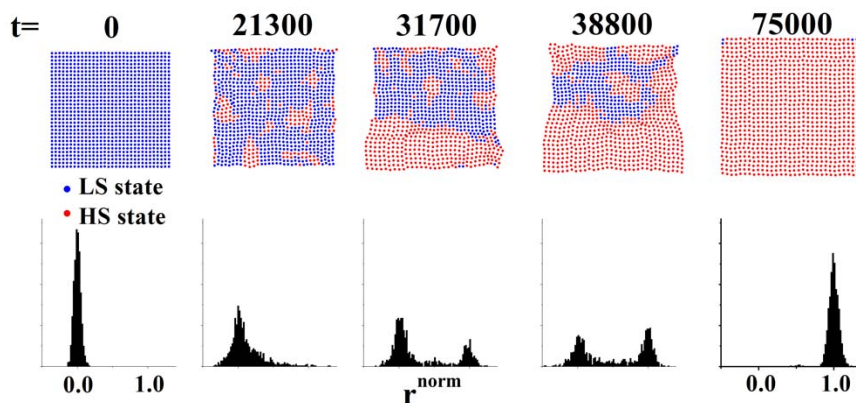


Figure 39. (haut) configuration instantanée du système simulé en fonction du temps (en pas Monte-Carlo) sous excitation optique permanente. (bas) distribution des distances inter-sites montrant une distribution des distances avec 2 maxima, signature d'une séparation de phase (HS et BS).¹⁷⁹

Les courbes d'évolution des paramètres de spin et de maille (figure 40) montrent une évolution non-linéaire de type sigmoïdale, signature d'une photo-transformation auto-accélérée. La coopérativité joue ici un rôle primordial dans le processus de photo-excitation.

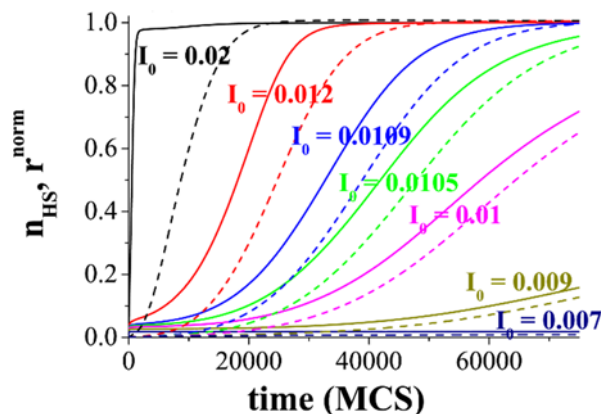


Figure 40. Courbes de conversion pour un système en fonction de l'intensité lumineuse I_0 . On constate un effet seuil.¹⁷⁹

Afin d'aller plus loin, nous avons calculé le diagramme de diffraction par transformé de Fourier direct à partir de l'évolution de la configuration du système simulé. La figure 41 illustre une telle approche pour une transition de spin thermique fortement coopérative. La séparation de phase se traduit par une séparation des pics de Bragg correspondant.

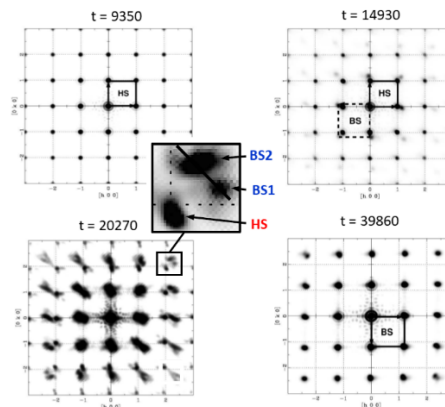


Figure 41. Relaxation thermique dans le cas fortement coopératif : diagramme de diffraction calculé dans le plan $(hk0)$. Cette figure est à rapprocher de la figure 6d.

Ces simulations permettent d'aller plus loin, et de réaliser une réelle cartographie spatiale de la distorsion locale du réseau. La figure 42 démontre une cartographie spatiale de la déformation lors d'une simulation de transition de spin fortement coopérative, correspondant à la nucléation de deux domaines dans deux coins opposés, puis propagation. Une forte déformation est associée à la formation et propagation des parois. En fin de transition, le système présente une concentration non négligeable de contraintes résiduelles.

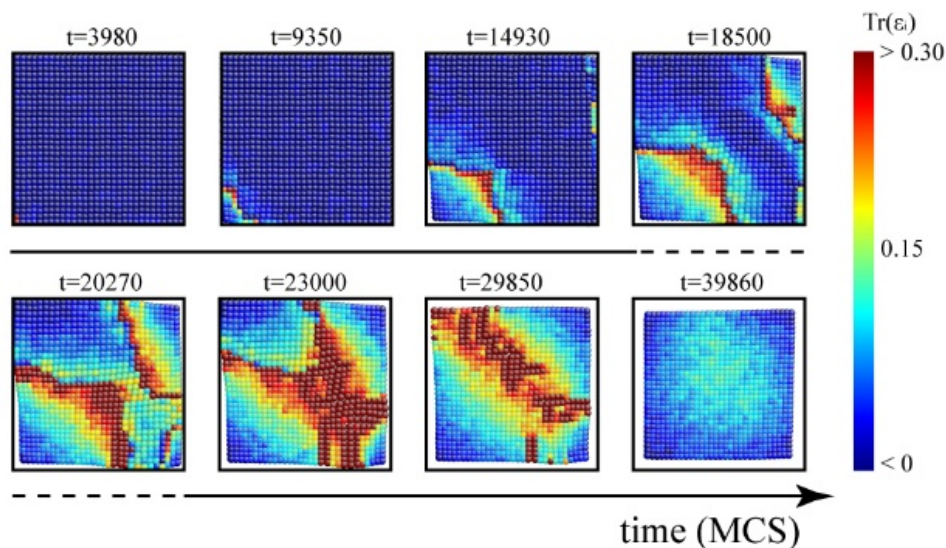


Figure 42. Cartographie spatiale de la déformation ($Tr(\epsilon_i)$) durant la relaxation thermique pour les systèmes fortement coopératif.

En conclusion, nous pouvons affirmer que le modèle élastique anharmonique que nous avons introduit reproduit très fidèlement tous les phénomènes observés expérimentalement par diffraction des rayons X sur monocristal : les processus homogène ou hétérogène, la présence d'une intensité seuil et d'une étape d'incubation dans le processus photoinduit, ainsi que la dynamique de photo-excitation de type KJMA.

II.6. Conclusions et enjeux

A l'état solide, le phénomène de transition de spin est extrêmement complexe. Les recherches s'orientent actuellement vers un contrôle des propriétés macroscopiques (optiques, magnétiques, élastiques) par excitation lumineuse dans les systèmes fortement coopératifs en exploitant la coopérativité et les régimes de frustration pour induire des phénomènes non linéaires. Il convient alors d'étudier les mécanismes multi-échelles spatiale et temporelle par des études couplées structures-propriétés résolue en temps des différentes étapes illustrées dans la figure 25. Des dispositifs instrumentaux adaptés pour sonder l'organisation structurale et sa dynamique en fonction des caractéristiques d'excitation laser et de température sont ainsi indispensables. Nous verrons dans le chapitre IV comment le développement de notre dispositif de diffraction des rayons X résolue en temps peut permettre ainsi de sonder les échelles de temps de la microseconde à la seconde. Les complexes à transition de spin sont également utilisés de plus en plus pour la conception de systèmes à base moléculaire plus complexes et multifonctionnels, en exploitant leurs propriétés de photostriction comme switch moléculaire pour des dispositifs de capteur ou d'actionneur. Dans le cadre de l'ANR MOLCOSM (col. S. Triki, Brest et K. Boukheddaden, Versailles) nous avons entrepris la conception de matériaux à transition de spin multifonctionnels combinant de manière synergique le processus de transition de spin et la fonctionnalité de photoluminescence.

Chapitre III. MATERIAUX HYBRIDES
ORGANIQUES-INORGANIQUES HALOGENES :
CONTROLE STRUCTURAL DES PROPRIETES
EXCITONIQUES

Chapitre III. MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES HALOGENES : CONTROLE STRUCTURAL DES PROPRIETES EXCITONIQUES

Les composés hybrides organiques-inorganiques halogénés sont de nouveaux matériaux cristallins émergents, constitués d'une charpente structurale inorganique au sein de laquelle s'insère des cations organiques. Le couplage entre les composantes organiques isolantes et inorganiques semi-conductrices donne lieu à des comportements électroniques et optiques remarquables. Ces matériaux présentent des applications dans le domaine de la production d'énergie photovoltaïque, des photodétecteurs ou dans des dispositifs optoélectroniques (diodes photo- ou électro-luminescentes, microcavités laser). Les propriétés optiques et électroniques résultent en grande partie de la connectivité de la charpente inorganique (connectivité 3D, 2D, 1D, 0D), de l'interaction entre les composantes organiques et inorganiques, et des distorsions structurales résultantes. Ma contribution dans ce domaine consiste à étudier la relation fondamentale qui lie l'organisation structurale multiéchelle et sa dynamique aux propriétés optoélectroniques, avec comme objectif à long terme de manipuler ces propriétés par application d'un stimulus externe (pression, lumière, champ électrique, température).

III.1. Introduction

III.1.1 Architecture et diversité structurale des pérovskites hybrides halogénées.

Le terme pérovskite se réfère à la structure cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, No. 221) idéale $A^I B^II X_3$ adoptée par certains oxydes, dont le prototype est le titanate de calcium $CaTiO_3$. La structure se décrit comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres $[BX_6]^{4-}$ connectés par les sommets, où le cation A occupe le site (0,0,0), le métal B occupe le centre du cube (1/2, 1/2, 1/2), alors que l'anion X occupe les centres des faces (1/2, 1/2, 0) (Figure 42 gauche). Dans le cas des pérovskites dites hybrides, A est un cation organique (généralement un cation mono-ammonium $R-NH_3^+$, ou di-ammonium $NH_3^+-R'-NH_3^+$), B est un métal divalent (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+}), et X un halogénure (Cl^- , Br^- , ou I^-).¹⁸¹⁻¹⁸⁴ Ces matériaux offrent un fantastique potentiel de design chimique et cristallin, permettant de moduler l'organisation structurale et par là même les propriétés physiques en substituant le métal B ou l'halogénure X, ou en choisissant judicieusement le cation A.

La connectivité inorganique tridimensionnelle est limitée par la taille des cations organiques monovalents pouvant s'insérer dans les cavités cuboctaédriques, tels que les cations méthylammonium ($(CH_3)NH_3^+$) ou formamidinium ($CH(NH_2)_2^+$). Pour des cations organiques de taille plus conséquente, l'auto-assemblage des deux sous-systèmes résulte en une grande variété d'architectures avec des connectivités de type 2D (feuillet inorganiques), 1D (chaînes inorganiques) ou 0D (clusters octaédriques discrets) entre les octaèdres $[BX_6]^{4-}$ (figure 43).

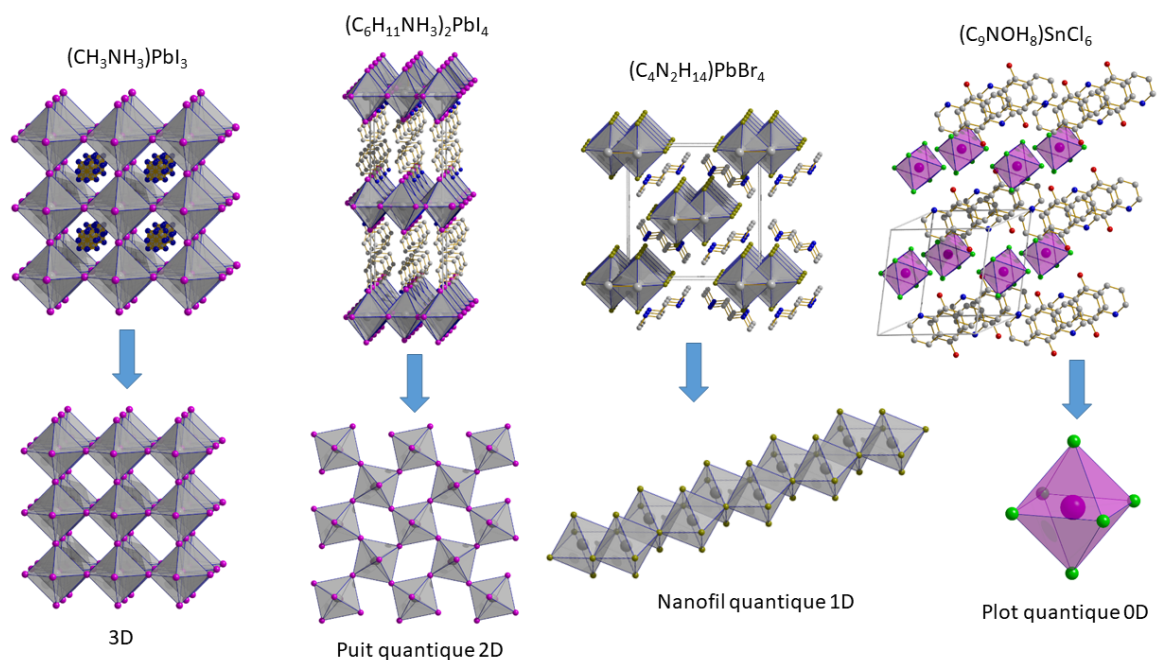


Figure 43. Variabilité structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques halogénés.

III.1.2. Distorsions structurales et transitions de phase des pérovskites hybrides halogénées

La spécificité structurale des pérovskites hybrides halogénées, résultant de la combinaison de deux sous-systèmes en interaction, induit des compétitions et frustrations à l'origine d'instabilités structurales qui se manifestent par des distorsions importantes de la structure et des processus de transitions de phase.

A titre d'exemple, le composé $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ (noté MAPbI_3) représente l'archétype des composés pérovskite hybride halogénée à connectivité 3D (figure 43 gauche). MAPbI_3 présente une structure cubique de symétrie $Pm\bar{3}m$ au-delà de $\sim 330\text{K}$.^{185,186} Le cation méthylammonium CH_3NH_3^+ occupe la position de wyckoff 1b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) de haute symétrie, ce qui induit un fort désordre orientationnel (24 possible orientations) mis en évidence par diffraction des rayons X et des neutrons, et dont la nature dynamique a été déterminée par spectroscopie RMN à l'état solide (détermination du temps de relaxation T_1)¹⁸⁷ et diffusion quasi-élastique des neutrons (temps caractéristiques de 1-15ps).^{188,189}

Sous l'effet d'un abaissement de température, MAPbI_3 subit deux transitions de phase structurale successives à 330K et 160K, associées à un premier abaissement de symétrie cubique ($Pm\bar{3}m$) \rightarrow tétragonal ($I4/mcm$) suivie d'un second abaissement de symétrie tétragonal ($I4/mcm$) \rightarrow orthorhombique ($Pnma$ ou $Pna2_1$).¹⁹⁰ La symétrie de la phase basse température, et notamment la centrosymétrie fait toujours l'objet d'un débat, motivé par la possible nature ferroélectrique de cette phase. Ces deux transitions s'accompagnent de la formation de macles (domaines ferroélastiques) sous l'effet du changement de groupe ponctuel. Les deux transitions de phase s'accompagnent d'une mise en ordre partielle puis complète du cation méthylammonium, couplée à des modes de rotation des octaèdres (rotations coopératives, ou « tilt modes »).^{190,191} Il a été démontré par des études de diffusion totale des rayons X et

modélisation de la fonction de distribution de paires que la structure locale (en dessous de 10Å environ) et en particulier la distorsion orthorhombique des octaèdres [PbI₆] était préservée lors des deux transitions de phase.¹⁹²⁻¹⁹⁴ Les approximants tétragonal et cubique résultent donc de fluctuations dynamiques liées aux modes de rotations des octaèdres.

Le comportement structural de MAPbI₃ illustre tous les ingrédients pilotant les instabilités structurales des matériaux pérovskites hybrides : désordre dynamique du cation, transition ordre-désordre, brisure de symétrie, formation de domaines ferroélastiques, distorsion locale, ... Plus que dans d'autres familles de composés, la compréhension des aspects structuraux des pérovskites hybrides halogénées nécessite donc de s'intéresser à l'organisation à toutes les échelles spatiales et temporelles.

III.1.3. Propriétés électroniques et optiques des pérovskites hybrides halogénées

Au-delà leur grande flexibilité structurale, les propriétés physiques des pérovskites hybrides résultent de la combinaison et de l'interaction entre les deux composantes à l'échelle moléculaire au sein de l'édifice cristallin. La charpente inorganique à base de plomb ou d'étain est un semi-conducteur à large bande interdite E_g (et à gap direct), caractérisé par une bande de valence (BV) et une bande de conduction (BC). Ces dernières résultent principalement d'une contribution des orbitales atomiques s du métal B (orbitales 6s pour Pb²⁺) et p de l'halogénure X (orbitales 3p pour Cl) pour la BV, et essentiellement des orbitales p du métal B (orbitales 6p pour Pb²⁺) pour la BC. La sous-structure organique est quant à elle isolante, et ses orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) ne participent en général pas à la BV et à la BC du composite. Un diagramme énergétique schématique pour un octaèdre [PbI₆]⁴⁻ isolé est représenté à la figure 44a. Le couplage spin-orbite, dont la contribution est non négligeable pour des éléments comme Pb²⁺ a pour effet de lever la dégénérescence des niveaux proches du minimum de la BC, et de réduire la largeur de la bande interdite E_g .

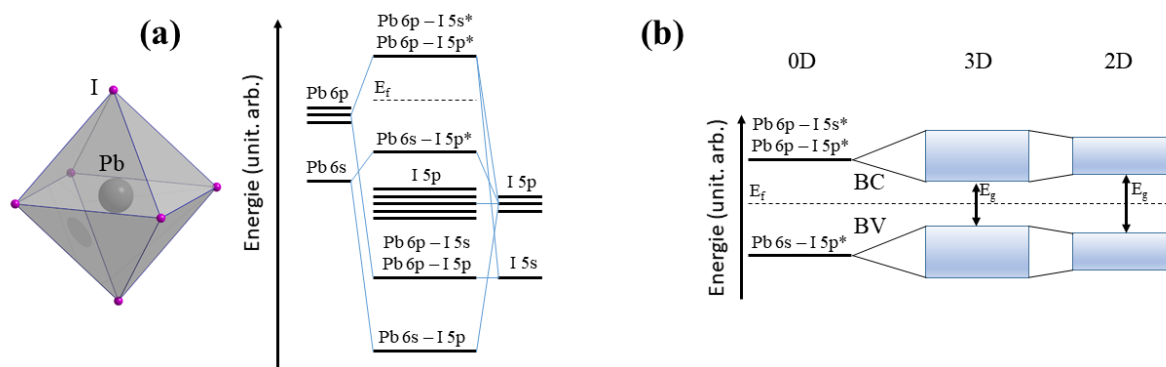


Figure 44. (a) schéma énergétique d'un octaèdre [PbI₆]⁴⁻ isolé sans tenir compte des effets de couplage spin-orbite. (b) évolution de la structure électronique en fonction de la dimensionnalité de la charpente inorganique. Adapté de la référence ¹⁹⁵

D'après le schéma de la figure 44, la largeur de la bande interdite pour une dimensionnalité donnée, dépend fortement de la nature de l'halogène, suite à un degré différent d'hybridation entre les orbitales p de l'halogène et les orbitales 6s de Pb²⁺. On observe en général la tendance générale suivante : $E_g(I) < E_g(Br) < E_g(Cl)$.

Pour ce qui concerne les propriétés photophysiques, de par leur nature semi-conducteur, la photo-excitation des pérovskites hybrides 3D à base d'halogénure de plomb génère des porteurs de charges libres, électrons et trous par transfert d'un électron de la BV vers la BC. Les électrons et trous sont fortement liés par paires par des interactions coulombiennes ; ces paires neutres électrons-trous sont appelés excitons, et peuvent être considérés comme des dipôles transitoires photo-induits. Les excitons sont stabilisés énergétiquement par l'énergie de liaison de l'exciton E_b par rapport aux porteurs libres, c'est-à-dire l'énergie d'attraction coulombienne.

Le spectre d'absorption des pérovskites hybrides est caractérisé par une absorption bande à bande, correspondant à une transition électronique (halogénure-p) \rightarrow (métal-p) et à la création de porteurs libres, à laquelle peut s'ajouter une absorption correspondant à la création d'excitons (absorption excitonique).¹⁹⁶⁻¹⁹⁸ Le spectre d'émission est quant à lui généralement caractérisé par une émission relativement étroite et quasi-résonnante avec le seuil d'absorption, signature d'une résonance excitonique, suite à la recombinaison radiative des porteurs de charge. Le schéma suivant illustre les processus d'absorption et d'émission excitoniques typiques.

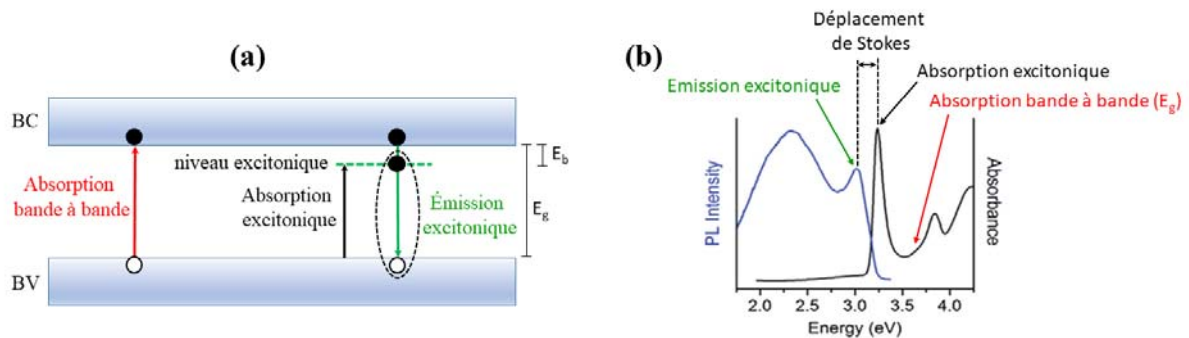


Figure 45. (a) Schéma énergétique, (b) spectres d'absorption et de photoluminescence typique de pérovskites hybrides.

Ce schéma générale est fortement modifié avec la diminution de la dimensionnalité de la charpente inorganique.^{183,199,200} Pour les composés 2D, il est considéré que la différence de propriétés électroniques entre les couches organiques de constante diélectrique faible ($\epsilon \sim 2$) et les feuillets inorganiques de constante diélectrique plus élevée ($\epsilon \sim 6.5$ pour les dérivés PbI_4) induisent des effets de confinement diélectrique et de confinement quantique.

Le confinement diélectrique dans les pérovskites 2D a pour effet de stabiliser fortement les excitons, c'est-à-dire d'augmenter l'énergie de liaison E_b , ainsi que la largeur de la barrière interdite E_g tout en augmentant la force d'oscillateur de la transition excitonique.

Bien que la structure pérovskite idéale soit de symétrie cubique, ces matériaux peuvent présenter des structures de plus basse symétrie, résultant des différents mécanismes de distorsion structurale. De nombreuses propriétés physiques des pérovskites hybrides dépendent intimement des distorsions structurales, en particulier les propriétés électroniques, optiques ou magnétiques. Il a par exemple été démontré une forte corrélation entre l'angle pontant B-X-B et la largeur de la bande interdite ou l'énergie de l'absorption excitonique. Une déviation de cet

angle par rapport à la situation linéaire 180° réduit le recouvrement orbital, ce qui a pour effet de réduire la dispersion des bandes électroniques, et donc d'augmenter le gap électronique E_g .

Etant donné leurs propriétés électroniques et photophysiques, les pérovskites hybrides halogénées présentent différents types d'applications :

- les pérovskites 3D telles que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ possèdent un caractère d'exciton libre très marqué, d'énergie de liaison relativement faible (30-50meV), avec des longueurs de diffusion des porteurs pouvant atteindre le micromètre,^{201,202} ce qui leur confère des applications dans le domaine du photovoltaïque. Par ailleurs, le fort couplage spin-orbite, associé à de possibles brisures du centre d'inversion et formation de domaines ferroélectriques, peut induire un effet Rashba (splitting de la BV et BC dans la structure de bande en fonction du spin) et s'avérer très intéressant dans le domaine de l'optoélectronique de spin (spintronique).²⁰³⁻²⁰⁵

- les pérovskites à connectivité 2D présentent un caractère d'exciton lié très marqué, associé à une forte énergie de liaison (>200meV). La recombinaison radiative des excitons génère des propriétés d'émission forte, ce qui laisse envisager des applications en optoélectronique, comme dispositif LED par exemple.^{206,207}

Mes activités de recherche sur les pérovskites hybrides se sont concentrées sur les systèmes de basse dimensionnalité, en collaborations avec les équipes des professeurs Y. Abid (Univ. Sfax, Tunisie), K. Boukheddaden (GEMAC, Univ. Versailles) et S. Triki (CEMCA, Univ. Bretagne Occidentale – Brest). Les matériaux $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{BX}_4]$ ont été élaborés par Aymen Yanguï sous la forme d'excellents monocristaux, en substituant à la fois le métal central ($\text{B} = \text{Pb}^{2+}$, Cd^{2+}) et l'halogène ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), tout en conservant la structure lamellaire. Certains de ces composés sont ferroélectriques, ce qui ouvre des perspectives intéressantes en optoélectroniques, l'objectif est de varier à la fois l'halogène et le cation métallique pour moduler les propriétés optiques et électronique, et amplifier le comportement ferroélectrique.

III.2. Transitions de phases structurales modulant les propriétés de photo-luminescence du composé $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$

Encadrement :

Publications liées à cette thématique :

Le composé $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ (noté C_6PbI_4) représente en quelque sorte le prototype de la famille complète $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{BX}_4]$. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique centrosymétrique $Pbca$ à température ambiante. La structure (figure 46) est constituée d'octaèdres $[\text{PbI}_6]$ qui s'enchaînent par les sommets pour former des feuillets bidimensionnels. Les cations cyclo-hexylammonium se placent dans les espaces inter-feuillets, et dans les interstices laissés vacants par la charpente inorganique. Le cation organique est de plus désordonné sur deux orientations qui ne sont pas reliées par une symétrie cristallographique (voir figure 46b-c).

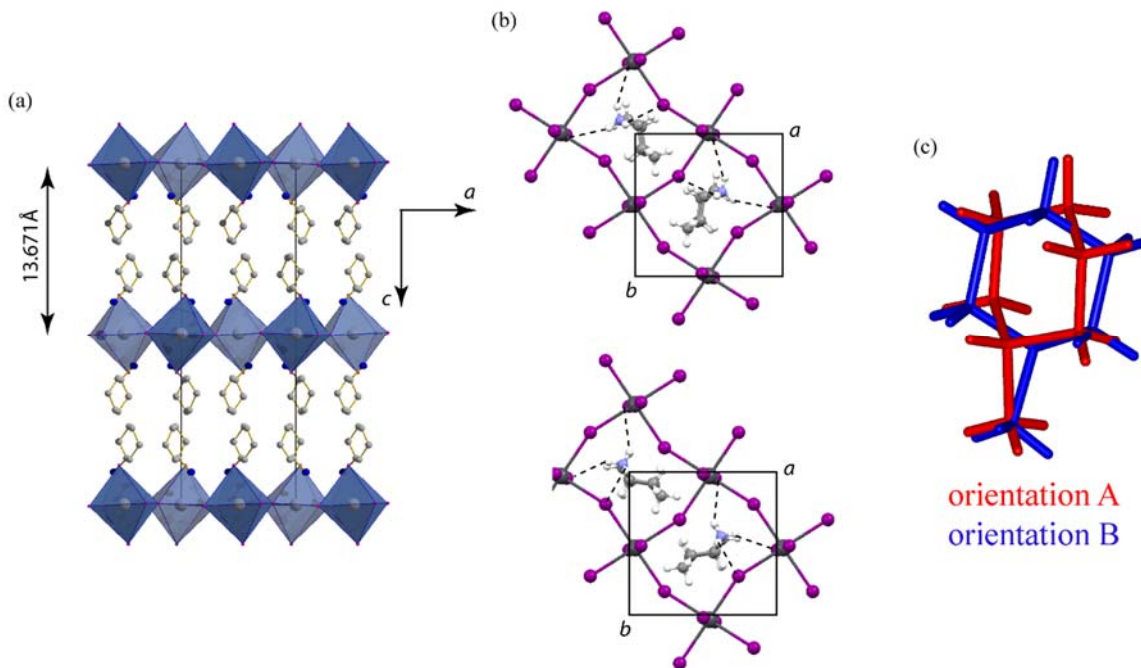


Figure 46. (a) Projection de la structure cristalline de C_6PbI_4 le long de la direction cristallographique b à température ambiante. Seule la configuration principale A des groupements organiques désordonnés est représentée. (b) Fragment de la structure montrant les liaisons hydrogène N-H...I pour les 2 orientations du groupement cyclo-hexylammonium. (c) Superposition des deux orientations du cation cyclo-hexylammonium.

Les mesures optiques réalisées par réflectance diffuse sur poudre ont révélé la présence d'un pic fin à 2.44 eV, attribuée à la présence d'excitons quasi-libres, et une bande d'absorption large située à 3.21 eV qui correspond aux transitions BV-BC. L'évolution du spectre en température indique la présence d'une transition de phase structurale du second ordre à $T_c = 336$ K. Cette transition a également été détectée par mesure de calorimétrie différentielle, et confirmée par spectroscopie Raman, en suivant par exemple l'évolution de la bande d'élongation Pb-I localisée à 98 cm^{-1} . La transition structurale est associée à une mise en ordre partielle du groupement organique. Ce désordre structural n'est cependant pas complètement statistique, le diagramme de diffraction de C_6PbI_4 présente en effet des phénomènes de diffusion diffuse (comme nous le verrons par la suite), que l'on peut interpréter comme une preuve de la présence de corrélations de courtes portées dans l'orientation des cations dans l'interfeuillet.

Le comportement à basse température du composé C_6PbI_4 est beaucoup plus complexe. L'équipe du professeur Boukheddaden a étudié en détail les propriétés de photoluminescence de ce composé en fonction de la température. A température ambiante, 2 pics de photoluminescence sont identifiés, et résultent l'un de la recombinaison radiative des excitons confinés dans les feuillets inorganiques (déplacement de Stokes relativement faible de 30 meV), et l'autre d'excitons liés à des défauts (déplacement de Stokes de l'ordre de 200 meV).

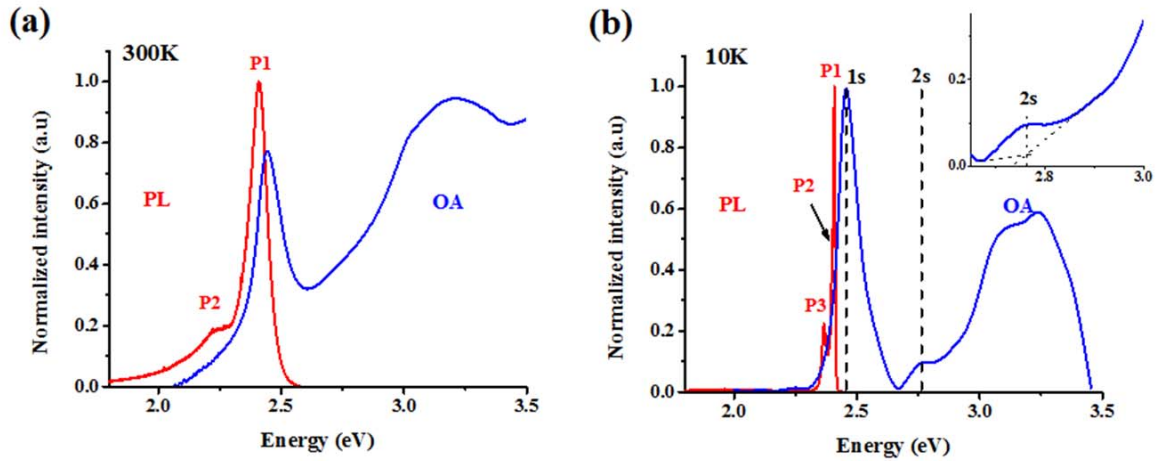


Figure 47. Spectres d'absorption optique (OA, bleu) et de photoluminescence (PL, rouge) à température ambiante (a) et à 10K (b).

L'évolution du spectre de photoluminescence montre à basse température l'apparition d'une bande très large (FWHM ~ 280 meV), dite de « lumière blanche », qui correspond à la formation d'excitons auto-piégés (« self-trapped excitons »). Ces derniers résultent d'une stabilisation de la paire électron-trou dans leur propre potentiel de déformation cristallin local, ils peuvent être considérés comme des défauts de l'état excité et sont la signature d'un fort couplage entre les phonons et les excitons. Les excitons auto-piégés sont similaires à de petits polarons (porteurs de charge associés à leur distorsion du réseau cristallin).

Des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal mettent en évidence une transition de phase structurale vers 138K, associée à la condensation de diffusion diffuse en pics de diffraction satellite (figure 48). Ces pics satellites peuvent être indexés à l'aide du vecteur de modulation $\vec{q} = 0.3829(5)\vec{a}^* + 0.5001(5)\vec{b}^* + 0.0000(7)\vec{c}^*$, ce qui indique une origine 2D à la transition de phase structurale ; la longueur d'onde de la modulation est $1/|\vec{q}| = 14.279\text{\AA}$.

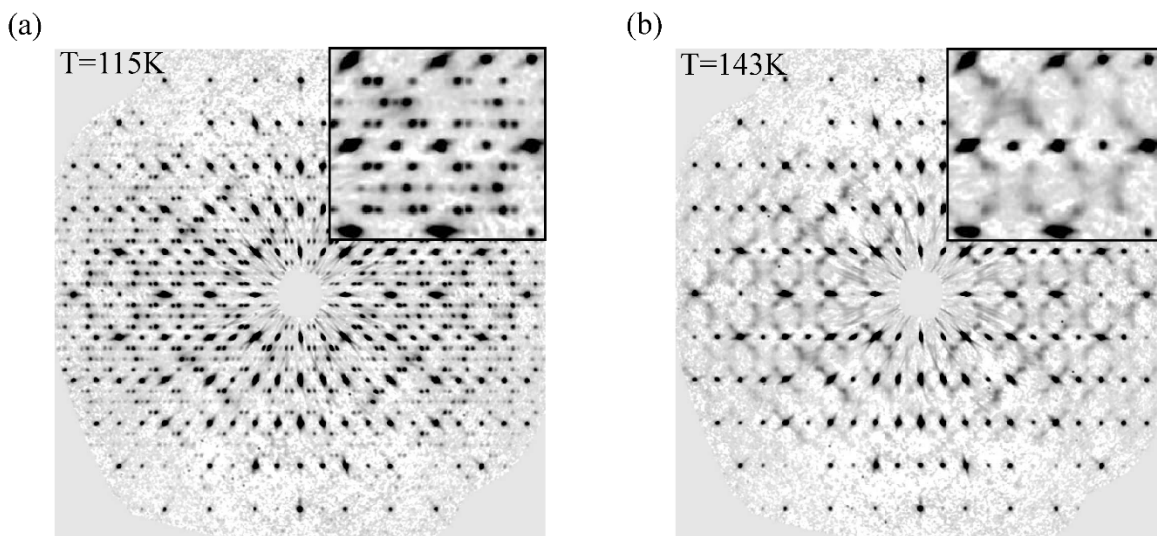


Figure 48. Reconstructions des sections (hk0) de l'espace réciproque à 115K et 143 K.

La structure cristalline modulée a été déterminée à l'aide du programme JANA2006 dans le super groupe d'espace $Pca2_1(\alpha \frac{1}{2} 0)$ non-centrosymétrique, en considérant un caractère displacif harmonique pour tous les fragments structuraux (composante inorganique et composante organique).

Sous l'effet des modulations de position, l'ensemble des paramètres structuraux tels que distances de liaison et angles sont également modulés. En particulier, les distances Pb-I ainsi que les angles pontant Pb-I-Pb sont très pertinents car ces paramètres permettent de quantifier les distorsions structurales au sein du feuillet inorganique, qui contrôlent la valeur du gap énergétique E_g . Les évolutions de ces paramètres sont illustrées à la figure 49 en fonction de la coordonnée interne t .

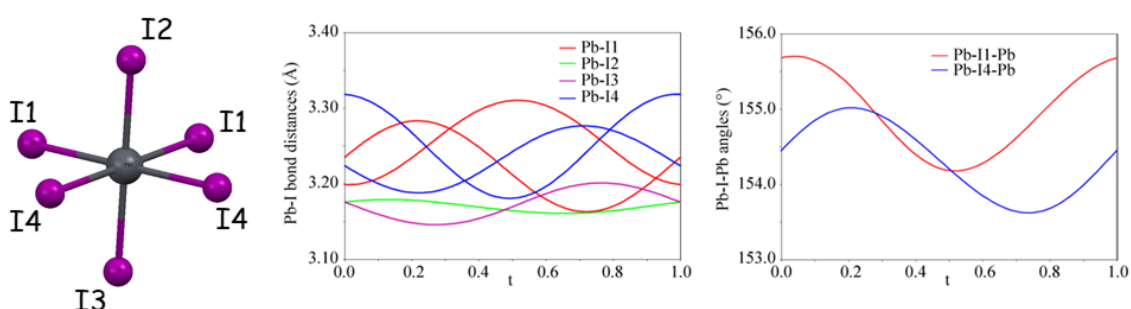


Figure 49. Evolution structurales des distances de liaison Pb-I et angles pontant Pb-I-Pb en fonction de la coordonnée interne t .

Au vue de ces résultats structuraux, nous sommes en mesure d'expliquer que le désordre structural observé à température ambiante ainsi que les fluctuations structurales qui y sont associées sont à l'origine de la diffusion diffuse. Lors de la transition de phase, les modulations de distances Pb-I et d'angles pontant Pb-I-Pb induisent une modulation des valeurs du gap énergétique, et perturbe les propriétés excitoniques du système. Le couplage exciton-phonon s'en trouve à son tour perturbé, ce qui induit une distribution de niveaux excitoniques auto-piégés, et ainsi l'apparition de la bande d'émission de lumière blanche. Il existe ici un lien fort entre la transition de phase structurale et l'évolution des propriétés excitoniques du composé. Il est également important de signaler que potentiellement, C_6PbI_4 devient ferroélectrique dans la phase modulée incommensurable.

III.3. Rôle des distorsions structurales dans l'émission de lumière blanche

Dans la continuité de ces travaux, nous avons envisagé de substituer intégralement l'halogène iode par le brome, et ainsi étudié le comportement en température du composé $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ (C_6PbBr_4). Celui-ci présente une architecture structurale 2D similaire à C_6PbI_4 , mais cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $Cmc2_1$ à température ambiante.

Par comparaison avec C_6PbI_4 , le composé bromé montre une émission très large de forme quasiment gaussienne et sans structure fine par excitation à 325 nm, avec un grand déplacement

de Stokes (1.2 eV), et qui couvre presque entièrement la gamme du visible (FWHM~660 meV) dès la température ambiante.

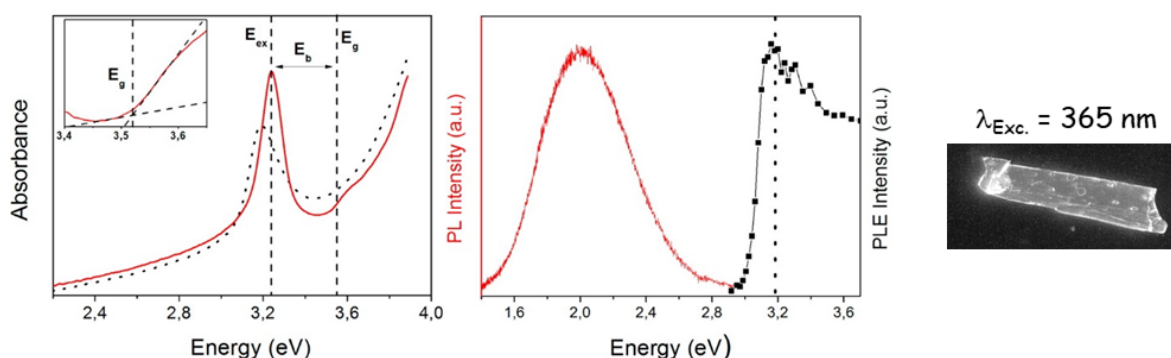


Figure 50. (gauche) spectre d'absorption électronique, (milieu) spectre de photoluminescence (excitation à 325 nm (3.815 eV)) à température ambiante²⁰⁸, (droite) émission de lumière blanche d'un monocristal.

A très basse température, le spectre de photoluminescence présente 2 nouveaux pics excitoniques dont l'évolution en température indique un quenching de cette luminescence vers 90 K et un transfert vers l'émission de lumière blanche qui s'en trouve renforcée.

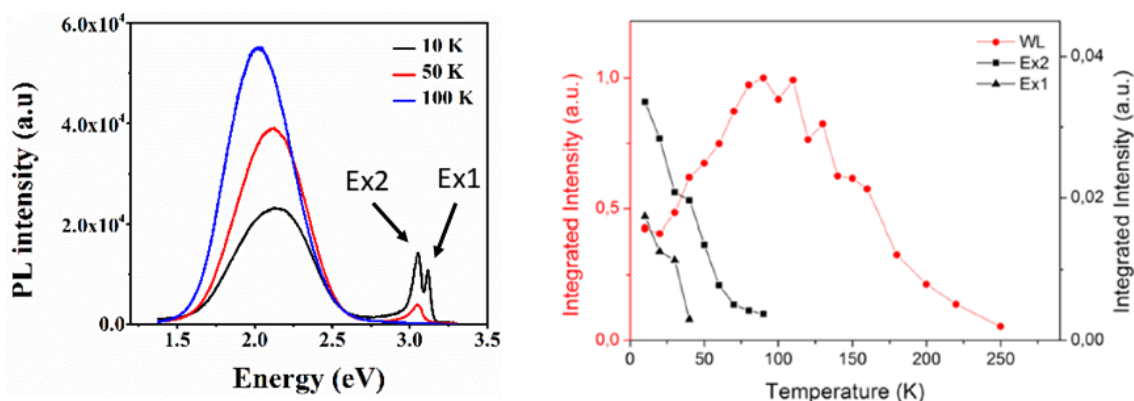


Figure 51. Evolution du spectre de photo-luminescence en fonction de la température, et intensités intégrées correspondantes des différentes contributions

Des mesures de photoluminescence résolue en temps ont permis de conclure que le processus excitonique dans C6PbBr4 est due à la coexistence d'excitons libres (« free excitons ») et excitons auto-piégés (« self-trapped excitons »).

Nous avons suivi l'évolution en fonction de la température de 300K à 90K de la structure cristalline par diffraction des rayons X. Cette évolution a montré un diagramme de phase extrêmement riche, caractérisé par plusieurs phases structurales et transitions de phase associées. Ces structures ne sont à l'heure actuelle pas toutes résolues.

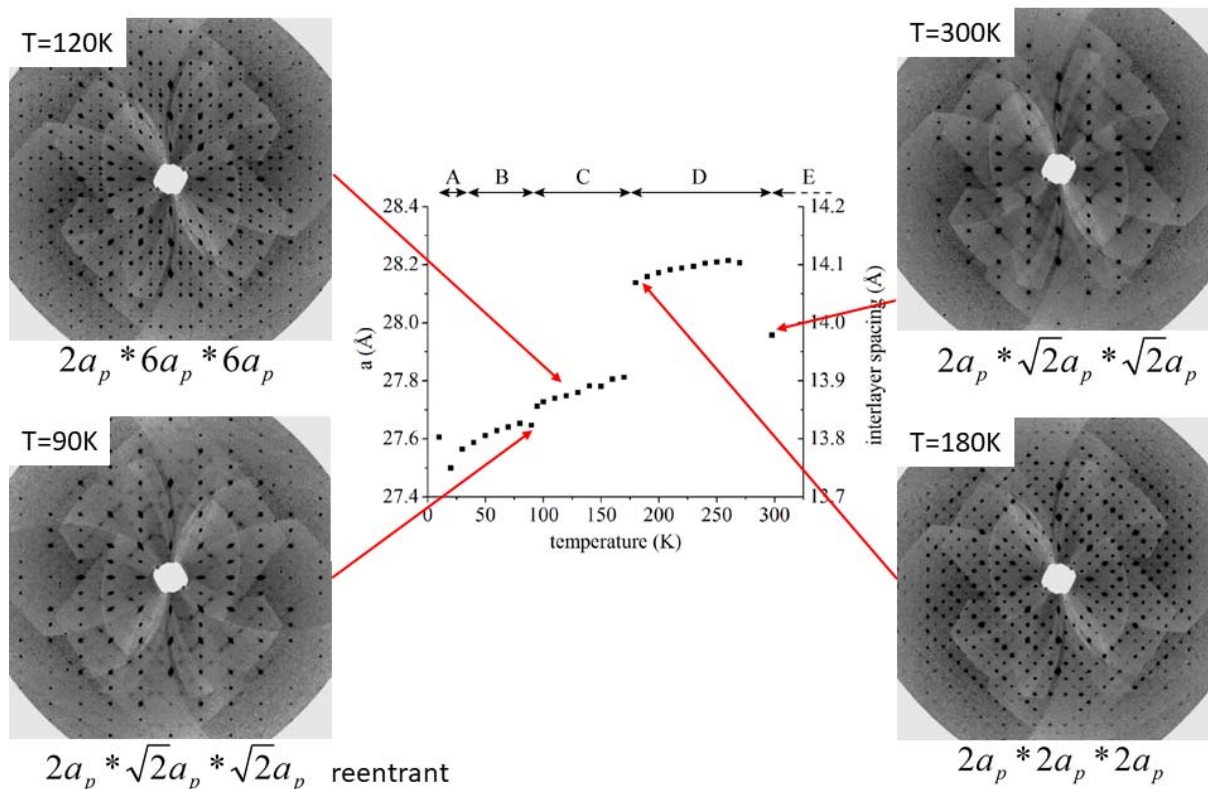


Figure 52. Diagramme de phase structural du composé C_6PbBr_4 sous la forme de l'évolution du paramètre de maille a et de la distance inter-feuillet en fonction de la température. Les reconstructions des sections $(hk0)$ de l'espace réciproque sont données pour chaque phase structurale.

III.4. Modèle microscopique de l'émission de lumière blanche, et contrôle par substitution chimique

Récemment, l'émission de lumière blanche a été rapportée par Dohner et collaborateurs, puis par Hu et collaborateurs sous excitation UV dans deux familles de pérovskites hybrides 2D : $(N-MEDA)[PbBr_{4-x}Cl_x]$ et $(EDBE)[PbBr_4]$ et $(EDBE)[PbI_4]$.²⁰⁹⁻²¹¹ La chromaticité de l'émission est particulièrement sensible à la composition en halogène de ces matériaux, et une efficacité quantique de photoluminescence de 9% a été rapportée. Presque simultanément, nous avons publié nos résultats sur l'émission de lumière blanche pour le composé C_6PbBr_4 . Depuis lors, ce domaine est en pleine explosion. Cette émission de large bande offre des perspectives très intéressantes dans le cadre du développement de LED à émission blanche. Nous nous sommes donc intéressés à optimiser les propriétés des composés de la famille $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbX_4]$ en utilisant la composition chimique des matériaux comme paramètre de contrôle. Comme nous avons pu le voir ci-dessus, le composé $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ présente une faible émission de lumière blanche, alors que le composé $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ présente une forte émission à température ambiante. L'architecture structurale globale est similaire pour ces deux composés, mais les groupes d'espaces sont différents. Nous avons alors synthétisé et étudié les solutions solides $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_xBr_{4-x}]$ afin d'induire de fortes distorsions structurales, à même de stabiliser des excitons auto-piégés, et donc d'offrir potentiellement une émission accrue.

$C6PbI4$ et $C6PbBr4$ cristallisent dans des groupes d'espace différents : $Pbca$ et $Cmc21$ respectivement, qui ne sont pas liés par une relation groupe sous-groupe. En revanche, ces deux groupes d'espace partagent un super-groupe en commun : $Cmce$. Etant donné les différents groupes d'espace, et les différentes orientations des structures par rapport aux axes principaux des mailles cristallines correspondantes, les symétries locales sont différentes.

Nous avons déterminé le diagramme de phase structural en fonction de la composition (Figure 53). Dans les régions riches en Br, le composé adopte la structure cristalline $C6PbBr4$ dans le groupe d'espace $Cmc21$, alors que dans la région riche en I, la structure cristalline se décrit dans le groupe d'espace $Pbca$. Une transition morphotropique est observée proche de la composition $x=2$. L'évolution des paramètres de maille ne suit pas une loi de Vegard habituelle pour les solutions solides. La zone transitoire pour $x \sim 2$ correspond à une transition morphotropique, qui peut être définie comme une transition entre deux phases qui diffèrent par leur composition. On rencontre ce genre de transition dans certains matériaux intéressants du point de vue technologique, comme les céramiques piezoélectriques $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, pour lesquelles le titanate de plomb ($PbTiO_3$) et le zirconate de plomb ($PbZrO_3$) forment une solution solide sur toute la gamme de composition. La région morphotropique dans une zone intermédiaire de composition est caractérisée par une transformation entre deux phases structurales, et peut présenter des hétérogénéités structurales, des nanodomains, des mises en ordre à courte portée, associés à la coexistence de phases, induisant des modifications drastiques des propriétés physiques (piezoélectricité, magnétostriction). Dans notre cas, nous n'avons pas mis en évidence de séparation de phase sur toute la gamme de composition, et en particulier proche de la région morphotropique.

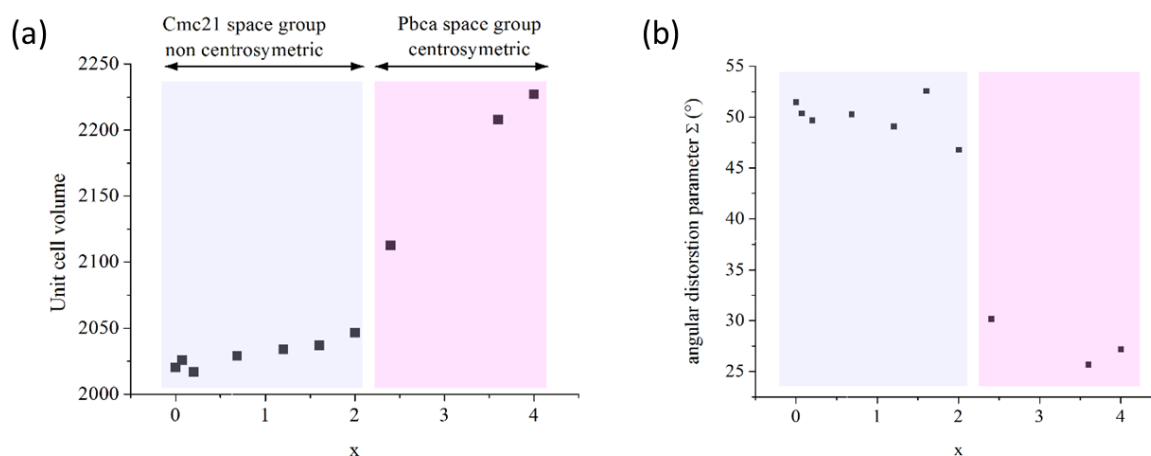


Figure 53. Evolution du volume de la maille cristalline et du paramètre de distorsion angulaire en fonction de la composition $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_xBr_{4-x}]$ avec $0 \leq x \leq 4$.

Lorsque l'ion Br^- est substitué par I^- dans le cristal, les distances de liaison Pb-X ainsi que les angles pontant Pb-X-Pb montrent des évolutions non monotones au passage de la transition morphotropique, avec des niveaux de distorsions structurales plus importants dans la région riche en Brome, ce qui est favorable à la formation d'excitons auto-piégés.

Les propriétés optiques des composés mixtes ont été étudiées par l'équipe du professeur Boukheddaden à Versailles.

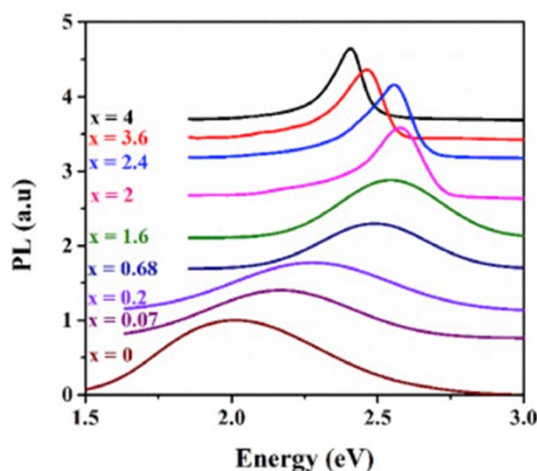


Figure 54. Spectre de photoluminescence des composés $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_xBr_{4-x}]$ en fonction de la composition.

Les spectres de photoluminescence présentent une forte dépendance en fonction de la composition. Le spectre de photoluminescence des composés mixtes avec une excitation à 3.815 eV (325 nm) montre une augmentation de la luminescence en augmentant la fraction d'iode. Lorsque la composition est riche en Br (composition de $x=0$ à $x=2$), on observe une forte émission de lumière blanche qui couvre toute la gamme du visible. L'émission de lumière blanche dépend fortement de la composition, elle est progressivement atténuée à l'approche de la transition morphotropique, et disparaît totalement au-delà de $x=2$ dans la région riche en iode. Nous avons constaté que l'intensité d'émission de lumière blanche dépend de manière linéaire avec le paramètre de distorsion angulaire des octaèdres.

En confrontant les propriétés optiques et structurales en fonction de la composition, cette étude a permis de valider l'hypothèse que l'émission de lumière blanche dans cette famille de composés est contrôlée par la distorsion de la structure sous-jacente. Cette étude démontre également qu'il est possible d'ajuster les propriétés excitoniques des composés de la famille $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_xBr_{4-x}]$ sur toute la gamme de composition, aucune séparation de phase n'étant observée.

A partir des résultats obtenus sur l'ensemble de la famille de composés $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_xBr_{4-x}]$, nous pouvons avancer une explication sur l'origine de l'émission de lumière blanche. Cette émission résulte de la présence d'excitons auto-piégés dans leur propre déformation du réseau cristallin sous l'effet d'un fort couplage exciton-phonon. Il a été montré que les modes de vibration d'élongation Pb-X de basse fréquence contribuent à ce couplage vibronique. Comme illustré sur la figure 54, la transformation d'un exciton libre en exciton auto-piégé requière soit le franchissement d'une barrière énergétique, liée à l'énergie nécessaire à la déformation élastique pour localiser l'exciton (équivalent à l'énergie de liaison E_b de l'exciton), soit un processus tunnel. Ces deux processus sont notés (2) et (3) sur la figure 54. Dans certains cas, l'exciton libre peut directement relaxer vers un exciton auto-piégé, sans passer par le minimum énergétique de la bande de l'état excité (noté (1) sur la figure 55).

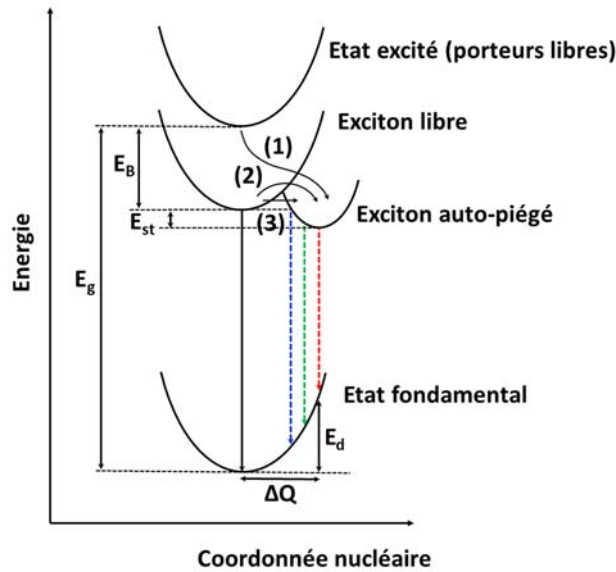


Figure 55. Diagramme énergétique pour un système de coexistence d'excitons libres et d'excitons auto-piégés. 3 chemins distincts sont représentés pour le peuplement d'excitons auto-piégés : (1) relaxation directe, (2) franchissement thermique de la barrière, (3) tunneling. E_g est l'énergie du gap, E_b l'énergie de liaison de l'exciton, E_{st} l'énergie d'auto-piégeage, et E_d l'énergie de déformation du réseau cristallin.

Fort de ces résultats, nous avons envisagé de substituer le métal Plomb par du Cadmium. Nous avons ainsi élaboré et étudié le composé $(C_6H_{11}NH_3)_2[CdBr_4]$ qui présente une distorsion structurale extrême, aussi bien au niveau de l'octaèdre $[CdBr_6]$ que des angles pontant Cd-Br-Cd. La photoluminescence résultante est caractérisée par une bande d'émission très large constituée de deux pics attribués pour l'un aux excitons auto-piégés dans la charpente inorganique, et pour l'autre à des excitons localisés sur les cations organiques suite à un transfert d'énergie inorganique \rightarrow organique.

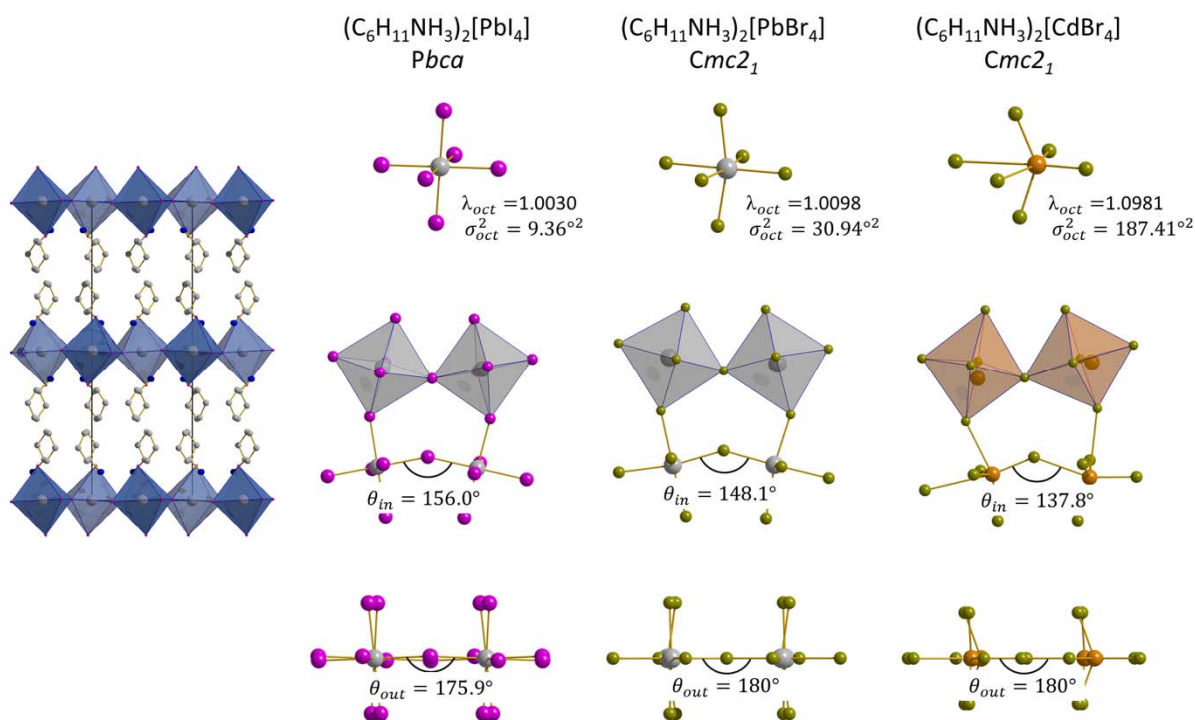


Figure 56. Relation entre les structures cristallines des composés $(C_6H_{11}NH_3)_2[BX_4]$, avec $B=Pb, Cd$ et $X=Br, I$.

III.5. Ferroélectricité sous pression du composé $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$

Sun et collaborateurs ont étudié la polarisation du composé C_6PbBr_4 sous champ en fonction de la température.²¹² Un comportement ferroélectrique a été mis en évidence avec une polarisation à saturation relativement élevée pour un composé moléculaire ou hybride ($10 \mu C.cm^{-2}$), supérieure aux valeurs reportées pour KH_2PO_4 ($5 \mu C.cm^{-2}$), et seulement la moitié des valeurs rapportées pour les meilleurs ferroélectriques organiques tels que le bromure de Diisopropylammonium ($23 \mu C.cm^{-2}$). La transition ferroélectrique-paraélectrique est déterminée à 370K, avec une légère hystérèse. La structure cristalline dans la phase paraélectrique présente un désordre parfait des groupements cyclohexylammonium, induisant une compensation des moments dipolaires moléculaires. De la même manière, le groupe d'espace centrosymétrique $Cmce$ de la structure dans la phase haute température paraélectrique induit une parfaite annulation de la polarisation de la charpente inorganique sous l'effet des distorsions.

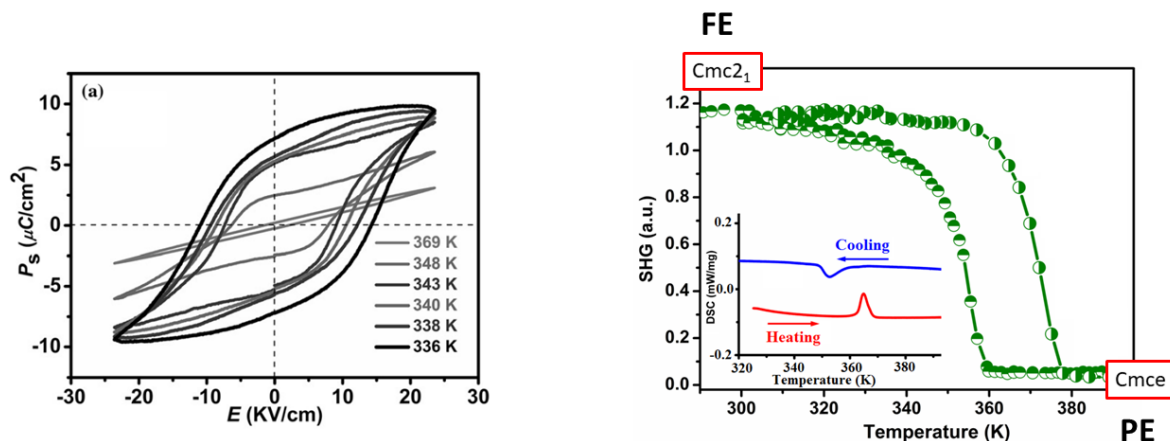


Figure 57. Cycles P-E en fonction de la température de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$.²¹²

Avec pour objectif de moduler les propriétés structurales du composé $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, en particulier les distorsions de la charpente inorganique pour exacerber l'émission de lumière blanche, nous avons conduit une étude de son comportement structural et optique sous pression. Nous avons pour cela utilisé une cellule pression à enclume diamant montée sur le diffractomètre D8 du laboratoire. Un monocristal de C_6PbBr_4 a été placé dans la cellule pression en utilisant de l'huile de silicone comme milieu transmetteur de pression, et un cristal de rubis comme sonde interne de pression. L'évolution de la structure sous pression a permis de mettre en évidence une transition de phase structurale à pression relativement modeste de 1.75 GPa, associée à une mise en ordre complète du cation organique confiné dans l'espace interfeuillet. L'absence de changement de groupe d'espace (groupe polaire $Cmc2_1$) et de groupe ponctuel ($mm2$) lors de la transition permet de conclure que la structure haute pression conserve le caractère ferroélectrique. La mise en ordre complète du cation organique (moment dipolaire moléculaire) induit même un renforcement de la polarisation.

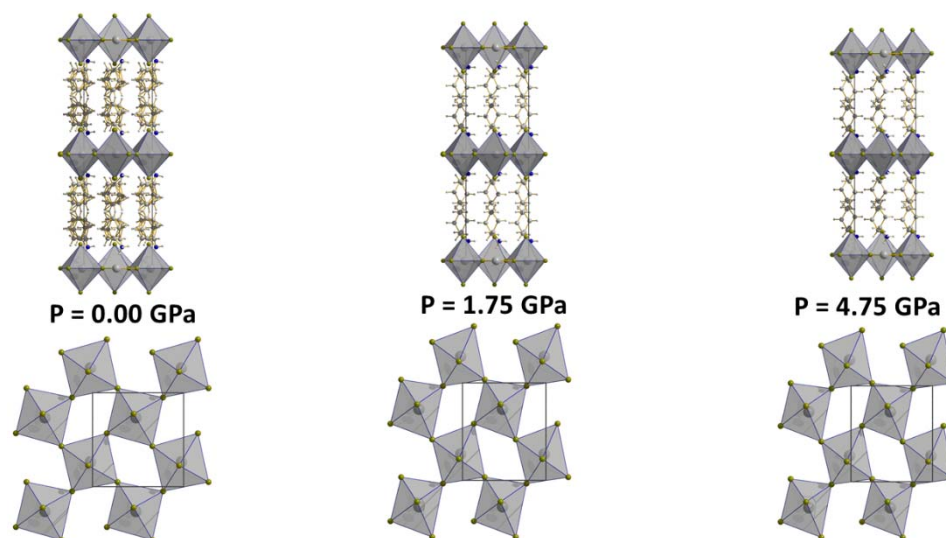


Figure 58. Evolution de la structure cristalline de C_6PbBr_4 en fonction de la pression

A partir des structures déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal, Ashanti Bergonzoni (étudiante en thèse au laboratoire Foton, Rennes, sous la supervision de Jacky

Even) a calculé à l'aide du logiciel SIESTA la structure de bande de C6PbBr4 sous pression. Ces calculs ont montré une augmentation de la largeur de bande interdite à la transition de phase, accompagnée par une exacerbation de l'effet Rashba, ce qui traduit une augmentation de la levée de dégénérescence des bandes spin-up et spin-down dans la structure de bande. Dans ce cas, le gap électronique devient légèrement indirect.

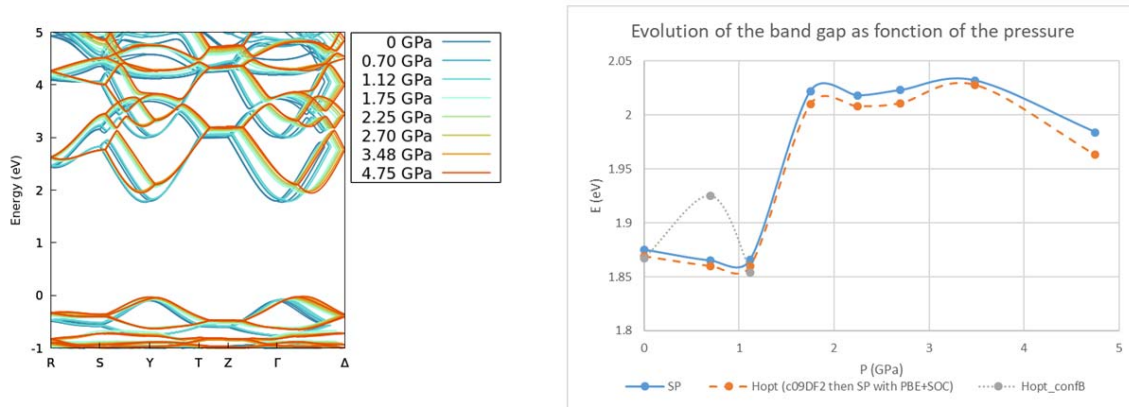


Figure 59. (gauche) structure de bande en fonction de la pression. (droite) Evolution de la largeur de bande interdite en fonction de la pression.

Nous avons en parallèle réalisé avec Maxime Deutsch (MCF CRM2) des études sous pression sur monocristal de la photoluminescence, en utilisant le montage développé au laboratoire sur le diffractomètre STOE-STADIVARI. La pression induit de fortes modifications du spectre de photoluminescence. A pression, réduite, la bande d'émission de lumière blanche s'intensifie progressivement jusqu'à la transition de phase structurale sous pression. A 1.75 GPa, l'émission de lumière blanche disparaît intégralement, alors qu'un pic excitonique fin émerge. Ce pic excitonique subit progressivement un décalage vers le rouge sous pression.

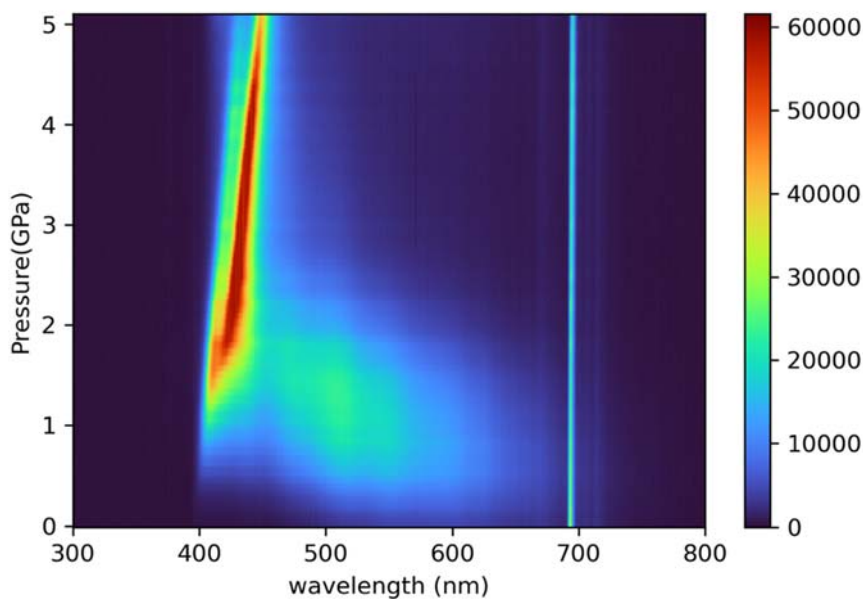


Figure 60. Evolution du spectre de photoluminescence sous pression

Nous avons ainsi mis en évidence un changement spectaculaire de comportement optique sous pression, reflet de la modification de la structure de bande, et en particulier des niveaux excitoniques.

III.6. Conclusions et enjeux

Mes travaux de recherche sur les matériaux pérovskites hybrides halogénées m'ont amené à établir des relations entre la structure, les propriétés de symétrie et les propriétés optiques et électroniques. Nous avons utilisé la substitution en halogène pour contrôler la structure cristalline et la symétrie des composés $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_xBr_{4-x}]$, et ainsi moduler les propriétés de photoluminescence. Nous avons montré que pour le composé ferroélectrique $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, la pression est un excellent moyen pour stabiliser et exacerber la polarisation, tout en augmentant l'effet Rashba. Ces résultats sont intéressants pour plusieurs raisons :

1) L'exploitation de la ferroélectricité dans le domaine des pérovskites hybrides halogénées revêt actuellement un énorme enjeu, en laissant envisager des applications technologiques dans le domaine de la transformation de l'énergie mécanique (exploitation de la piezoélectricité), du photovoltaïque ou des photodétecteurs (exploitation de la photo-ferroélectricité). Certains matériaux pérovskites hybrides ont en effet des performances en termes de coefficient piezoélectrique (d_{33}), de polarisation à saturation (P_s) ou de température de Curie (T_c) qui peuvent rivaliser avec les céramiques pérovskites oxydes ($BaTiO_3$, $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, $BiFeO_3$). L'avantage réside ici dans la possibilité de design chimique, d'élaboration à bas coût par des méthodes de chimie en solution. L'implication de la ferroélectricité dans les performances photovoltaïques est quant à lui extrêmement débattu ; théoriquement, la présence d'un champ électrique interne à l'échantillon doit favoriser à la fois la séparation et la migration des porteurs de charge, améliorant le rendement photovoltaïque, sans que cela n'ait été prouvé de manière conclusive. Ce domaine est extrêmement actif.

2) L'un des objectifs de la spintronique est de parvenir à contrôler le spin par un champ électrique. Les pérovskites hybrides disposant d'un fort couplage spin-orbite et pour certaines d'une structure non-centrosymétrique présentent un fort effet Rashba qui correspond à une levée de dégénérescence des bandes de spin. Certains systèmes ont révélé un éclatement énergétique de l'ordre de plusieurs dizaines de milli électron-volts dans la structure de bande. La combinaison avec un comportement ferroélectrique offrirait la possibilité à un contrôle électrique de l'effet Rashba, exploitable dans des dispositifs spintroniques. Ces phénomènes reposent sur la symétrie du composé : une stratégie en plein essor consiste à utiliser des cations ammoniums chiraux pour forcer la brisure du centre d'inversion de la structure cristalline et induire un transfert de chiralité du réseau organique vers la charpente semiconducteur. Des applications en émission ou détection de lumière polarisée sont ainsi envisagées.

Chapitre IV. PLATEFORME MULTICONTRAÎNTE DE DIFFRACTION DES RAYONS X RESOLUE EN TEMPS

Chapitre IV. PLATEFORME MULTICONTRAÎNTE DE DIFFRACTION DES RAYONS X RÉSOUE EN TEMPS

Encadrement : Nicolas Casaretto (M1 en 2012, M2 en 2013, thèse en 2017), Krzysztof Konieczny (post-doc ANR en 2022)

Publications : ^{213–215}

La détermination structurale d'états excités de courte durée de vie ou l'étude des processus dynamiques rapides ou ultra-rapides ont révolutionné le domaine de la cristallographie. Ces études résolues en temps sont de nos jours réalisées communément sur grands instruments, synchrotrons ou sources laser à électrons libres (XFEL), c'est-à-dire des sources de rayons X intrinsèquement pulsées, et sont appropriées pour des résolutions temporelles relativement courtes (sub-microseconde).^{216–219} Elles font appel soit à des faisceaux monochromatiques ou polychromatiques (diffraction de Laue) de rayons X. Quelques dispositifs alternatifs ont été proposés en utilisant des sources laser plasma dont les impulsions X sont ultra-brèves, mais la divergence du faisceau les rend plutôt appropriés pour la diffraction de poudres ou des mesures de réflectivité.^{220,221} Notre motivation a été de concevoir et réaliser une instrumentation de diffraction des rayons X résolue en temps basée sur un diffractomètre monocristal de laboratoire, et appropriée pour les échelles de temps relativement longues, de la seconde à la milliseconde. Cette gamme temporelle est complémentaire des dispositifs synchrotron (ns-ps) et XFEL (sub picoseconde). Notre approche repose sur un schéma de mesure de type pompe sonde, et fait appel à une nouvelle génération de détecteur rapide à comptage de photons. L'objectif est de parvenir à enregistrer un jeu de donnée de diffraction des rayons X complet à résolution atomique, approprié pour une réelle résolution structurale.

IV.1. Le principe pompe-sonde appliqué à la diffraction des rayons X

Le principe général d'une étude résolue en temps est (1) de perturber le système depuis sa configuration d'équilibre à l'aide d'une pompe, puis (2) de sonder sa réponse à la perturbation. On obtient de cette manière des informations sur la susceptibilité du système, c'est-à-dire sa propension à suivre la contrainte appliquée.

IV.1.1 Utilisation d'une source de rayons X pulsée

Le principe stroboscopique pompe-sonde est couramment utilisé en diffraction des rayons X résolue en temps. Il consiste à appliquer une perturbation répétitive (une séquence d'impulsions laser, de pulses de pression, un champ électrique alternatif) sur un échantillon. Cette perturbation déclenche une cascade d'évènements temporels dans l'échantillon ; une impulsion de rayons X est ensuite envoyée après un délai ajustable Δt , et le signal de diffraction correspondant est enregistré sur le détecteur. Pour les processus réversibles, une technique stroboscopique est utilisée où des milliers de cycles pompe-sonde sont répétés sur l'échantillon et le signal de diffraction accumulé sur le détecteur avant sa lecture. Un rapport signal sur bruit adéquat est ainsi atteint. Suivant ce protocole, chaque pulse de pompe est suivi par un seul pulse de sonde.

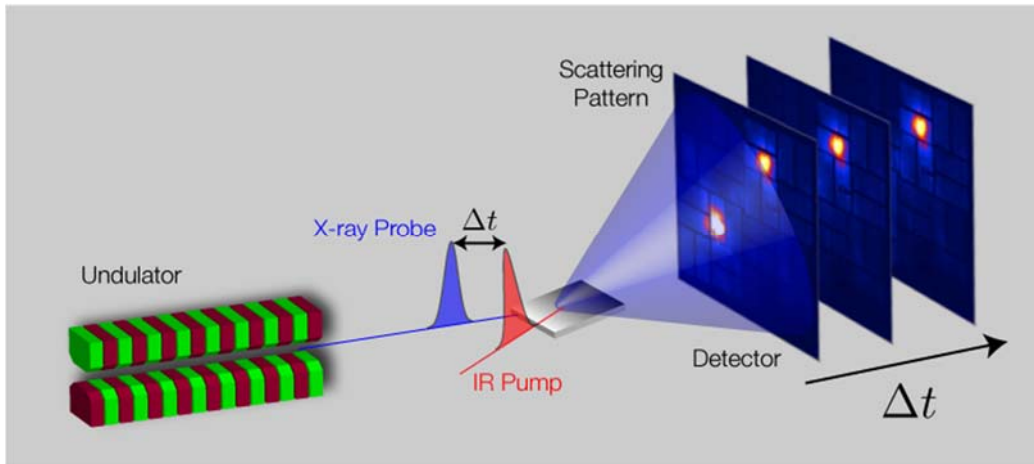


Figure 61. Principe de diffraction résolue en temps pompe optique – sonde diffraction. (<https://unlcms.unl.edu/physics-astronomy/fuchs-group/ultrafast-x-ray-diffraction>)

L'évolution en fonction du temps de la structure atomique hors-équilibre de l'échantillon est déterminée en mesurant et analysant le signal de diffraction en faisant varier le délai Δt (figure 61). Traditionnellement, un faisceau de rayons X pulsé, tel que celui issu du rayonnement synchrotron ou d'un XFEL, ou en utilisant un chopper mécanique est utilisé conjointement à un détecteur conventionnel à intégration (CCD). Ceci correspond au premier cas de la figure 62. L'impulsion de pompe est synchronisée sur les pulses de rayons X issus de la source en ajustant le délai Δt .

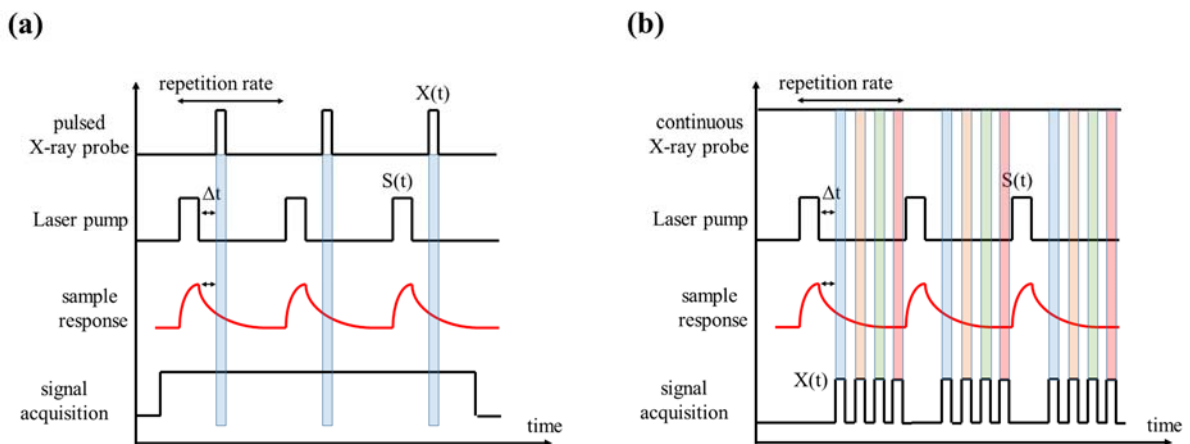


Figure 62. Principe d'une mesure de diffraction des rayons X résolue en temps de type pompe-sonde avec (a) une source de rayons X pulsée et un détecteur conventionnel à intégration (CCD), et (b) une source de rayons X conventionnelle et un détecteur rapide à comptage de photons. Le signal est ici échantillonné sur 4 canaux.

Ce schéma permet d'atteindre des résolutions temporelles sub-picoseconde, mais la fenêtre de mesure (rectangle bleu sur la figure 62) est extrêmement petite par rapport à la durée d'un cycle pompe sonde (par exemple 100ps durant un cycle de 100ms à 10Hz). La majorité des rayons X issus de la source ne participent pas au signal accumulé sur le détecteur. Chaque expérience correspond à une étude à un délai Δt unique. La détermination d'une cinétique complète échantillonnée sur n points nécessite de répéter n fois pour n délais différents ($\Delta t_1, \Delta t_2, \Delta t_3, \dots$).

IV.1.2. Application à la détermination de la structure de l'état triplet de l'ion $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]^{4-}$

J'ai contribué à ce domaine de recherche lors de mon post-doctorat dans l'équipe du professeur Philip Coppens (New-York State University at Buffalo), en participant aux développements logiciel, permettant d'effectuer des affinements structuraux par méthode des moindres-carrés contre les rapports de réponse $\eta(hkl) = [I^{on}(hkl) - I^{off}(hkl)]/[I^{on}(hkl) + I^{off}(hkl)]$. Cette approche est basée sur une philosophie de traitement en perturbation, en considérant l'évolution de la structure cristalline par rapport à la structure cristalline de l'état fondamental considérée comme référence.

Nous avons validé cette approche en déterminant la distorsion de l'ion $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]^{4-}$ [pop = pyrophosphate, $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)^{2-}$] dans son état triplet ${}^3A_{2u}(d\sigma^* \rightarrow p\sigma)$ au sein du cristal $(\text{TEA})_3\text{H}(\text{Ptpop})$ (où TEA = tetraethylammonium).²¹⁴ Les mesures ont été réalisées sur la ligne de lumière X3 du National Synchrotron Light Source, en utilisant un dispositif instrumental dédié à la diffraction des rayons X résolue en temps monochromatique (approche pompe-sonde stroboscopique).²²² Durant l'expérience, un laser Nd/YAG triplé ($\lambda = 355$ nm) a été utilisé comme source d'excitation, avec un taux de répétition de 5100 Hz, correspondant au cycle de travail du synchrotron, et synchronisé avec les pulses de rayons X. Ces derniers ont été produit à l'aide d'un chopper mécanique rotatif placé dans le trajet des rayons X incidents sur l'échantillon, produisant des impulsions de 33 μs . Dans un premier temps, une mesure de l'état fondamental (sans laser) a été réalisée afin de fournir une structure de référence. Dans un deuxième temps, la mesure pompe sonde a été conduite afin de déterminer l'ensemble des valeurs des rapports de réponse $\eta(hkl)$ pour chaque réflexion de Bragg (hkl). L'affinement structural contre les rapports de réponse, réalisé grâce au logiciel LASER,²¹⁵ a permis de mettre en évidence une réorganisation structurale de l'ion $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]^{4-}$, caractérisée par un raccourcissement de la liaison intramoléculaire Pt...Pt de 0.28(9) Å, comme attendu par le mécanisme proposé de transfert électronique d'une orbitale Pt-Pt antiliante $d\sigma^*$ vers une orbital p faiblement liante. L'affinement structural a conduit à une estimation de la population d'état excité de l'ordre de 2.0(3)%.

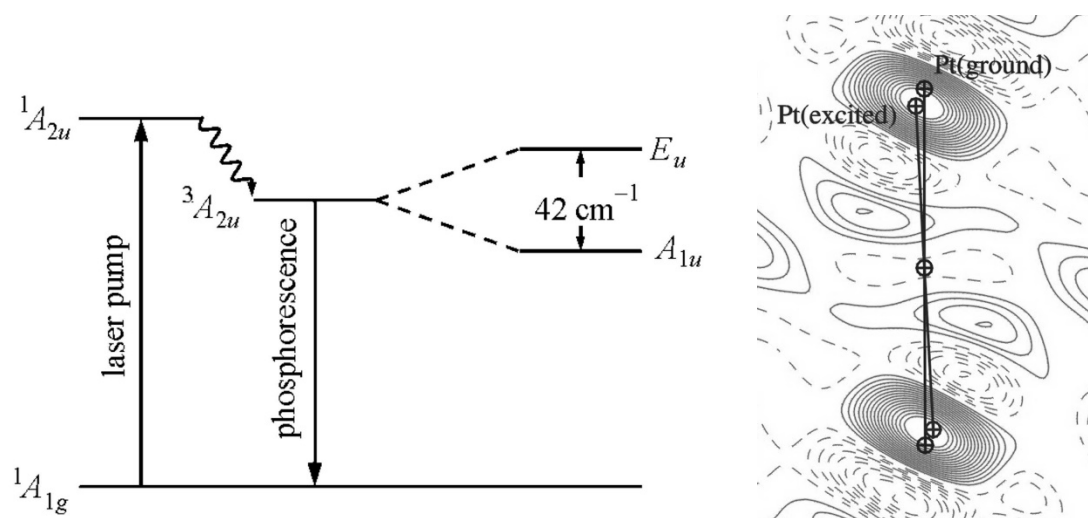


Figure 63. (gauche) diagramme énergétique schématisé de l'ion $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]^{4-}$, (droite) carte de densité électronique de photodifférence montrant le déplacement des atomes de Pt dans l'état triplet ${}^3A_{2u}$ (contours de $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$).²¹⁴

Ces résultats ont démontré la possibilité de déterminer la structure cristalline d'un état excité transitoire par diffraction de rayons X monocristal d'un composé moléculaire. Depuis, plusieurs études similaires ont été menées, essentiellement sur des complexes de coordination.²²³⁻²³⁰ Le protocole de mesure utilisé dans cette expérience pionnière faisait appel à un chopper mécanique pour cadencer le faisceau de rayons X incident. La structure intrinsèque du rayonnement synchrotron n'était pas utilisée, étant donnée la résolution temporelle désirée (33 μ s). De même, un détecteur à rayons X rapide n'était pas nécessaire. Un tel dispositif peut techniquement être appliqué sur une source de rayons X de laboratoire, tel qu'un tube à rayons X ou une anode tournante. L'équipe du professeur Coppens a implémenté un tel dispositif sur un diffractomètre de laboratoire équipé d'une anode tournante Bruker et d'un détecteur CCD, le chopper permettant de générer des impulsions de rayons X de durée quelques μ s. La structure cristalline de l'état excité du dérivé luminescent 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene a été déterminée par Basuroy et collaborateurs en utilisant ce montage expérimental.^{228,229}

IV.2. Développement d'une expérience de photocristallographie résolue en temps de laboratoire

Nous avons au laboratoire CRM2 décidé de développer une expérience de diffraction des rayons X résolue en temps, en utilisant le principe pompe-sonde, mais sans faire appel à un chopper mécanique dont la synchronisation est relativement délicate. Nous avons pour cela exploité les possibilités offertes par les nouvelles générations de détecteur à pixels hybrides à comptage de photon direct. Cette instrumentation a été développée et validée dans le cadre de la thèse d'Emmanuel Wenger en utilisant un champ électrique alternatif comme pompe.^{231,232} Lors de la thèse de Nicolas Casaretto que j'ai co-encadrée, nous avons développé l'approche photocristallographie résolue en temps, en utilisant un laser pulsé nanoseconde comme moyen de pompe.²¹³

IV.2.1. Principe pompe-sonde avec un détecteur à comptage de photons

Le schéma de principe pompe-sonde présenté précédemment peut être adapté en utilisant une source de rayons X continue conventionnelle (tube à rayons X de laboratoire) ou un faisceau de rayons X quasi-continu (synchrotron quand sa structure temporelle n'est pas exploitée). Un détecteur rapide doit dans ce cas être utilisé pour échantillonner le signal diffracté ; le détecteur est synchronisé sur les impulsions de la pompe. L'électronique interne du détecteur permet de le déclencher à l'aide d'un signal externe (trigger) et donc de choisir la position Δt de chaque fenêtre de mesure. Le signal accumulé par le détecteur pour chaque cycle pompe sonde est sommé en interne. L'image de diffraction correspondante est enregistrée sur le disque après plusieurs milliers de cycles répétitifs pour atteindre le rapport signal sur bruit adéquat.

L'électronique interne rapide (de l'ordre de 100ns) des détecteurs à comptage de photon permet de plus de définir et de multiplexer plusieurs fenêtres de mesure à des délais différents (Δt_1 , Δt_2 , Δt_3 , ...), et ainsi d'enregistrer une cinétique complète en une seule expérience. La durée de chaque fenêtre est cependant limitée par le faible flux de rayons X de la source. Ce schéma est approprié pour une expérience de diffraction des rayons X résolue en temps de laboratoire (figure 62b). Cette approche est parfois appelée mode pompe-multisonde, par comparaison avec

un mode pompe-sonde habituel qui ne permet de mesurer qu'à un délai Δt unique et nécessite de reproduire l'expérience pour plusieurs délais afin d'obtenir une cinétique temporelle complète.

IV.2.2. Construction du premier montage (2012-2017)

Dans le cadre de la thèse d'Emmanuel Wenger (2012-2015), une expérience stroboscopique d'études de cristaux sous champ électrique a été développée en combinant un détecteur à pixels hybrides XPAD, un diffractomètre à rayons X conventionnel, équipé d'une microsource à rayons X à la longueur d'onde du molybdène, et d'un goniomètre en géométrie Kappa. Cette expérience a permis d'étudier la réponse piezoélectrique de cristaux soumis à un champ électrique commuté (champ périodique carré de séquence $V^+-V^0-V^-V^0$). Le mode stacking fournit dans ce cas 4 images de diffraction par cycle pompe-sonde, correspondant aux 4 paliers de champ électrique.

En parallèle, dans le cadre de la thèse de Nicolas Casaretto que j'ai co-encadré (2013-2017), nous avons adapté cette expérience pour réaliser des mesures de diffraction des rayons X de manière stroboscopique sous excitation laser pulsé. Le schéma général de l'expérience est illustré sur la figure 64. Il s'agit de combiner sur un même instrument deux expériences : une mesure d'absorption optique transitoire, et une mesure de diffraction des rayons résolue en temps. Un système de pompe, constitué d'un laser pulsé Nd-YAG et d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) délivre les impulsions de pompe (durée 4ns, accordable en fréquence, gamme de longueur d'onde 400-700nm). Le faisceau issu du laser de pompe est ajusté en longueur d'onde grâce à l'oscillateur paramétrique optique, puis acheminé jusqu'à l'échantillon par un ensemble de miroirs. Un second laser (laser sonde), continu est également acheminé jusqu'à l'échantillon monocristallin. Une photodiode rapide placée derrière l'échantillon permet de détecter le signal du laser de sonde transmis par l'échantillon, le signal est enregistré à l'aide d'un oscilloscope. Cette première expérience d'absorption optique transitoire permet d'enregistrer la réponse optique du cristal suite à l'excitation du laser de pompe. La réponse structurale de l'échantillon est obtenue par diffraction des rayons X sur le détecteur XPAD. Ce dernier est asservi au laser de pompe grâce à une électronique de synchronisation développée au laboratoire par Paul Alle. Un cycle pompe-sonde est ici défini comme la durée entre deux impulsions laser sur l'échantillon. Nous avons mesuré un flux de photons de pompe de 9.10^{18} photons.cm⁻² par pulse à 450 nm en utilisant un trou de diamètre 100 μ m placé à la position de l'échantillon. Pour un cristal moléculaire usuel (tel que le nitroprussiate de sodium utilisé pour la validation du montage, voir ci-dessous), cela correspond à environ 2000 photons par molécule par impulsion laser.

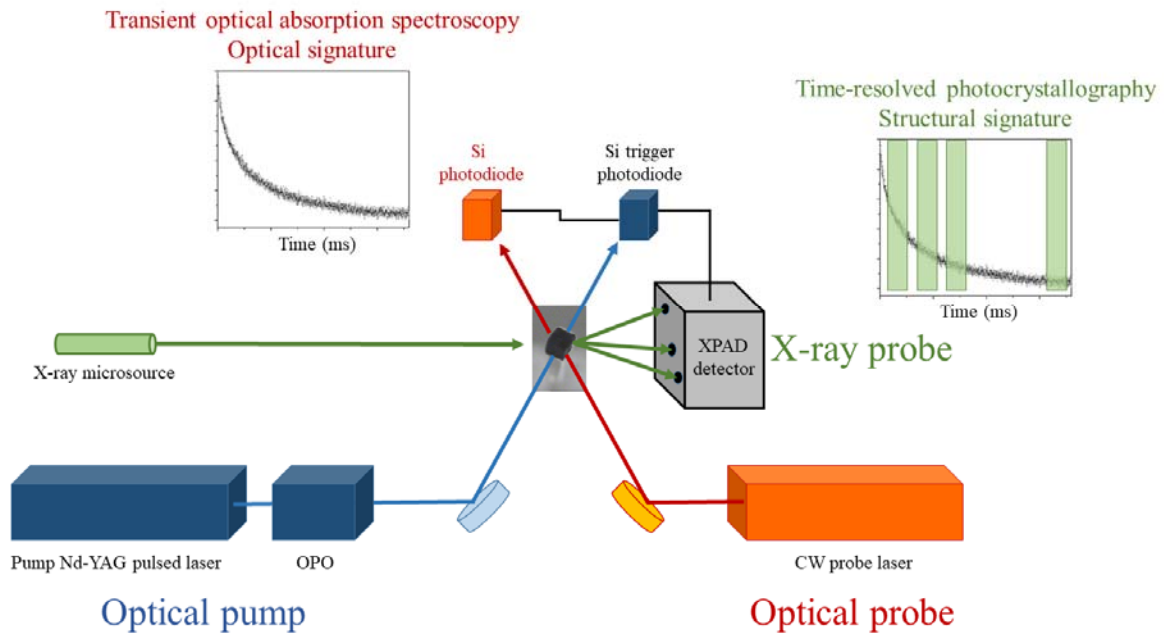


Figure 64. Schéma général de l'expérience de photocristallographie (2012-2017).

IV.2.3. Modes de mesure

Une séquence complète de mesure est illustrée sur la figure 65 dans le cas d'une fréquence de répétition de 10 Hz, soit une durée de 100 ms entre 2 impulsions laser. Le détecteur XPAD permet d'acquérir 4 images, qui sont sommées et stockées dans la mémoire interne du détecteur. Les 4 fenêtres de mesure sont parfaitement ajustables en position et durée durant les 100 ms. La fenêtre 4 est systématiquement placée juste avant l'impulsion laser afin de fournir une image de référence de l'état fondamental. La mesure est effectuée de manière répétitive afin d'obtenir un rapport signal sur bruit adéquat.

Si nous choisissons par exemple des fenêtres de 4 ms, ce qui constitue donc la résolution temporelle de l'expérience, et 1000 cycles pompe sonde répétitifs, cela correspond à un équivalent de 4 s d'exposition par fenêtre de mesure pour un temps de mesure total de 100 s. Dans ce cas, seulement 16% des photons X fournis par la source contribuent au signal diffracté accumulé sur le détecteur : ce n'est pas optimal !

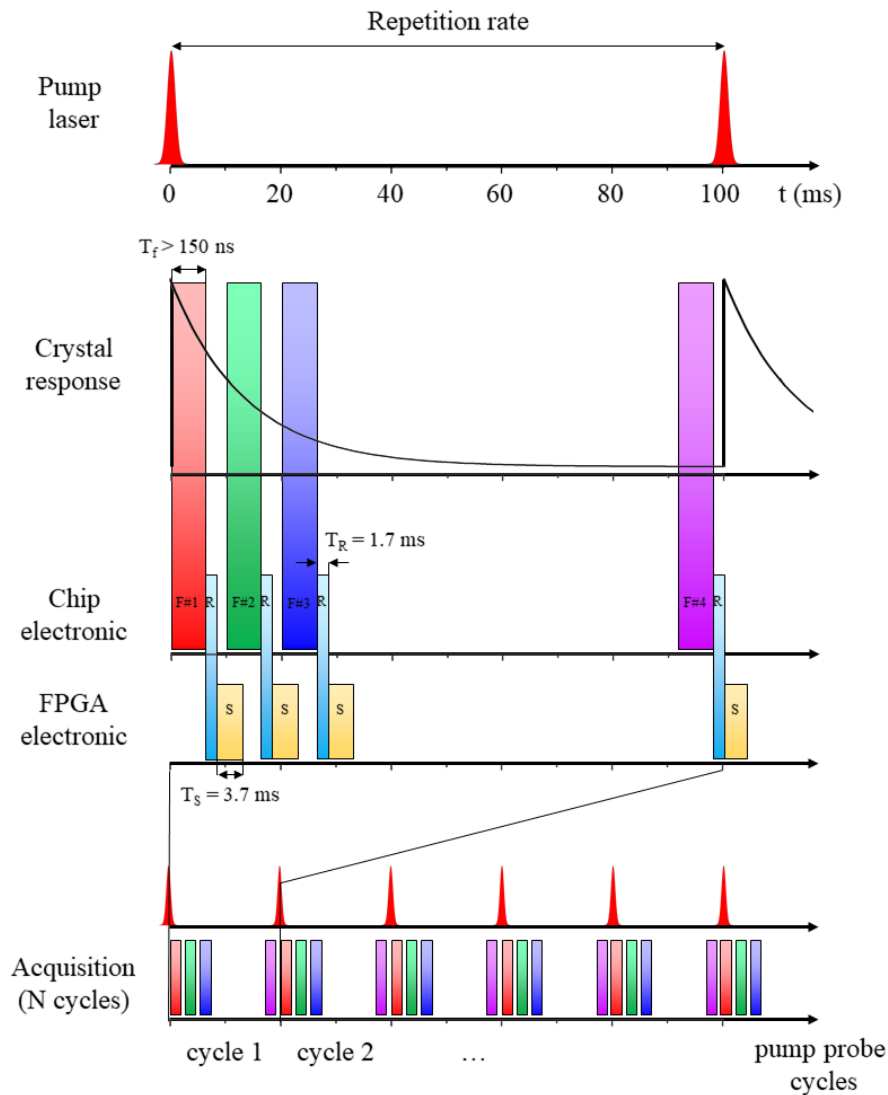


Figure 65. Schéma temporelle d'une séquence de mesure pompe-sonde dans le cas d'une fréquence de répétition du laser de 10 Hz (100 ms entre deux impulsions).

IV.2.4. Validation expérimental : piégeage de l'état métastable dit « side-bonded » du composé nitroprussiate de sodium.

Nous avons validé le dispositif expérimental en utilisant un matériau photocommutable comme prototype, le nitroprussiate de sodium $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dont les propriétés photophysiques sont parfaitement connues, et les structures des états métastables MS1 et MS2 déterminées préalablement à basse température (voir chapitre I).

Nous avons dans un premier temps re-déterminé les structures de l'état fondamental et de l'état métastable MS2 (excitation à 445 nm) à 100K comme références. A partir de ces deux jeux de données, nous avons simulé les variations d'intensité de Bragg attendues afin de détecter les réflexions les plus sensibles à la commutation fondamental \rightarrow MS2. On a pu quantifier le contraste structural $\Delta I / \sigma(\Delta I)$ en fonction de la population photo-induite d'état MS2 (1%, 5%, 10%) comme illustré dans la figure 66.

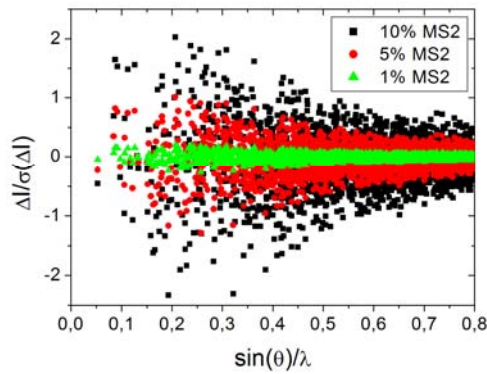


Figure 66. Contraste structural simulé $\Delta I/\sigma(\Delta I)$ pour différentes populations d'état métastable photo-induit MS2 (1%, 5%, 10%).

L'expérience de photocristallographie résolue en temps a été réalisée à 150K. La réponse optique a été déterminée par spectroscopie d'absorption transitoire sur le cristal monté sur le diffractomètre. La courbe de la figure 66 correspond à la relaxation thermiquement activée de l'état MS2 vers l'état fondamental, validant ainsi le montage. L'ajustement par une cinétique du premier ordre indique une constante de temps de $\tau = 14$ ms.

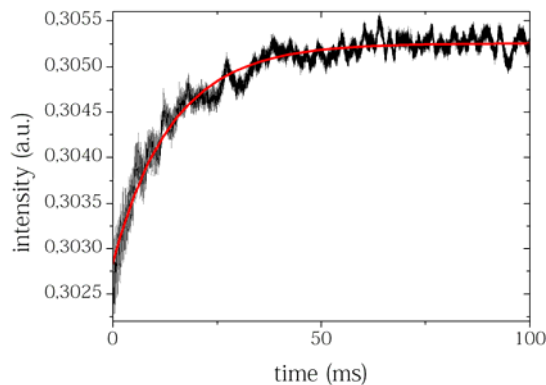


Figure 67. Signal d'absorption transitoire, intensité mesuré sur la photodiode à $T = 150$ K. La courbe rouge correspond à un ajustement exponentiel (cinétique du premier ordre).

Pour la mesure de diffraction résolue en temps, nous avons orienté le cristal pour amener quelques réflexions très sensibles (en particulier la réflexion (240)) en position de diffraction. Nous avons ajusté les fenêtres d'acquisition du détecteur à $\Delta t = 3, 13, 23, 93$ ms pour une ouverture de chaque fenêtre de 6 ms. Ceci constituera la résolution de l'expérience. Nous avons réalisé un scan de 5° , avec un temps d'exposition de 600s, ce qui correspond à 10Hz à 6000 cycles pompe sonde. Ce scan a été répété 300 fois afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit, ce qui correspond à un nombre total de 1 800 000 cycles pompe-sonde. La durée complète de l'expérience est de 49 h pour enregistrer seulement 5° de l'espace réciproque. Le facteur limitant est le trop faible nombre de photons diffractés détectés durant la fenêtre de mesure de 6 ms.

Le résultat de l'expérience est illustré sur la figure 68. On observe que pour un seul scan, des variations d'intensité de l'ordre de quelques pourcents sont détectées, mais les valeurs des variances associées à cette mesure sont beaucoup trop grandes pour pouvoir en tirer une conclusion. En revanche, pour une répétition 300 fois de l'expérience, les barres d'erreurs sont suffisamment réduites pour que le résultat devienne significatif. On observe alors une évolution systématique de l'intensité, que l'on peut ajuster par une décroissance exponentielle. Le temps caractéristique ajusté est de 10 ms, compatible avec la valeur de 14 ms déterminé par la mesure d'absorption transitoire. Dans cette expérience de validation, une variation d'intensité de 1% a été détectée avec un très bon rapport signal sur bruit.

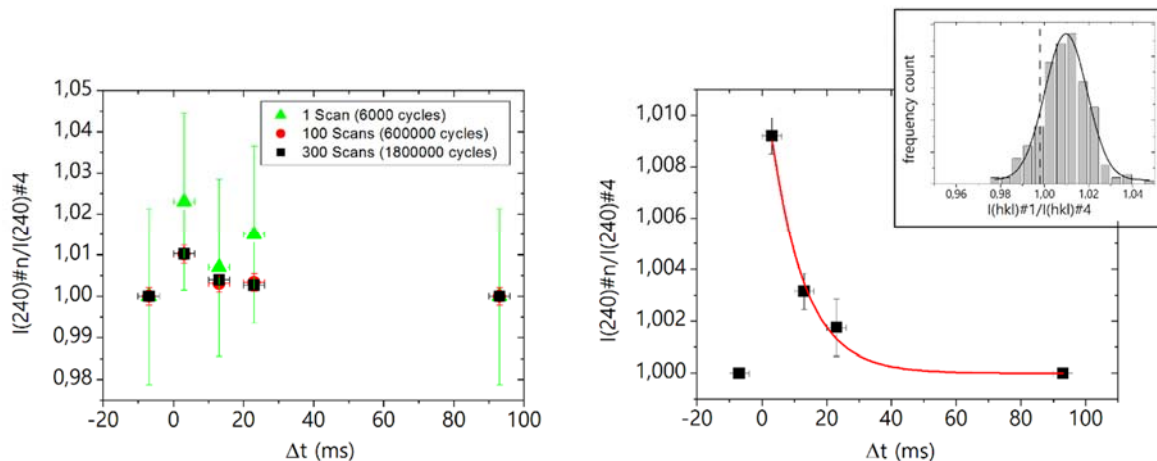


Figure 68. Résultats de l'expérience de photo-cristallographie résolue en temps : variation de l'intensité de la réflexion (240) sous la forme $I(240)\#n/I(240)\#4$.

Ce montage a donc été validé, mais le temps de comptage est rédhibitoire pour une réelle détermination de structure cristalline photo-induite, qui nécessiterait de mesurer environ 100 images différentes. Le dispositif a donc été optimisé par la suite, en remplaçant le goniomètre par un goniomètre STADIVARI (STOE), le détecteur XPAD par un détecteur de seconde génération REBIRX (CEGITEK) plus sensible, et la source d'excitation laser par un laser pulsé ns EKSPLA.

IV.2.5. Ajout d'une expérience de spectroscopie d'absorption et de photoluminescence

Encadrement : Krzysztof Konieczny (post-doctorant, 2021-2022)

La grande majorité des systèmes que j'étudie sont sensibles à la lumière, et présentent des modifications de leurs propriétés optiques (absorption et photoluminescence) lorsqu'ils sont soumis à une illumination. Les composés nitrosyls ou à transition de spin sont photochromiques, ils présentent de fortes modifications de leur spectre d'absorption optique entre l'état fondamental et les différents états excités ou métastables, dues à de fortes réorganisations structurales et électroniques associées. De même, les matériaux de type pérovskites hybrides sont fortement luminescents, et la luminescence dépend intrinsèquement de l'organisation et des distorsions structurales. Il s'avère donc extrêmement important d'être en mesure de pouvoir déterminer la réponse structurale conjointement à la réponse optique des échantillons étudiés.

La première version du dispositif permettait de suivre la réponse optique du monocristal sur le diffractomètre à une seule longueur d'onde comme illustré sur la figure 64. Nous avons donc

dans le cadre du stage post-doctoral de Krzysztof Konieczny re-designé complètement la partie optique. Notre but était également de pouvoir monter une cellule pression à enclume diamant sur le diffractomètre, ce qui imposait de définir des éléments optiques avec de longues distances focales pour des soucis d'encombrement spatial au niveau de l'échantillon.

Le schéma du montage complet est donné sur la figure 68. Il combine :

- (a) une expérience de cristallographie basée sur un diffractomètre STADIVARI (fabricant STOE) constitué d'un goniomètre 4 cercles à géométrie eulérienne, une source de rayons X microfocus à la longueur d'onde du molybdène (fabricant Incoatec)
- (b) un détecteur surfacique à pixels hybrides RebirX 540S (fabricant CEGITEK)
- (c) une expérience de spectroscopie d'absorption UV-visible constituée d'une lampe quartz-W continue fibrée et focalisée sur l'échantillon par un système de lentilles focalisantes
- (d) un système de sources laser continues interchangeables pour exciter l'échantillon au centre du goniomètre
- (e) un système de détection optique placé derrière l'échantillon, constitué d'un objectif à longue distance focale et d'un extenseur de faisceau, fibré et connecté à un spectromètre ocean optics USB4000
- (f) un laser pulsé Nd-YAG accordable EKSPLA NT342, équipé d'un système d'oscillateur paramétrique optique permettant d'ajuster la longueur d'onde entre 210 nm et 2600 nm. Le faisceau laser pulsé est ensuite acheminé et aligné sur le centre du goniomètre par l'intermédiaire d'une série de miroirs et lentilles.

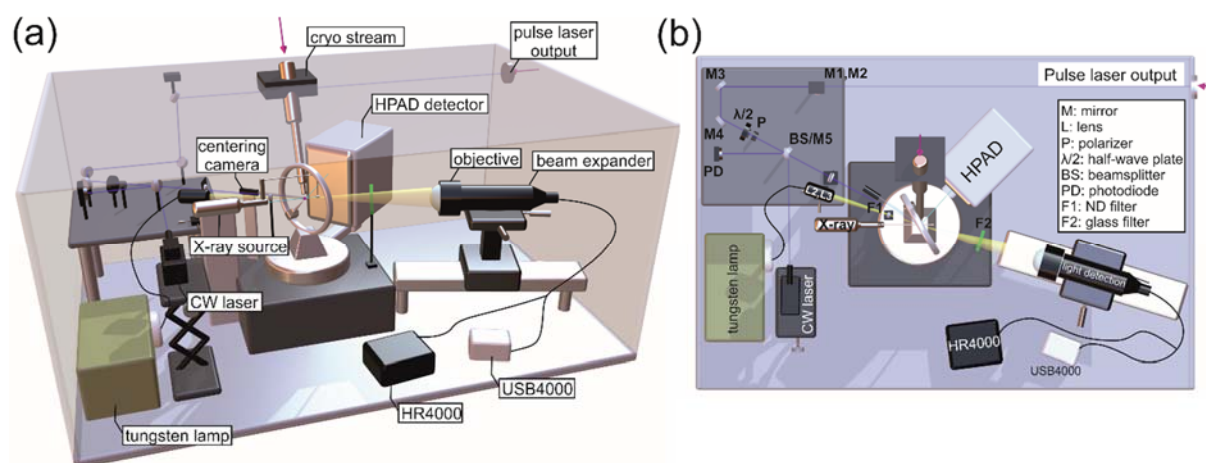


Figure 69. Schéma (a) et vue du dessus (b) du dispositif complet de photocrystallographie sous multi-contraintes avec caractérisation optique in-situ.

Ce montage est extrêmement versatile et adaptable. L'excitation optique in-situ d'un échantillon monocristallin est relativement aisée par l'intermédiaire de miroirs orientables par vis micrométriques et lentilles de focalisation ajustables.

L'expérience de photoluminescence a été validée en mesurant le spectre émis par un monocristal de pérovskite hybride $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ en fonction de la puissance excitatrice (excitation par un laser continu à 375 nm). La figure 70 montre la qualité des spectres résultants.

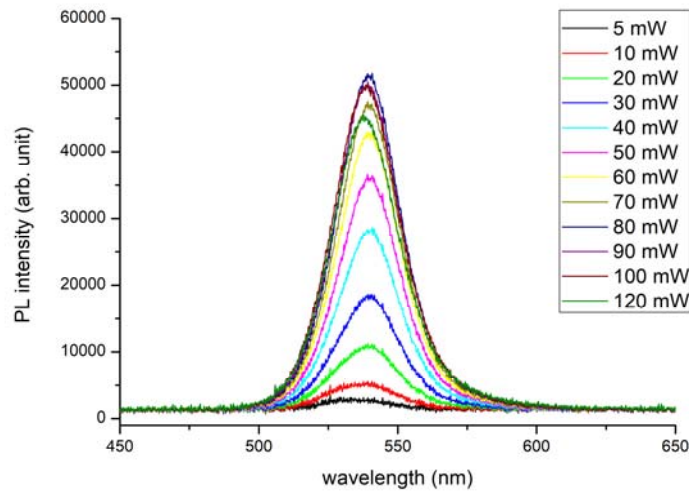


Figure 70. Spectres de photoluminescence enregistrés sur un monocristal de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ en fonction de la puissance d'excitation.

Nous avons également validé l'expérience pour des mesures sous pression en mesurant l'évolution de la luminescence du composé pérovskite hybride $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ qui présente à pression et température ambiante une large bande d'émission, et résultant de la recombinaison d'excitons auto-piégés (voir paragraphe III.3). Le spectre de photoluminescence a été enregistré sur le spectromètre ocean optics lors de l'augmentation puis de la diminution de pression. Nous avons pu caractériser un changement de régime de luminescence sous pression avec disparition de l'émission de lumière large, et apparition d'un pic fin de luminescence à 400 nm. Comme on peut le voir sur la figure 71, le spectre de luminescence contient à la fois l'émission de l'échantillon étudié, mais également l'émission du cristal de rubis utilisé comme sonde interne de pression. Il est ainsi aisé de déterminer la pression au sein de la cellule pour chaque valeur de pression sans modifier le montage, ce qui garantit une stabilité et rapidité de mesure. La durée d'acquisition du spectre de photoluminescence sur un monocristal dans ces conditions est de l'ordre de 10s.

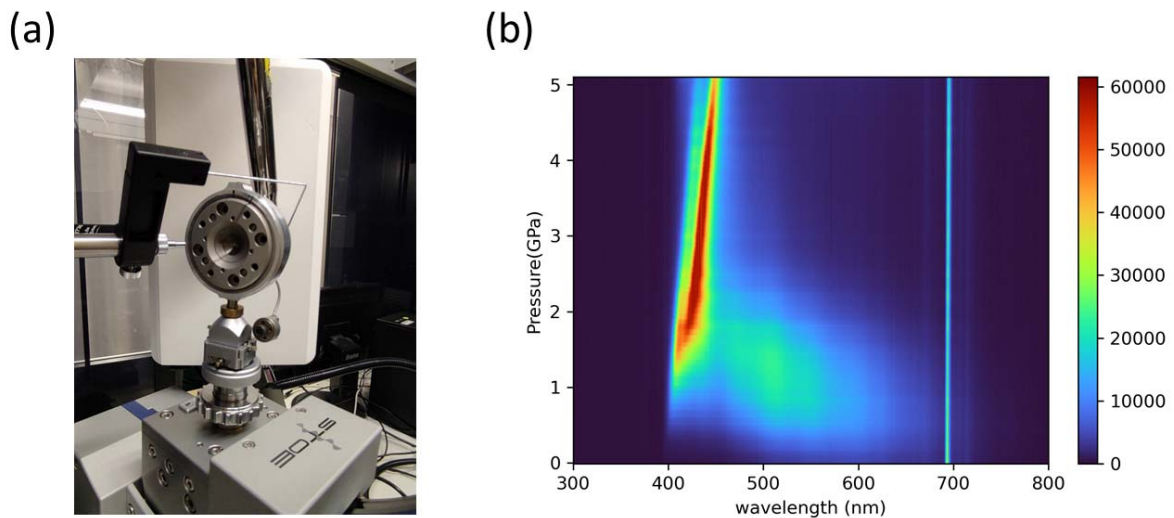


Figure 71. (a) Cellule à enclume diamant montée sur le diffractomètre multi-contraintes. (b) Spectre de photoluminescence du composé $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ enregistré en fonction de la pression.

En conclusion, le dispositif expérimental multi-contrainte est actuellement parfaitement opérationnel, et permet de mesurer simultanément la réponse structurale d'un échantillon monocristallin soumis à une séquence de pulses laser nanosecondes ou une séquence de champ électrique commuté, et la réponse optique stationnaire ou résolue en temps sous la forme du spectre d'absorption à une longueur d'onde (absorption transitoire) ou sur une large gamme (400-700 nm), ainsi que le spectre de photoluminescence. Le montage permet également l'installation d'une cellule pression à enclume de diamant.

IV.3. Conclusions et enjeux

Les recherches menées actuellement sur la dynamique rapide et ultra-rapide de la matière condensée revêt une importance fondamentale pour notre compréhension des mécanismes mis en jeu. De nombreux dispositifs instrumentaux ont été développés et spécifiquement adaptés pour les sources de rayonnement synchrotron ou XFEL, et plus rarement pour des dispositifs de laboratoire. Notre montage expérimental multi-contrainte est parfaitement adapté pour les échelles de temps longues, de la dizaine de microseconde à la seconde, et comble un trou dans les dispositifs existants. L'utilisation d'un détecteur à pixel hybride et ses capacités de multiplexage permet un mode de mesure astucieux et de suivre un processus temporel complet (enregistrement simultané du signal à plusieurs délais Δt : mode pompe-multisonde) là où les mesures pompe-sonde habituelles sont réalisées pour un délai Δt fixe. C'est donc un moyen détourné pour palier le faible flux incident des sources de laboratoire par rapport aux sources synchrotron. Il y a ici une carte intéressante à jouer.

D'un point de vue applications, notre dispositif permet par ailleurs d'établir simultanément la réponse structurale et optique (absorption et émission) d'un échantillon cristallin. Ceci ouvre la porte à de nombreuses études de processus réversible (étude d'états excités de longue durée de vie, états triplets, phosphorescence, photoisomérisation) ou irréversibles (déplacement de parois de domaines ferroélectriques ou ferroélastiques).

Chapitre V. PROJET DE RECHERCHE

REFERENCES

- (1) Coronado, E. Molecular Magnetism: From Chemical Design to Spin Control in Molecules, Materials and Devices. *Nat Rev Mater* **2020**, *5* (2), 87–104. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0146-8>.
- (2) Tayi, A. S.; Kaeser, A.; Matsumoto, M.; Aida, T.; Stupp, S. I. Supramolecular Ferroelectrics. *Nature Chem* **2015**, *7* (4), 281–294. <https://doi.org/10.1038/nchem.2206>.
- (3) Horiuchi, S.; Tokunaga, Y.; Giovannetti, G.; Picozzi, S.; Itoh, H.; Shimano, R.; Kumai, R.; Tokura, Y. Above-Room-Temperature Ferroelectricity in a Single-Component Molecular Crystal. *Nature* **2010**, *463* (7282), 789–792. <https://doi.org/10.1038/nature08731>.
- (4) Coronado, E.; Day, P. Magnetic Molecular Conductors. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (11), 5419–5448. <https://doi.org/10.1021/cr030641n>.
- (5) Enoki, T.; Miyazaki, A. Magnetic TTF-Based Charge-Transfer Complexes. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (11), 5449–5478. <https://doi.org/10.1021/cr0306438>.
- (6) Cai, H.-L.; Zhang, Y.; Fu, D.-W.; Zhang, W.; Liu, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K.; Xiong, R.-G. Above-Room-Temperature Magnetodielectric Coupling in a Possible Molecule-Based Multiferroic: Triethylmethylammonium Tetrabromoferrate(III). *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (45), 18487–18490. <https://doi.org/10.1021/ja3073319>.
- (7) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. Molecular Spintronics Using Single-Molecule Magnets. *Nature Mater* **2008**, *7* (3), 179–186. <https://doi.org/10.1038/nmat2133>.
- (8) Sanvito, S. Molecular Spintronics. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3336. <https://doi.org/10.1039/c1cs15047b>.
- (9) Moreno-Pineda, E.; Wernsdorfer, W. Measuring Molecular Magnets for Quantum Technologies. *Nat Rev Phys* **2021**, *3* (9), 645–659. <https://doi.org/10.1038/s42254-021-00340-3>.
- (10) Sato, O. Dynamic Molecular Crystals with Switchable Physical Properties. *Nature Chem* **2016**, *8* (7), 644–656. <https://doi.org/10.1038/nchem.2547>.
- (11) Sato, O.; Tao, J.; Zhang, Y.-Z. Control of Magnetic Properties through External Stimuli. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *36*.
- (12) Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Mathoniere, C.; Sieklucka, B.; Verdaguer, M. Photomagnetism in Clusters and Extended Molecule-Based Magnets. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (8), 3453–3466. <https://doi.org/10.1021/ic802007g>.
- (13) Ohkoshi, S.; Tokoro, H. Photomagnetism in Cyano-Bridged Bimetal Assemblies. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (10), 1749–1758. <https://doi.org/10.1021/ar300068k>.
- (14) Naumov, P.; Chizhik, S.; Panda, M. K.; Nath, N. K.; Boldyreva, E. Mechanically Responsive Molecular Crystals. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (22), 12440–12490. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00398>.
- (15) Koshihara, S.; Takahashi, Y.; Sakai, H.; Tokura, Y.; Luty, T. Photoinduced Cooperative Charge Transfer in Low-Dimensional Organic Crystals. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (14), 2592–2600. <https://doi.org/10.1021/jp984172i>.
- (16) Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photoinduced Magnetization of a Cobalt-Iron Cyanide. *Science* **1996**, *272* (5262), 704–705. <https://doi.org/10.1126/science.272.5262.704>.
- (17) Sato, O.; Einaga, Y.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Reversible Photoinduced Magnetization. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (1), L11–L13. <https://doi.org/10.1149/1.1837356>.
- (18) Sato, O.; Einaga, Y.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photoinduced Long-Range Magnetic Ordering of a Cobalt-Iron Cyanide. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (20), 4405–4412. <https://doi.org/10.1021/ic980741p>.
- (19) Liu, T.; Zhang, Y.-J.; Kanegawa, S.; Sato, O. Photoinduced Metal-to-Metal Charge Transfer toward Single-Chain Magnet. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (24), 8250–8251. <https://doi.org/10.1021/ja1027953>.
- (20) Herrera, J. M.; Marvaud, V.; Verdaguer, M.; Marrot, J.; Kalisz, M.; Mathonière, C. Reversible Photoinduced Magnetic Properties in the Heptanuclear Complex $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_2(\text{CN})_2\text{CuL}]_6^{8+} : \text{A}$

- Photomagnetic High-Spin Molecule. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (41), 5468–5471. <https://doi.org/10.1002/anie.200460387>.
- (21) Jiang, W.; Jiao, C.; Meng, Y.; Zhao, L.; Liu, Q.; Liu, T. Switching Single Chain Magnet Behavior via Photoinduced Bidirectional Metal-to-Metal Charge Transfer. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (3), 617–622. <https://doi.org/10.1039/C7SC03401F>.
- (22) Bousseksou, A.; Molnár, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W. Molecular Spin Crossover Phenomenon: Recent Achievements and Prospects. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3313. <https://doi.org/10.1039/c1cs15042a>.
- (23) *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*; Gütllich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Topics in current chemistry; Springer: Berlin ; New York, 2004.
- (24) Gütllich, P.; Goodwin, H. A. Spin Crossover—An Overall Perspective. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gütllich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 233, pp 1–47. <https://doi.org/10.1007/b13527>.
- (25) Chastanet, G.; Lorenc, M.; Bertoni, R.; Desplanches, C. Light-Induced Spin Crossover—Solution and Solid-State Processes. *Comptes Rendus Chimie* **2018**, *21* (12), 1075–1094. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.02.011>.
- (26) Senthil Kumar, K.; Ruben, M. Emerging Trends in Spin Crossover (SCO) Based Functional Materials and Devices. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *346*, 176–205. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.024>.
- (27) Molnár, G.; Rat, S.; Salmon, L.; Nicolazzi, W.; Bousseksou, A. Spin Crossover Nanomaterials: From Fundamental Concepts to Devices. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (5), 1703862. <https://doi.org/10.1002/adma.201703862>.
- (28) Ahmed, E.; Chizhik, S.; Sidelnikov, A.; Boldyreva, E.; Naumov, P. Relating Excited States to the Dynamics of Macroscopic Strain in Photoresponsive Crystals. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (8), 3573–3585. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03607>.
- (29) Nath, N. K.; Panda, M. K.; Sahoo, S. C.; Naumov, P. Thermally Induced and Photoinduced Mechanical Effects in Molecular Single Crystals—a Revival. *CrystEngComm* **2014**, *16* (10), 1850. <https://doi.org/10.1039/c3ce41313f>.
- (30) Kobatake, S.; Takami, S.; Muto, H.; Ishikawa, T.; Irie, M. Rapid and Reversible Shape Changes of Molecular Crystals on Photoirradiation. *Nature* **2007**, *446* (7137), 778–781. <https://doi.org/10.1038/nature05669>.
- (31) Mankowsky, R.; Von Hoegen, A.; Först, M.; Cavalleri, A. Ultrafast Reversal of the Ferroelectric Polarization. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *118* (19), 197601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.197601>.
- (32) Nova, T. F.; Disa, A. S.; Fechner, M.; Cavalleri, A. Metastable Ferroelectricity in Optically Strained SrTiO₃. *Science* **2019**, *364* (6445), 1075–1079. <https://doi.org/10.1126/science.aaw4911>.
- (33) Collet, E.; Lemée-Cailleau, M.-H.; Buron-Le Cointe, M.; Cailleau, H.; Wulff, M.; Luty, T.; Koshihara, S.-Y.; Meyer, M.; Toupet, L.; Rabiller, P.; Techert, S. Laser-Induced Ferroelectric Structural Order in an Organic Charge-Transfer Crystal. *Science* **2003**, *300* (5619), 612–615. <https://doi.org/10.1126/science.1082001>.
- (34) Yonemitsu, K.; Nasu, K. Theory of Photoinduced Phase Transitions in Itinerant Electron Systems. *Physics Reports* **2008**, *465* (1), 1–60. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2008.04.008>.
- (35) Tao, Z.; Zhou, F.; Han, T.-R. T.; Torres, D.; Wang, T.; Sepulveda, N.; Chang, K.; Young, M.; Lunt, R. R.; Ruan, C.-Y. The Nature of Photoinduced Phase Transition and Metastable States in Vanadium Dioxide. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 38514. <https://doi.org/10.1038/srep38514>.
- (36) Koshihara, S.; Ishikawa, T.; Okimoto, Y.; Onda, K.; Fukaya, R.; Hada, M.; Hayashi, Y.; Ishihara, S.; Luty, T. Challenges for Developing Photo-Induced Phase Transition (PIPT) Systems: From Classical (Incoherent) to Quantum (Coherent) Control of PIPT Dynamics. *Physics Reports* **2022**, *942*, 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2021.10.003>.

- (37) Mankowsky, R.; Fechner, M.; Först, M.; Von Hoegen, A.; Porras, J.; Loew, T.; Dakovski, G. L.; Seaberg, M.; Möller, S.; Coslovich, G.; Keimer, B.; Dhesi, S. S.; Cavalleri, A. Optically Induced Lattice Deformations, Electronic Structure Changes, and Enhanced Superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.48}$. *Structural Dynamics* **2017**, *4* (4), 044007. <https://doi.org/10.1063/1.4977672>.
- (38) Afanasiev, D.; Hortensius, J. R.; Ivanov, B. A.; Sasani, A.; Bousquet, E.; Blanter, Y. M.; Mikhaylovskiy, R. V.; Kimel, A. V.; Caviglia, A. D. Ultrafast Control of Magnetic Interactions via Light-Driven Phonons. *Nat. Mater.* **2021**, *20* (5), 607–611. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-00922-7>.
- (39) Stupakiewicz, A.; Davies, C. S.; Szerenos, K.; Afanasiev, D.; Rabinovich, K. S.; Boris, A. V.; Caviglia, A.; Kimel, A. V.; Kirilyuk, A. Ultrafast Phononic Switching of Magnetization. *Nat. Phys.* **2021**, *17* (4), 489–492. <https://doi.org/10.1038/s41567-020-01124-9>.
- (40) Coppens, P. The Dramatic Development of X-Ray Photocrystallography over the Past Six Decades. *Structural Dynamics* **2017**, *4* (3), 032102. <https://doi.org/10.1063/1.4975301>.
- (41) Chergui, M.; Collet, E. Photoinduced Structural Dynamics of Molecular Systems Mapped by Time-Resolved X-Ray Methods. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (16), 11025–11065. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00831>.
- (42) Elsaesser, T.; Woerner, M. Perspective: Structural Dynamics in Condensed Matter Mapped by Femtosecond x-Ray Diffraction. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140* (2), 020901. <https://doi.org/10.1063/1.4855115>.
- (43) Zewail, A. H. Four-Dimensional Electron Microscopy. *Science* **2010**, *328* (5975), 187–193. <https://doi.org/10.1126/science.1166135>.
- (44) Baum, P.; Yang, D.-S.; Zewail, A. H. 4D Visualization of Transitional Structures in Phase Transformations by Electron Diffraction. *Science* **2007**, *318* (5851), 788–792. <https://doi.org/10.1126/science.1147724>.
- (45) Ridier, K.; Craig, G. A.; Damay, F.; Fennell, T.; Murrie, M.; Chaboussant, G. Probing Photoinduced Spin States in Spin-Crossover Molecules with Neutron Scattering. *Phys. Rev. B* **2017**, *95* (9), 094403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.094403>.
- (46) Bressler, C.; Chergui, M. Ultrafast X-Ray Absorption Spectroscopy. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (4), 1781–1812. <https://doi.org/10.1021/cr0206667>.
- (47) Gansmüller, A.; Mikhailov, A. A.; Kostin, G. A.; Raya, J.; Palin, C.; Woike, T.; Schaniel, D. Solid-State Photo-NMR Study on Light-Induced Nitrosyl Linkage Isomers Uncovers Their Structural, Electronic, and Diamagnetic Nature. *Anal. Chem.* **2022**, *94* (10), 4474–4483. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c05564>.
- (48) Kostov, K. S.; Moffat, K. Cluster Analysis of Time-Dependent Crystallographic Data: Direct Identification of Time-Independent Structural Intermediates. *Biophysical Journal* **2011**, *100* (2), 440–449. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2010.10.053>.
- (49) Schmidt, M.; Rajagopal, S.; Ren, Z.; Moffat, K. Application of Singular Value Decomposition to the Analysis of Time-Resolved Macromolecular X-Ray Data. *Biophysical Journal* **2003**, *84* (3), 2112–2129. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(03\)75018-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)75018-8).
- (50) Rajagopal, S.; Schmidt, M.; Anderson, S.; Ihee, H.; Moffat, K. Analysis of Experimental Time-Resolved Crystallographic Data by Singular Value Decomposition. *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* **2004**, *60* (5), 860–871. <https://doi.org/10.1107/S09074444904004160>.
- (51) Key, J.; Šrajer, V.; Pahl, R.; Moffat, K. Time-Resolved Crystallographic Studies of the Heme Domain of the Oxygen Sensor FixL: Structural Dynamics of Ligand Rebinding and Their Relation to Signal Transduction. *Biochemistry* **2007**, *46* (16), 4706–4715. <https://doi.org/10.1021/bi700043c>.
- (52) Legrand, V.; Pillet, S.; Weber, H.-P.; Souhassou, M.; Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Lecomte, C. On the Precision and Accuracy of Structural Analysis of Light-Induced Metastable States. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40* (6), 1076–1088. <https://doi.org/10.1107/S0021889807040149>.
- (53) Schaniel, D.; Casaretto, N.; Bendeif, E.-E.; Woike, T.; Gallien, A. K. E.; Klüfers, P.; Kutniewska, S. E.; Kamiński, R.; Bouchez, G.; Boukheddaden, K.; Pillet, S. Evidence for a Photoinduced

- Isonitrosyl Isomer in Ruthenium Dinitrosyl Compounds. *CrystEngComm* **2019**, *21* (38), 5804–5810. <https://doi.org/10.1039/C9CE01119F>.
- (54) Casaretto, N.; Pillet, S.; Bendeif, E. E.; Schaniel, D.; Gallien, A. K. E.; Klüfers, P.; Woike, T. Multiple Light-Induced NO Linkage Isomers in the Dinitrosyl Complex $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ Unravelling by Photocrystallographic and IR Analysis. *IUCrJ* **2015**, *2* (1), 35–44. <https://doi.org/10.1107/S2052252514023598>.
- (55) Casaretto, N.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Schaniel, D.; Gallien, A. K. E.; Klüfers, P.; Woike, T. Photocrystallography and IR Spectroscopy of Light-Induced Linkage NO Isomers in $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]\text{BF}_4$. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater* **2015**, *71* (6), 788–797. <https://doi.org/10.1107/S2052520615018132>.
- (56) Casaretto, N.; Fournier, B.; Pillet, S.; Bendeif, E. E.; Schaniel, D.; Gallien, A. K. E.; Klüfers, P.; Woike, T. Photo-Induced Linkage NO Isomers in the Dinitrosyl Complex $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}](\text{BF}_4)$ Identified by Photocrystallography and IR-Spectroscopy. *CrystEngComm* **2016**, *18* (38), 7260–7268. <https://doi.org/10.1039/C6CE00735J>.
- (57) Hasil, A.; Beck, D.; Schröder, D.; Pillet, S.; Wenger, E.; Woike, T.; Klüfers, P.; Schaniel, D. *Pas de Deux* of an NO Couple: Synchronous Photoswitching from a Double-Linear to a Double-Bent $\text{Ru}(\text{NO})_2$ Core under Nitrosyl Charge Conservation. *Angew Chem Int Ed* **2022**, *61* (42). <https://doi.org/10.1002/anie.202210671>.
- (58) Kutniewska, S. E.; Krówczyński, A.; Kamiński, R.; Jarzemska, K. N.; Pillet, S.; Wenger, E.; Schaniel, D. Photocrystallographic and Spectroscopic Studies of a Model (N,N,O)-Donor Square-Planar Nickel(II) Nitro Complex: In Search of High-Conversion and Stable Photoswitchable Materials. *IUCrJ* **2020**, *7* (6), 1188–1198. <https://doi.org/10.1107/S205225252001307X>.
- (59) Schaniel, D.; Bendeif, E.-E.; Woike, T.; Böttcher, H.-C.; Pillet, S. Wavelength-Selective Photoisomerisation of Nitric Oxide and Nitrite in a Rhodium Complex. *CrystEngComm* **2018**, *20* (44), 7100–7108. <https://doi.org/10.1039/C8CE01345D>.
- (60) Sato, O. Dynamic Molecular Crystals with Switchable Physical Properties. *NATURE CHEMISTRY* **2016**, *8*, 13.
- (61) Sato, O. Optically Switchable Molecular Solids: Photoinduced Spin-Crossover, Photochromism, and Photoinduced Magnetization. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (9), 692–700. <https://doi.org/10.1021/ar020242z>.
- (62) Feringa, B. L. The Art of Building Small: From Molecular Switches to Motors (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (37), 11060–11078. <https://doi.org/10.1002/anie.201702979>.
- (63) McConnell, A. J.; Wood, C. S.; Neelakandan, P. P.; Nitschke, J. R. Stimuli-Responsive Metal–Ligand Assemblies. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7729–7793. <https://doi.org/10.1021/cr500632f>.
- (64) McCleverty, J. A. Chemistry of Nitric Oxide Relevant to Biology. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (2), 403–418. <https://doi.org/10.1021/cr020623q>.
- (65) Dieckmann, V.; Eicke, S.; Springfeld, K.; Imlau, M. Transition Metal Compounds Towards Holography. *Materials* **2012**, *5* (6), 1155–1175. <https://doi.org/10.3390/ma5061155>.
- (66) Bitterwolf, T. E. Photochemical Nitrosyl Linkage Isomerism/Metastable States. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250* (9–10), 1196–1207. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.12.016>.
- (67) Coppens, P.; Novozhilova, I.; Kovalevsky, A. Photoinduced Linkage Isomers of Transition-Metal Nitrosyl Compounds and Related Complexes. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (4), 861–884. <https://doi.org/10.1021/cr000031c>.
- (68) Schaniel, D.; Imlau, M.; Weisemoeller, T.; Woike, T.; Krämer, K. W.; Güdel, H.-U. Photoinduced Nitrosyl Linkage Isomers Uncover a Variety of Unconventional Photorefractive Media. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (5), 723–726. <https://doi.org/10.1002/adma.200601378>.
- (69) Togo, T.; Amolegbe, S. A.; Yamaguchi, R.; Kuroda-Sowa, T.; Nakaya, M.; Shimayama, K.; Nakamura, M.; Hayami, S. Crystal Structure and Spin-Crossover Behavior of Iron(III) Complex with Nitroprusside. *Chem. Lett.* **2013**, *42* (12), 1542–1544. <https://doi.org/10.1246/cl.130759>.
- (70) Clemente-León, M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Woike, Th.; Clemente-Juan, J. M. Bimetallic Cyanide-Bridged Complexes Based on the Photochromic Nitroprusside Anion and Paramagnetic Metal Complexes. Syntheses, Structures, and Physical

- Characterization of the Coordination Compounds $[\text{Ni}(\text{En})_2]_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{En})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(3\text{-MeOsalen})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, and $[\text{Mn}(5\text{-Brsalen})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (1), 87–94. <https://doi.org/10.1021/ic0003022>.
- (71) Kushch, L. A.; Kurochkina, L. S.; Yagubskii, E. B.; Shilov, G. V.; Aldoshin, S. M.; Emel'yanov, V. A.; Shvachko, Y. N.; Mironov, V. S.; Schaniel, D.; Woike, T.; Carbonera, C.; Mathonière, C. Bifunctional Materials Based on the Photochromic Cation $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ with Paramagnetic Metal Complex Anions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006* (20), 4074–4085. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600271>.
- (72) Schaniel, D.; Nicoul, M.; Woike, T. Ultrafast Reversible Ligand Isomerisation in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (31), 9029. <https://doi.org/10.1039/b924528f>.
- (73) Schaniel, D.; Woike, T. Necessary Conditions for the Photogeneration of Nitrosyl Linkage Isomers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (21), 4391. <https://doi.org/10.1039/b900546c>.
- (74) Gallé, G.; Nicoul, M.; Woike, T.; Schaniel, D.; Freysz, E. Unraveling the Mechanism of NO Ligand Photoisomerism by Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **2012**, *552*, 64–68. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.09.071>.
- (75) Raheem, A. A.; Wilke, M.; Borgwardt, M.; Engel, N.; Bokarev, S. I.; Grell, G.; Aziz, S. G.; Kühn, O.; Kiyani, I. Yu.; Merschjann, C.; Aziz, E. F. Ultrafast Kinetics of Linkage Isomerism in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ Aqueous Solution Revealed by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy. *Structural Dynamics* **2017**, *4* (4), 044031. <https://doi.org/10.1063/1.4990567>.
- (76) Marroux, H. J. B.; Curchod, B. F. E.; Faradji, C. A.; Shuttleworth, T. A.; Sparkes, H. A.; Pringle, P. G.; Orr-Ewing, A. J. Spin Changes Accompany Ultrafast Structural Interconversion in the Ground State of a Cobalt Nitrosyl Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (44), 13713–13716. <https://doi.org/10.1002/anie.201707508>.
- (77) Lynch, M. S.; Cheng, M.; Van Kuiken, B. E.; Khalil, M. Probing the Photoinduced Metal–Nitrosyl Linkage Isomerism of Sodium Nitroprusside in Solution Using Transient Infrared Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (14), 5255–5262. <https://doi.org/10.1021/ja110881n>.
- (78) Sanz García, J.; Talotta, F.; Alary, F.; Dixon, I.; Heully, J.-L.; Boggio-Pasqua, M. A Theoretical Study of the N to O Linkage Photoisomerization Efficiency in a Series of Ruthenium Mononitrosyl Complexes. *Molecules* **2017**, *22* (10), 1667. <https://doi.org/10.3390/molecules22101667>.
- (79) Talotta, F.; Heully, J.-L.; Alary, F.; Dixon, I. M.; González, L.; Boggio-Pasqua, M. Linkage Photoisomerization Mechanism in a Photochromic Ruthenium Nitrosyl Complex: New Insights from an MS-CASPT2 Study. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13* (12), 6120–6130. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00982>.
- (80) Talotta, F.; González, L.; Boggio-Pasqua, M. CASPT2 Potential Energy Curves for NO Dissociation in a Ruthenium Nitrosyl Complex. *Molecules* **2020**, *25* (11), 2613. <https://doi.org/10.3390/molecules25112613>.
- (81) Sanz García, J.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Dixon, I. M.; Malfant, I.; Heully, J.-L. Establishing the Two-Photon Linkage Isomerization Mechanism in the Nitrosyl Complex $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{Py})_4]^{2+}$ by DFT and TDDFT. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (17), 8310–8318. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00998>.
- (82) Freitag, L.; González, L. Theoretical Spectroscopy and Photodynamics of a Ruthenium Nitrosyl Complex. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (13), 6415–6426. <https://doi.org/10.1021/ic500283y>.
- (83) Caramori, G. F.; Frenking, G. The Nature of the Ru–NO Bond in Ruthenium Tetraammine Nitrosyl Complexes. *Organometallics* **2007**, *26* (24), 5815–5825. <https://doi.org/10.1021/om700271r>.
- (84) Caramori, G. F.; Kunitz, A. G.; Andriani, K. F.; Doro, F. G.; Frenking, G.; Tfouni, E. The Nature of Ru–NO Bonds in Ruthenium Tetraazamacrocyclic Nitrosyl Complexes—a Computational Study. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (24), 7327. <https://doi.org/10.1039/c2dt12094a>.

- (85) Delley, B.; Schefer, J.; Woike, Th. Giant Lifetimes of Optically Excited States and the Elusive Structure of Sodiumnitroprusside. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107* (23), 10067–10074. <https://doi.org/10.1063/1.474143>.
- (86) Hauser, U.; Oestreich, V.; Rohrweck, H. D. On Optical Dispersion in Transparent Molecular Systems: II. Properties of the New Kind of Isomeric Molecular States Generated by Coherent Light. *Z Physik A* **1977**, *280* (2), 125–130. <https://doi.org/10.1007/BF01409539>.
- (87) Pressprich, M. R.; White, M. A.; Vekhter, Y.; Coppens, P. Analysis of a Metastable Electronic Excited State of Sodium Nitroprusside by X-Ray Crystallography. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (12), 5233–5238. <https://doi.org/10.1021/ja00091a030>.
- (88) Carducci, M. D.; Pressprich, M. R.; Coppens, P. Diffraction Studies of Photoexcited Crystals: Metastable Nitrosyl-Linkage Isomers of Sodium Nitroprusside. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (11), 2669–2678. <https://doi.org/10.1021/ja9625743>.
- (89) Kamgne, D. T.; Sendja, B. T.; De Souza, D. O.; Woike, T.; Aquilanti, G.; Schaniel, D. X-ray Absorption Spectroscopy for the Characterization of Photoinduced Linkage Isomers in Single Crystals: Experimental Setup and XANES Results**. *ChemPhotoChem* **2022**, *6* (12). <https://doi.org/10.1002/cptc.202200221>.
- (90) Tchana Kamgne, D.; Thiodjio Sendja, B.; Oliveira De Souza, D.; Schaniel, D.; Aquilanti, G. An Experimental XAS and Ab Initio Approach to Describe the Electronic and Local Structure of Sodium Nitroprussiate Single Crystals. *Journal of Molecular Structure* **2021**, *1245*, 131119. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131119>.
- (91) Mikhailov, A.; Asanova, T.; Asanov, I.; Piš, I.; Magnano, E.; Kostin, G.; Schaniel, D. N, O and F K-Edges XAS and DFT Combination for the Exploration of Linkage Isomers of Coordinated Nitric Oxide in a Ruthenium Nitrosyl Complex. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2023**, *266*, 147342. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2023.147342>.
- (92) Warren, M. R.; Brayshaw, S. K.; Hatcher, L. E.; Johnson, A. L.; Schiffers, S.; Warren, A. J.; Teat, S. J.; Warren, J. E.; Woodall, C. H.; Raithby, P. R. Photoactivated Linkage Isomerism in Single Crystals of Nickel, Palladium and Platinum Di-Nitro Complexes – a Photocrystallographic Investigation. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (42), 13173. <https://doi.org/10.1039/c2dt30314k>.
- (93) Lee, J.; Kovalevsky, A. Yu.; Novozhilova, I. V.; Bagley, K. A.; Coppens, P.; Richter-Addo, G. B. Single- and Double-Linkage Isomerism in a Six-Coordinate Iron Porphyrin Containing Nitrosyl and Nitro Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (23), 7180–7181. <https://doi.org/10.1021/ja0488986>.
- (94) Kovalevsky, A. Y.; King, G.; Bagley, K. A.; Coppens, P. Photoinduced Oxygen Transfer and Double-Linkage Isomerism in Acis-(NO)(NO₂) Transition-Metal Complex by Photocrystallography, FT-IR Spectroscopy and DFT Calculations. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (24), 7254–7264. <https://doi.org/10.1002/chem.200500653>.
- (95) Brayshaw, S. K.; Easun, T. L.; George, M. W.; Griffin, A. M. E.; Johnson, A. L.; Raithby, P. R.; Savarese, T. L.; Schiffers, S.; Warren, J. E.; Warren, M. R.; Teat, S. J. Photocrystallographic Identification of Metastable Nitrito Linkage Isomers in a Series of Nickel(II) Complexes. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (1), 90–97. <https://doi.org/10.1039/C1DT11379H>.
- (96) Andriani, K. F.; Caramori, G. F.; Doro, F. G.; Parreira, R. L. T. Ru–NO and Ru–NO₂ Bonding Linkage Isomerism in Cis-[Ru(NO)(NO)(Bpy)₂]^{2+/+} Complexes – a Theoretical Insight. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (23), 8792–8804. <https://doi.org/10.1039/C4DT00016A>.
- (97) Klein, A.; Mering, Y. V.; Uthe, A.; Butsch, K.; Schaniel, D.; Mockus, N.; Woike, T. Oxidation States and Photoinduced Metastable States in [Fe(CO)₂(NO)₂]. *Polyhedron* **2010**, *29* (12), 2553–2559. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.05.028>.
- (98) Gallien, A. K. E.; Schaniel, D.; Woike, T.; Klüfers, P. NO-Binding in {Ru(NO)₂}⁸⁻-Type [Ru(NO)₂(PR₃)₂X]BF₄ Compounds. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (35), 13278–13292. <https://doi.org/10.1039/C4DT01506A>.
- (99) Warren, M. R.; Brayshaw, S. K.; Johnson, A. L.; Schiffers, S.; Raithby, P. R.; Easun, T. L.; George, M. W.; Warren, J. E.; Teat, S. J. Reversible 100 % Linkage Isomerization in a Single-Crystal to Single-Crystal Transformation: Photocrystallographic Identification of the Metastable

- [Ni(Dppe)(η^1 -O NO)Cl] Isomer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (31), 5711–5714. <https://doi.org/10.1002/anie.200901706>.
- (100) Bridonneau, N.; Long, J.; Cantin, J.-L.; Von Bardeleben, J.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Aravena, D.; Ruiz, E.; Marvaud, V. First Evidence of Light-Induced Spin Transition in Molybdenum(IV). *Chem. Commun.* **2015**, *51* (39), 8229–8232. <https://doi.org/10.1039/C5CC01714A>.
- (101) Bridonneau, N.; Quatremare, P.; Von Bardeleben, H. J.; Cantin, J.; Pillet, S.; Bendeif, E.; Marvaud, V. Direct Evidence of a Photoinduced Electron Transfer in Diluted “Molybdenum-Copper” Molecular Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (3–4), 370–377. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700983>.
- (102) Qi, X.; Pillet, S.; Graaf, C.; Magott, M.; Bendeif, E.; Guionneau, P.; Rouzières, M.; Marvaud, V.; Stefańczyk, O.; Pinkowicz, D.; Mathonière, C. Photoinduced Mo–CN Bond Breakage in Octacyanomolybdate Leading to Spin Triplet Trapping. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (8), 3117–3121. <https://doi.org/10.1002/anie.201914527>.
- (103) Meng, Y.-S.; Sato, O.; Liu, T. Manipulating Metal-to-Metal Charge Transfer for Materials with Switchable Functionality. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (38), 12216–12226. <https://doi.org/10.1002/anie.201804557>.
- (104) Mathonière, C. Metal-to-Metal Electron Transfer: A Powerful Tool for the Design of Switchable Coordination Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (3–4), 248–258. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701194>.
- (105) Aguilà, D.; Prado, Y.; Koumoussi, E. S.; Mathonière, C.; Clérac, R. Switchable Fe/Co Prussian Blue Networks and Molecular Analogues. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (1), 203–224. <https://doi.org/10.1039/C5CS00321K>.
- (106) Bleuzen, A.; Lomenech, C.; Escax, V.; Villain, F.; Varret, F.; Cartier Dit Moulin, C.; Verdaguer, M. Photoinduced Ferrimagnetic Systems in Prussian Blue Analogues $C^I_x Co_4 [Fe(CN)_6]_y$ (C^I = Alkali Cation). 1. Conditions to Observe the Phenomenon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (28), 6648–6652. <https://doi.org/10.1021/ja000348u>.
- (107) Cafun, J.-D.; Champion, G.; Arrio, M.-A.; Dit Moulin, C. C.; Bleuzen, A. Photomagnetic CoFe Prussian Blue Analogues: Role of the Cyanide Ions as Active Electron Transfer Bridges Modulated by Cyanide–Alkali Metal Ion Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (33), 11552–11559. <https://doi.org/10.1021/ja102660b>.
- (108) Cartier Dit Moulin, C.; Villain, F.; Bleuzen, A.; Arrio, M.-A.; Saintavit, P.; Lomenech, C.; Escax, V.; Baudalet, F.; Dartyge, E.; Gallet, J.-J.; Verdaguer, M. Photoinduced Ferrimagnetic Systems in Prussian Blue Analogues $C^I_x Co_4 [Fe(CN)_6]_y$ (C^I = Alkali Cation). 2. X-Ray Absorption Spectroscopy of the Metastable State. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (28), 6653–6658. <https://doi.org/10.1021/ja000349m>.
- (109) Champion, G.; Escax, V.; Cartier dit Moulin, C.; Bleuzen, A.; Villain, F.; Baudalet, F.; Dartyge, E.; Verdaguer, M. Photoinduced Ferrimagnetic Systems in Prussian Blue Analogues $C^I_x Co_4 [Fe(CN)_6]_y$ (C^I = Alkali Cation). 4. Characterization of the Ferrimagnetism of the Photoinduced Metastable State in $Rb_{1.8} Co_4 [Fe(CN)_6]_{3.3} \cdot 13H_2O$ by K Edges X-Ray Magnetic Circular Dichroism. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (50), 12544–12546. <https://doi.org/10.1021/ja011297j>.
- (110) Escax, V.; Bleuzen, A.; Cartier Dit Moulin, C.; Villain, F.; Goujon, A.; Varret, F.; Verdaguer, M. Photoinduced Ferrimagnetic Systems in Prussian Blue Analogues $C^I_x Co_4 [Fe(CN)_6]_y$ (C^I = Alkali Cation). 3. Control of the Photo- and Thermally Induced Electron Transfer by the $[Fe(CN)_6]$ Vacancies in Cesium Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (50), 12536–12543. <https://doi.org/10.1021/ja011296r>.
- (111) Chorazy, S.; Zakrzewski, J. J.; Magott, M.; Korzeniak, T.; Nowicka, B.; Pinkowicz, D.; Podgajny, R.; Sieklucka, B. Octacyanidometallates for Multifunctional Molecule-Based Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (16), 5945–6001. <https://doi.org/10.1039/D0CS00067A>.
- (112) Magott, M.; Stefańczyk, O.; Sieklucka, B.; Pinkowicz, D. Octacyanidotungstate(IV) Coordination Chains Demonstrate a Light-Induced Excited Spin State Trapping Behavior and Magnetic Exchange Photoswitching. *Angewandte Chemie* **2017**, *129* (43), 13468–13472. <https://doi.org/10.1002/ange.201703934>.

- (113) Marvaud, V.; Decroix, C.; Sculler, A.; Tuyères, F.; Guyard-Duhayon, C.; Vaissermann, J.; Marrot, J.; Gonnet, F.; Verdager, M. Hexacyanometalate Molecular Chemistry: Di-, Tri-, Tetra-, Hexa- and Heptanuclear Heterobimetallic Complexes; Control of Nuclearity and Structural Anisotropy. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9* (8), 1692–1705. <https://doi.org/10.1002/chem.200390193>.
- (114) Pai, T.; Stefanczyk, O.; Kumar, K.; Mathonière, C.; Sieklucka, B.; Ohkoshi, S. Experimental and Theoretical Insights into the Photomagnetic Effects in Trinuclear and Ionic Cu(II)–Mo(IV) Systems. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9* (4), 771–783. <https://doi.org/10.1039/D1QI01469B>.
- (115) Stefańczyk, O.; Majcher, A. M.; Rams, M.; Nitek, W.; Mathonière, C.; Sieklucka, B. Photo-Induced Magnetic Properties of the [Cu(II)(Bapa)]₂[Mo(IV)(CN)₈]·7H₂O Molecular Ribbon. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (33), 8712–8719. <https://doi.org/10.1039/C5TC01889G>.
- (116) Korzeniak, T.; Pinkowicz, D.; Nitek, W.; Dańko, T.; Pełka, R.; Sieklucka, B. Photoswitchable CuII₄Mo^{IV} and CuII₂Mo^{IV} Cyanido-Bridged Molecules. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (42), 16585–16595. <https://doi.org/10.1039/C6DT01957A>.
- (117) Stefańczyk, O.; Pełka, R.; Majcher, A. M.; Mathonière, C.; Sieklucka, B. Irradiation Temperature Dependence of the Photomagnetic Mechanisms in a Cyanido-Bridged Cu^{II}₂Mo^{IV} Trinuclear Molecule. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (14), 8137–8145. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00545>.
- (118) Pillet, S.; Legrand, V.; Weber, H.-P.; Souhassou, M.; Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Lecomte, C. Out-of-Equilibrium Charge Density Distribution of Spin Crossover Complexes from Steady-State Photocrystallographic Measurements: Experimental Methodology and Results. *Z. Kristallog.* **2008**, *223* (4-5/2008), 235–249. <https://doi.org/10.1524/zkri.2008.0023>.
- (119) Legrand, V.; Pillet, S.; Souhassou, M.; Lugan, N.; Lecomte, C. Extension of the Experimental Electron Density Analysis to Metastable States: A Case Example of the Spin Crossover Complex Fe(Btr)₂(NCS)₂·H₂O. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (42), 13921–13931. <https://doi.org/10.1021/ja064355f>.
- (120) Hansen, N. K.; Coppens, P. Testing Aspherical Atom Refinements on Small-Molecule Data Sets. *Acta Cryst. A* **1978**, *34* (6), 909–921. <https://doi.org/10.1107/S0567739478001886>.
- (121) Hatcher, L. E.; Saunders, L. K.; Coulson, B. A. Uncovering the Role of Non-Covalent Interactions in Solid-State Photoswitches by Non-Spherical Structure Refinements with NoSpherA2. *Faraday Discuss.* **2023**, 10.1039/D2FD00158F. <https://doi.org/10.1039/D2FD00158F>.
- (122) Meng, Y.-S.; Liu, T. Manipulating Spin Transition To Achieve Switchable Multifunctions. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52* (5), 1369–1379. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00049>.
- (123) Kahn, O.; Martinez, C. J. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices. *Science* **1998**, *279* (5347), 44–48. <https://doi.org/10.1126/science.279.5347.44>.
- (124) Prins, F.; Monrabal-Capilla, M.; Osorio, E. A.; Coronado, E.; Van Der Zant, H. S. J. Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (13), 1545–1549. <https://doi.org/10.1002/adma.201003821>.
- (125) Shepherd, H. J.; Gural'skiy, I. A.; Quintero, C. M.; Tricard, S.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Molecular Actuators Driven by Cooperative Spin-State Switching. *Nat Commun* **2013**, *4* (1), 2607. <https://doi.org/10.1038/ncomms3607>.
- (126) Piedrahita-Bello, M.; Angulo-Cervera, J. E.; Enriquez-Cabrera, A.; Molnár, G.; Tondu, B.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Colossal Expansion and Fast Motion in Spin-Crossover@polymer Actuators. *Mater. Horiz.* **2021**, *8* (11), 3055–3062. <https://doi.org/10.1039/D1MH00966D>.
- (127) Romanini, M.; Wang, Y.; Gürpınar, K.; Ornelas, G.; Lloveras, P.; Zhang, Y.; Zheng, W.; Barrio, M.; Aznar, A.; Gràcia-Condal, A.; Emre, B.; Atakol, O.; Popescu, C.; Zhang, H.; Long, Y.; Balicas, L.; Lluís Tamarit, J.; Planes, A.; Shatruk, M.; Mañosa, L. Giant and Reversible Barocaloric Effect in Trinuclear Spin-Crossover Complex Fe₃(Bntrz)₆(Tcnset)₆. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (10), 2008076. <https://doi.org/10.1002/adma.202008076>.
- (128) Vallone, S. P.; Tantillo, A. N.; dos Santos, A. M.; Molaison, J. J.; Kulmaczewski, R.; Chapoy, A.; Ahmadi, P.; Halcrow, M. A.; Sandeman, K. G. Giant Barocaloric Effect at the Spin Crossover Transition of a Molecular Crystal. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (23), 1807334. <https://doi.org/10.1002/adma.201807334>.

- (129) Murray, K. S.; Kepert, C. J. Cooperativity in Spin Crossover Systems: Memory, Magnetism and Microporosity. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gütllich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 233, pp 195–228. <https://doi.org/10.1007/b13536>.
- (130) Seredyuk, M.; Znovjyak, K.; Valverde-Muñoz, F. J.; Da Silva, I.; Muñoz, M. C.; Moroz, Y. S.; Real, J. A. 105 K Wide Room Temperature Spin Transition Memory Due to a Supramolecular Latch Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (31), 14297–14309. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c05417>.
- (131) Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56* (5), 2142–2160. <https://doi.org/10.1063/1.1677511>.
- (132) Sorai, M. Heat Capacity Studies of Spin Crossover Systems. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Topics in Current Chemistry; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2004; Vol. 235, pp 153–170. <https://doi.org/10.1007/b95426>.
- (133) Bousseksou, A.; Constant-Machado, H.; Varret, F. A Simple Ising-Like Model for Spin Conversion Including Molecular Vibrations. *J. Phys. I France* **1995**, *5* (6), 747–760. <https://doi.org/10.1051/jp1:1995165>.
- (134) Spiering, H.; Willenbacher, N. Elastic Interaction of High-Spin and Low-Spin Complex Molecules in Spin-Crossover Compounds. II. *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, *1* (50), 10089–10105. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/50/011>.
- (135) Willenbacher, N.; Spiering, H. The Elastic Interaction of High-Spin and Low-Spin Complex Molecules in Spin-Crossover Compounds. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, *21* (8), 1423–1439. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/8/017>.
- (136) Decurtins, S.; Gütllich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. Light-Induced Excited Spin State Trapping in a Transition-Metal Complex: The Hexa-1-Propyltetrazole-Iron (II) Tetrafluoroborate Spin-Crossover System. *Chemical Physics Letters* **1984**, *105* (1), 1–4. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)80403-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)80403-0).
- (137) Auböck, G.; Chergui, M. Sub-50-Fs Photoinduced Spin Crossover in [Fe(Bpy)₃]²⁺. *Nature Chem* **2015**, *7* (8), 629–633. <https://doi.org/10.1038/nchem.2305>.
- (138) Cannizzo, A.; Milne, C. J.; Consani, C.; Gawelda, W.; Bressler, Ch.; Van Mourik, F.; Chergui, M. Light-Induced Spin Crossover in Fe(II)-Based Complexes: The Full Photocycle Unraveled by Ultrafast Optical and X-Ray Spectroscopies. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254* (21–22), 2677–2686. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.007>.
- (139) Hauser, A. Reversibility of Light-Induced Excited Spin State Trapping in the Fe(Ptz)₆(BF₄)₂, and the Zn_{1-x}Fe_x(Ptz)₆(BF₄)₂ Spin-Crossover Systems. *Chemical Physics Letters* **1986**, *124* (6), 543–548. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)85073-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)85073-4).
- (140) Lemke, H. T.; Kjær, K. S.; Hartsock, R.; van Driel, T. B.; Chollet, M.; Glowina, J. M.; Song, S.; Zhu, D.; Pace, E.; Matar, S. F.; Nielsen, M. M.; Benfatto, M.; Gaffney, K. J.; Collet, E.; Cammarata, M. Coherent Structural Trapping through Wave Packet Dispersion during Photoinduced Spin State Switching. *Nat Commun* **2017**, *8* (1), 15342. <https://doi.org/10.1038/ncomms15342>.
- (141) Hauser, A.; Enachescu, C.; Daku, M. L.; Vargas, A.; Amstutz, N. Low-Temperature Lifetimes of Metastable High-Spin States in Spin-Crossover and in Low-Spin Iron(II) Compounds: The Rule and Exceptions to the Rule. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250* (13–14), 1642–1652. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.12.006>.
- (142) Desaix, A.; Roubeau, O.; Jęftic, J.; Haasnoot, J. G.; Boukheddaden, K.; Codjovi, E.; Linares, J.; Noguès, M.; Varret, F. Light-Induced Bistability in Spin Transition Solids Leading to Thermal and Optical Hysteresis. *Eur. Phys. J. B* **1998**, *6* (2), 183–193. <https://doi.org/10.1007/s100510050540>.
- (143) Enachescu, C.; Constant-Machado, H.; Codjovi, E.; Linares, J.; Boukheddaden, K.; Varret, F. Direct Access to the Photo-Excitation and Relaxation Terms in Photo-Switchable Solids: Non-Linear Aspects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2001**, *62* (8), 1409–1422. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00056-7).

- (144) Varret, F.; Boukheddaden, K.; Codjovi, E.; Maurin, I.; Tokoro, H.; Ohkoshi, S.; Hashimoto, K. Light-Induced Thermal Hysteresis and Intensity Thresholds in Molecular Switchable Solids, by Mean-Field Macroscopic Master Equation Approach: Discussion of the Experimental Data Obtained for Co–Fe Prussian Blue Analogues. *Polyhedron* **2005**, *24* (16–17), 2857–2863. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.06.013>.
- (145) Chong, C.; Varret, F.; Boukheddaden, K. Evolution of Self-Organized Spin Domains under Light in Single-Crystalline [Fe(Ptz)₆](BF₄)₂. *Phys. Rev. B* **2010**, *81* (1), 014104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.014104>.
- (146) Bertoni, R.; Lorenc, M.; Cailleau, H.; Tissot, A.; Laisney, J.; Boillot, M.-L.; Stoleriu, L.; Stancu, A.; Enachescu, C.; Collet, E. Elastically Driven Cooperative Response of a Molecular Material Impacted by a Laser Pulse. *Nature Mater.* **2016**, *15* (6), 606–610. <https://doi.org/10.1038/nmat4606>.
- (147) Lorenc, M.; Hébert, J.; Moisan, N.; Trzop, E.; Servol, M.; Buron-Le Cointe, M.; Cailleau, H.; Boillot, M. L.; Pontecorvo, E.; Wulff, M.; Koshihara, S.; Collet, E. Successive Dynamical Steps of Photoinduced Switching of a Molecular Fe(III) Spin-Crossover Material by Time-Resolved X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103* (2), 028301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.028301>.
- (148) Collet, E.; Moisan, N.; Baldé, C.; Bertoni, R.; Trzop, E.; Laulhé, C.; Lorenc, M.; Servol, M.; Cailleau, H.; Tissot, A.; Boillot, M.-L.; Graber, T.; Henning, R.; Coppens, P.; Cointe, M. B.-L. Ultrafast Spin-State Photoswitching in a Crystal and Slower Consecutive Processes Investigated by Femtosecond Optical Spectroscopy and Picosecond X-Ray Diffraction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (18), 6192. <https://doi.org/10.1039/c2cp23587k>.
- (149) Cammarata, M.; Bertoni, R.; Lorenc, M.; Cailleau, H.; Di Matteo, S.; Mauriac, C.; Matar, S. F.; Lemke, H.; Chollet, M.; Ravy, S.; Laulhé, C.; Létard, J.-F.; Collet, E. Sequential Activation of Molecular Breathing and Bending during Spin-Crossover Photoswitching Revealed by Femtosecond Optical and X-Ray Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113* (22), 227402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.227402>.
- (150) Bertoni, R.; Lorenc, M.; Laisney, J.; Tissot, A.; Moréac, A.; Matar, S. F.; Boillot, M.-L.; Collet, E. Femtosecond Spin-State Photo-Switching Dynamics in an Fe^{III} Spin Crossover Solid Accompanied by Coherent Structural Vibrations. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (30), 7792–7801. <https://doi.org/10.1039/C5TC00854A>.
- (151) Bertoni, R.; Cammarata, M.; Lorenc, M.; Matar, S. F.; Létard, J.-F.; Lemke, H. T.; Collet, E. Ultrafast Light-Induced Spin-State Trapping Photophysics Investigated in Fe(Phen)₂(NCS)₂ Spin-Crossover Crystal. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (3), 774–781. <https://doi.org/10.1021/ar500444d>.
- (152) Sheu, C.-F.; Pillet, S.; Lin, Y.-C.; Chen, S.-M.; Hsu, I.-J.; Lecomte, C.; Wang, Y. Magnetostructural Relationship in the Spin-Crossover Complex t-[Fe(Abpt)₂[N(CN)₂]₂]: Polymorphism and Disorder Phenomenon. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10866–10874.
- (153) Dupouy, G.; Triki, S.; Marchivie, M.; Cosquer, N.; Gómez-García, C. J.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Lecomte, C.; Asthana, S.; Létard, J.-F. Cyanocarbanion-Based Spin-Crossover Materials: Photocrystallographic and Photomagnetic Studies of a New Iron(II) Neutral Chain. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (20), 9358–9368. <https://doi.org/10.1021/ic101038z>.
- (154) Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J.; Pillet, S.; Lecomte, C.; Létard, J.-F. Photoinduced HS State in the First Spin-Crossover Chain Containing a Cyanocarbanion as Bridging Ligand. *Chem. Commun.* **2009**, No. 23, 3404. <https://doi.org/10.1039/b902339a>.
- (155) Tissot, A.; Boillot, M.-L.; Pillet, S.; Codjovi, E.; Boukheddaden, K.; Lawson Daku, L. M. Unidirectional Photoisomerization of Styrylpyridine for Switching the Magnetic Behavior of an Iron(II) Complex: A MLCT Pathway in Crystalline Solids. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (49), 21715–21722. <https://doi.org/10.1021/jp106583f>.
- (156) Boillot, M.-L.; Pillet, S.; Tissot, A.; Rivière, E.; Claiser, N.; Lecomte, C. Ligand-Driven Light-Induced Spin Change Activity and Bidirectional Photomagnetism of Styrylpyridine Iron(II)

- Complexes in Polymeric Media. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (11), 4729–4736.
<https://doi.org/10.1021/ic802319c>.
- (157) Setifi, F.; Charles, C.; Houille, S.; Thétiot, F.; Triki, S.; Gómez-García, C. J.; Pillet, S. Spin Crossover (SCO) Iron(II) Coordination Polymer Chain: Synthesis, Structural and Magnetic Characterizations of $[\text{Fe}(\text{Abpt})_2(\mu\text{-M}(\text{CN})_4)]$ (M=PtII and NiII). *Polyhedron* **2013**, *61*, 242–247.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.06.008>.
- (158) Guo, W.; Daro, N.; Pillet, S.; Marchivie, M.; Bendeif, E.; Tailleux, E.; Chainok, K.; Denux, D.; Chastanet, G.; Guionneau, P. Unprecedented Reverse Volume Expansion in Spin-Transition Crystals. *Chemistry A European J* **2020**, *26* (57), 12927–12930.
<https://doi.org/10.1002/chem.202001821>.
- (159) Cuza, E.; Benmansour, S.; Cosquer, N.; Conan, F.; Pillet, S.; Gómez-García, C. J.; Triki, S. Spin Cross-Over (SCO) Anionic Fe(II) Complexes Based on the Tripodal Ligand Tris(2-Pyridyl)Ethoxymethane. *Magnetochemistry* **2020**, *6* (2), 26.
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6020026>.
- (160) Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Bonnet, S.; Shepherd, H. J.; Guionneau, P. Multimetastability, Phototrapping, and Thermal Trapping of a Metastable Commensurate Superstructure in a Fe I Spin-Crossover Compound. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 064106.
- (161) Chakraborty, P.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Enachescu, C.; Bronisz, R.; Hauser, A. Light-Induced Bistability in the 2 D Coordination Network $\{[\text{Fe}(\text{Btr})_3][\text{BF}_4]_2\}_\infty$: Wavelength-Selective Addressing of Molecular Spin States. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (34), 11418–11428.
<https://doi.org/10.1002/chem.201301257>.
- (162) Milin, E.; Patinec, V.; Triki, S.; Bendeif, E.-E.; Pillet, S.; Marchivie, M.; Chastanet, G.; Boukheddaden, K. Elastic Frustration Triggering Photoinduced Hidden Hysteresis and Multistability in a Two-Dimensional Photoswitchable Hofmann-Like Spin-Crossover Metal–Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (22), 11652–11661.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01081>.
- (163) Ndiaye, M. M.; Pillet, S.; Bendeif, E.; Marchivie, M.; Chastanet, G.; Boukheddaden, K.; Triki, S. Hidden Hysteretic Behavior of a Paramagnetic Iron(II) Network Revealed by Light Irradiation. *Eur J Inorg Chem* **2018**, *2018* (3–4), 305–313. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701098>.
- (164) Delgado, T.; Tissot, A.; Guénée, L.; Hauser, A.; Valverde-Muñoz, F. J.; Seredyuk, M.; Real, J. A.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Besnard, C. Very Long-Lived Photogenerated High-Spin Phase of a Multistable Spin-Crossover Molecular Material. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (40), 12870–12876.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b06042>.
- (165) Paez-Espejo, M.; Sy, M.; Boukheddaden, K. Elastic Frustration Causing Two-Step and Multistep Transitions in Spin-Crossover Solids: Emergence of Complex Antiferroelastic Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (9), 3202–3210. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00049>.
- (166) Bonnet, S.; Siegler, M. A.; Costa, J. S.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Spek, A. L.; Gamez, P.; Reedijk, J. A Two-Step Spin Crossover Mononuclear Iron(II) Complex with a [HS–LS–LS] Intermediate Phase. *Chem. Commun.* **2008**, No. 43, 5619. <https://doi.org/10.1039/b811746b>.
- (167) Bonnet, S.; Molnár, G.; Sanchez Costa, J.; Siegler, M. A.; Spek, A. L.; Bousseksou, A.; Fu, W.-T.; Gamez, P.; Reedijk, J. Influence of Sample Preparation, Temperature, Light, and Pressure on the Two-Step Spin Crossover Mononuclear Compound $[\text{Fe}(\text{Bapbpy})(\text{NCS})_2]$. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (6), 1123–1136. <https://doi.org/10.1021/cm803414q>.
- (168) Bak, P. Commensurate Phases, Incommensurate Phases and the Devil’s Staircase. *Rep. Prog. Phys.* **1982**, *45* (6), 587–629. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/45/6/001>.
- (169) Pillet, S.; Hubsch, J.; Lecomte, C. Single Crystal Diffraction Analysis of the Thermal Spin Conversion in $[\text{Fe}(\text{Btr})_2(\text{NCS})_2](\text{H}_2\text{O})$: Evidence for Spin-like Domain Formation. *Eur. Phys. J. B* **2004**, *38* (4), 541–552.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2004-00150-9>.
- (170) Pillet, S.; Legrand, V.; Souhassou, M.; Lecomte, C. Kinetics of Light-Induced First-Order Phase Transformation in Molecular Solids: $\text{Fe}(\text{Btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Phys. Rev. B* **2006**, *74* (14), 140101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.140101>.

- (171) Fourati, H.; Ndiaye, M.; Sy, M.; Triki, S.; Chastanet, G.; Pillet, S.; Boukheddaden, K. Light-Induced Thermal Hysteresis and High-Spin Low-Spin Domain Formation Evidenced by Optical Microscopy in a Spin-Crossover Single Crystal. *Phys. Rev. B* **2022**, *105* (17), 174436. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.174436>.
- (172) Slimani, A.; Varret, F.; Boukheddaden, K.; Chong, C.; Mishra, H.; Haasnoot, J.; Pillet, S. Visualization and Quantitative Analysis of Spatiotemporal Behavior in a First-Order Thermal Spin Transition: A Stress-Driven Multiscale Process. *Phys. Rev. B* **2011**, *84* (9), 094442. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.094442>.
- (173) Slimani, A.; Varret, F.; Boukheddaden, K.; Garrot, D.; Oubouchou, H.; Kaizaki, S. Velocity of the High-Spin Low-Spin Interface Inside the Thermal Hysteresis Loop of a Spin-Crossover Crystal, via Photothermal Control of the Interface Motion. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110* (8), 087208. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.087208>.
- (174) Sy, M.; Traiche, R.; Fourati, H.; Singh, Y.; Varret, F.; Boukheddaden, K. Spatiotemporal Investigations on Light-Driven High-Spin–Low-Spin Interface Dynamics in the Thermal Hysteresis Region of a Spin-Crossover Single Crystal. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (36), 20952–20962. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05704>.
- (175) Sy, M.; Garrot, D.; Slimani, A.; Paez-Espejo, M.; Varret, F.; Boukheddaden, K. Reversible Control by Light of the High-Spin Low-Spin Elastic Interface inside the Bistable Region of a Robust Spin-Transition Single Crystal. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1755–1759.
- (176) Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7* (12), 1103–1112. <https://doi.org/10.1063/1.1750380>.
- (177) Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8* (2), 212–224. <https://doi.org/10.1063/1.1750631>.
- (178) Nicolazzi, W.; Pillet, S.; Lecomte, C. Two-Variable Anharmonic Model for Spin-Crossover Solids: A like-Spin Domains Interpretation. *Phys. Rev. B* **2008**, *78* (17), 174401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.174401>.
- (179) Nicolazzi, W.; Pillet, S.; Lecomte, C. Photoinduced Phase Separation in Spin-Crossover Materials: Numerical Simulation of a Dynamic Photocrystallographic Experiment. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (13), 132102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.132102>.
- (180) Nicolazzi, W.; Pillet, S. Structural Aspects of the Relaxation Process in Spin Crossover Solids: Phase Separation, Mapping of Lattice Strain, and Domain Wall Structure. *Phys. Rev. B* **2012**, *85* (9), 094101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.094101>.
- (181) Saparov, B.; Mitzi, D. B. Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (7), 4558–4596. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00715>.
- (182) Smith, M. D.; Crace, E. J.; Jaffe, A.; Karunadasa, H. I. The Diversity of Layered Halide Perovskites. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2018**, *48* (1), 111–136. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070317-124406>.
- (183) Manser, J. S.; Christians, J. A.; Kamat, P. V. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (21), 12956–13008. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00136>.
- (184) Mitzi, D. B. Templating and Structural Engineering in Organic–Inorganic Perovskites. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, No. 1, 1–12. <https://doi.org/10.1039/b007070j>.
- (185) Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (15), 9019–9038. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>.
- (186) Poglitsch, A.; Weber, D. Dynamic Disorder in Methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) Observed by Millimeter-wave Spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87* (11), 6373–6378. <https://doi.org/10.1063/1.453467>.
- (187) Baikie, T.; Barrow, N. S.; Fang, Y.; Keenan, P. J.; Slater, P. R.; Piltz, R. O.; Gutmann, M.; Mhaisalkar, S. G.; White, T. J. A Combined Single Crystal Neutron/X-Ray Diffraction and Solid-

- State Nuclear Magnetic Resonance Study of the Hybrid Perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}, \text{Br}$ and Cl). *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (17), 9298–9307. <https://doi.org/10.1039/C5TA01125F>.
- (188) Leguy, A. M. A.; Frost, J. M.; McMahon, A. P.; Sakai, V. G.; Kockelmann, W.; Law, C.; Li, X.; Foglia, F.; Walsh, A.; O'Regan, B. C.; Nelson, J.; Cabral, J. T.; Barnes, P. R. F. The Dynamics of Methylammonium Ions in Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *Nat Commun* **2015**, *6* (1), 7124. <https://doi.org/10.1038/ncomms8124>.
- (189) Chen, T.; Foley, B. J.; Ipek, B.; Tyagi, M.; Copley, J. R. D.; Brown, C. M.; Choi, J. J.; Lee, S.-H. Rotational Dynamics of Organic Cations in the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (46), 31278–31286. <https://doi.org/10.1039/C5CP05348J>.
- (190) Whitfield, P. S.; Herron, N.; Guise, W. E.; Page, K.; Cheng, Y. Q.; Milas, I.; Crawford, M. K. Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 35685. <https://doi.org/10.1038/srep35685>.
- (191) McNulty, J. A.; Lightfoot, P. Structural Chemistry of Layered Lead Halide Perovskites Containing Single Octahedral Layers. *IUCrJ* **2021**, *8* (4), 485–513. <https://doi.org/10.1107/S2052252521005418>.
- (192) Page, K.; Siewenie, J. E.; Quadrelli, P.; Malavasi, L. Short-Range Order of Methylammonium and Persistence of Distortion at the Local Scale in MAPbBr_3 Hybrid Perovskite. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (46), 14320–14324. <https://doi.org/10.1002/anie.201608602>.
- (193) Laurita, G.; Fabini, D. H.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G.; Seshadri, R. Chemical Tuning of Dynamic Cation Off-Centering in the Cubic Phases of Hybrid Tin and Lead Halide Perovskites. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (8), 5628–5635. <https://doi.org/10.1039/C7SC01429E>.
- (194) Bernasconi, A.; Page, K.; Dai, Z.; Tan, L. Z.; Rappe, A. M.; Malavasi, L. Ubiquitous Short-Range Distortion of Hybrid Perovskites and Hydrogen-Bonding Role: The MAPbCl_3 Case. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (49), 28265–28272. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10086>.
- (195) Umebayashi, T.; Asai, K.; Kondo, T.; Nakao, A. Electronic Structures of Lead Iodide Based Low-Dimensional Crystals. *Phys. Rev. B* **2003**, *67* (15), 155405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155405>.
- (196) Marongiu, D.; Saba, M.; Quochi, F.; Mura, A.; Bongiovanni, G. The Role of Excitons in 3D and 2D Lead Halide Perovskites. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (39), 12006–12018. <https://doi.org/10.1039/C9TC04292J>.
- (197) Yin, J.; Li, H.; Cortecchia, D.; Soci, C.; Brédas, J.-L. Excitonic and Polaronic Properties of 2D Hybrid Organic–Inorganic Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (2), 417–423. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00659>.
- (198) Straus, D. B.; Kagan, C. R. Electrons, Excitons, and Phonons in Two-Dimensional Hybrid Perovskites: Connecting Structural, Optical, and Electronic Properties. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (6), 1434–1447. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00201>.
- (199) Katan, C.; Mercier, N.; Even, J. Quantum and Dielectric Confinement Effects in Lower-Dimensional Hybrid Perovskite Semiconductors. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (5), 3140–3192. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00417>.
- (200) Blancon, J.-C.; Even, J.; Stoumpos, Costas. C.; Kanatzidis, Mercouri. G.; Mohite, A. D. Semiconductor Physics of Organic–Inorganic 2D Halide Perovskites. *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15* (12), 969–985. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-00811-1>.
- (201) Xing, G.; Mathews, N.; Sun, S.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Gratzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science* **2013**, *342* (6156), 344–347. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>.
- (202) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **2013**, *342* (6156), 341–344. <https://doi.org/10.1126/science.1243982>.
- (203) Kepenekian, M.; Robles, R.; Katan, C.; Saponi, D.; Pedesseau, L.; Even, J. Rashba and Dresselhaus Effects in Hybrid Organic–Inorganic Perovskites: From Basics to Devices. *ACS Nano* **2015**, *9* (12), 11557–11567. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b04409>.

- (204) Frohna, K.; Deshpande, T.; Harter, J.; Peng, W.; Barker, B. A.; Neaton, J. B.; Louie, S. G.; Bakr, O. M.; Hsieh, D.; Bernardi, M. Inversion Symmetry and Bulk Rashba Effect in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Single Crystals. *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 1829. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04212-w>.
- (205) Kepenekian, M.; Even, J. Rashba and Dresselhaus Couplings in Halide Perovskites: Accomplishments and Opportunities for Spintronics and Spin–Orbitronics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (14), 3362–3370. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01015>.
- (206) Lan, C.; Zhou, Z.; Wei, R.; Ho, J. C. Two-Dimensional Perovskite Materials: From Synthesis to Energy-Related Applications. *Materials Today Energy* **2019**, *11*, 61–82. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.008>.
- (207) Smith, M. D.; Connor, B. A.; Karunadasa, H. I. Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (5), 3104–3139. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00477>.
- (208) Yangui, A.; Garrot, D.; Lauret, J. S.; Lusson, A.; Bouchez, G.; Deleporte, E.; Pillet, S.; Bendeif, E. E.; Castro, M.; Triki, S.; Abid, Y.; Boukheddaden, K. Optical Investigation of Broadband White-Light Emission in Self-Assembled Organic–Inorganic Perovskite (C₆H₁₁NH₃)₂PbBr₄. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (41), 23638–23647. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06211>.
- (209) Dohner, E. R.; Hoke, E. T.; Karunadasa, H. I. Self-Assembly of Broadband White-Light Emitters. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (5), 1718–1721. <https://doi.org/10.1021/ja411045r>.
- (210) Dohner, E. R.; Jaffe, A.; Bradshaw, L. R.; Karunadasa, H. I. Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (38), 13154–13157. <https://doi.org/10.1021/ja507086b>.
- (211) Hu, T.; Smith, M. D.; Dohner, E. R.; Sher, M.-J.; Wu, X.; Trinh, M. T.; Fisher, A.; Corbett, J.; Zhu, X.-Y.; Karunadasa, H. I.; Lindenberg, A. M. Mechanism for Broadband White-Light Emission from Two-Dimensional (110) Hybrid Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (12), 2258–2263. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00793>.
- (212) Sun, Z.; Liu, X.; Khan, T.; Ji, C.; Asghar, M. A.; Zhao, S.; Li, L.; Hong, M.; Luo, J. A Photoferroelectric Perovskite-Type Organometallic Halide with Exceptional Anisotropy of Bulk Photovoltaic Effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *6*.
- (213) Casaretto, N.; Schaniel, D.; Alle, P.; Wenger, E.; Parois, P.; Fournier, B.; Bendeif, E.-E.; Palin, C.; Pillet, S. In-House Time-Resolved Photocrystallography on the Millisecond Timescale Using a Gated X-Ray Hybrid Pixel Area Detector. *Acta Cryst. B* **2017**, *73* (4), 696–707. <https://doi.org/10.1107/S2052520617009234>.
- (214) Kim, C. D.; Pillet, S.; Wu, G.; Fullagar, W. K.; Coppens, P. Excited-State Structure by Time-Resolved X-Ray Diffraction. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **2002**, *58* (2), 133–137. <https://doi.org/10.1107/S0108767301017986>.
- (215) Vorontsov, I.; Pillet, S.; Kamiński, R.; Schmøkel, M. S.; Coppens, P. LASER – a Program for Response-Ratio Refinement of Time-Resolved Diffraction Data. *J Appl Crystallogr* **2010**, *43* (5), 1129–1130. <https://doi.org/10.1107/S0021889810029900>.
- (216) Pandey, S.; Bean, R.; Sato, T.; Poudyal, I.; Bielecki, J.; Cruz Villarreal, J.; Yefanov, O.; Mariani, V.; White, T. A.; Kupitz, C.; Hunter, M.; Abdellatif, M. H.; Bajt, S.; Bondar, V.; Echelmeier, A.; Doppler, D.; Emons, M.; Frank, M.; Fromme, R.; Gevorkov, Y.; Giovanetti, G.; Jiang, M.; Kim, D.; Kim, Y.; Kirkwood, H.; Klimovskaia, A.; Knoska, J.; Koua, F. H. M.; Letrun, R.; Lisova, S.; Maia, L.; Mazalova, V.; Meza, D.; Michelat, T.; Ourmazd, A.; Palmer, G.; Ramilli, M.; Schubert, R.; Schwander, P.; Silenzi, A.; Sztuk-Dambietz, J.; Tolstikova, A.; Chapman, H. N.; Ros, A.; Barty, A.; Fromme, P.; Mancuso, A. P.; Schmidt, M. Time-Resolved Serial Femtosecond Crystallography at the European XFEL. *Nat Methods* **2020**, *17* (1), 73–78. <https://doi.org/10.1038/s41592-019-0628-z>.
- (217) Miller, R. J. D. Femtosecond Crystallography with Ultrabright Electrons and X-Rays: Capturing Chemistry in Action. *Science* **2014**, *343* (6175), 1108–1116. <https://doi.org/10.1126/science.1248488>.

- (218) Schmidt, M.; Graber, T.; Henning, R.; Srajer, V. Five-Dimensional Crystallography. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **2010**, *66* (2), 198–206. <https://doi.org/10.1107/S0108767309054166>.
- (219) Moffat, K. Time-Resolved Crystallography. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **1998**, *54* (6), 833–841. <https://doi.org/10.1107/S0108767398010605>.
- (220) Zamponi, F.; Ansari, Z.; Korff Schmising, C.; Rothhardt, P.; Zhavoronkov, N.; Woerner, M.; Elsaesser, T.; Bargheer, M.; Trobitzsch-Ryll, T.; Haschke, M. Femtosecond Hard X-Ray Plasma Sources with a Kilohertz Repetition Rate. *Appl. Phys. A* **2009**, *96* (1), 51–58. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5171-9>.
- (221) Afshari, M.; Krumei, P.; Menn, D.; Nicoul, M.; Brinks, F.; Tarasevitch, A.; Sokolowski-Tinten, K. Time-Resolved Diffraction with an Optimized Short Pulse Laser Plasma X-Ray Source. *Structural Dynamics* **2020**, *7* (1), 014301. <https://doi.org/10.1063/1.5126316>.
- (222) Fullagar, W. K.; Wu, G.; Kim, C.; Ribaud, L.; Sagerman, G.; Coppens, P. Instrumentation for Photocrystallographic Experiments of Transient Species. *J Synchrotron Rad* **2000**, *7* (4), 229–235. <https://doi.org/10.1107/S0909049500005422>.
- (223) Vorontsov, I. I.; Graber, T.; Kovalevsky, A. Yu.; Novozhilova, I. V.; Gembicky, M.; Chen, Y.-S.; Coppens, P. Capturing and Analyzing the Excited-State Structure of a Cu(I) Phenanthroline Complex by Time-Resolved Diffraction and Theoretical Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (18), 6566–6573. <https://doi.org/10.1021/ja900921p>.
- (224) Vorontsov, I. I.; Kovalevsky, A. Yu.; Chen, Y.-S.; Graber, T.; Gembicky, M.; Novozhilova, I. V.; Omary, M. A.; Coppens, P. Shedding Light on the Structure of a Photoinduced Transient Excimer by Time-Resolved Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94* (19), 193003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.193003>.
- (225) Coppens, P.; Benedict, J.; Messerschmidt, M.; Novozhilova, I.; Graber, T.; Chen, Y.-S.; Vorontsov, I.; Scheins, S.; Zheng, S.-L. Time-Resolved Synchrotron Diffraction and Theoretical Studies of Very Short-Lived Photo-Induced Molecular Species. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **2010**, *66* (2), 179–188. <https://doi.org/10.1107/S0108767309055342>.
- (226) Coppens, P.; Vorontsov, I. I.; Graber, T.; Kovalevsky, A. Yu.; Chen, Y.-S.; Wu, G.; Gembicky, M.; Novozhilova, I. V. Geometry Changes of a Cu(I) Phenanthroline Complex on Photoexcitation in a Confining Medium by Time-Resolved X-Ray Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (19), 5980–5981. <https://doi.org/10.1021/ja049781k>.
- (227) Coppens, P.; Vorontsov, I. I.; Graber, T.; Gembicky, M.; Kovalevsky, A. Yu. The Structure of Short-Lived Excited States of Molecular Complexes by Time-Resolved X-Ray Diffraction. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **2005**, *61* (2), 162–172. <https://doi.org/10.1107/S0108767304029551>.
- (228) Basuroy, K.; Velazquez-Garcia, J. D. J.; Storozhuk, D.; Henning, R.; Gosztola, D. J.; Thekku Veedu, S.; Techert, S. Axial vs Equatorial: Capturing the Intramolecular Charge Transfer State Geometry in Conformational Polymorphic Crystals of a Donor–Bridge–Acceptor Dyad in Nanosecond-Time-Scale. *J. Chem. Phys.* **2023**, *158* (5), 054304. <https://doi.org/10.1063/5.0134792>.
- (229) Basuroy, K.; Chen, Y.; Sarkar, S.; Benedict, J.; Coppens, P. Exploring the Structural Changes on Excitation of a Luminescent Organic Bromine-Substituted Complex by in-House Time-Resolved Pump-Probe Diffraction. *Structural Dynamics* **2017**, *4* (2), 024501. <https://doi.org/10.1063/1.4978240>.
- (230) Jarzemska, K. N.; Kamiński, R.; Fournier, B.; Trzop, E.; Sokolow, J. D.; Henning, R.; Chen, Y.; Coppens, P. Shedding Light on the Photochemistry of Coinage-Metal Phosphorescent Materials: A Time-Resolved Laue Diffraction Study of an Ag^I–Cu^I Tetranuclear Complex. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (19), 10594–10601. <https://doi.org/10.1021/ic501696y>.
- (231) Wenger, E.; Dahaoui, S.; Alle, P.; Parois, P.; Palin, C.; Lecomte, C.; Schaniel, D. XPAD X-Ray Hybrid Pixel Detector for Charge Density Quality Diffracted Intensities on Laboratory Equipment. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater* **2014**, *70* (5), 783–791. <https://doi.org/10.1107/S2052520614017338>.

- (232) Fertey, P.; Alle, P.; Wenger, E.; Dinkespiler, B.; Cambon, O.; Haines, J.; Hustache, S.; Medjoubi, K.; Picca, F.; Dawiec, A.; Breugnon, P.; Delpierre, P.; Mazzoli, C.; Lecomte, C. Diffraction Studies under *in Situ* Electric Field Using a Large-Area Hybrid Pixel XPAD Detector. *J Appl Crystallogr* **2013**, *46* (4), 1151–1161. <https://doi.org/10.1107/S0021889813013903>.
- (233) Kwamen, C.; Rössle, M.; Reinhardt, M.; Leitenberger, W.; Zamponi, F.; Alexe, M.; Bargheer, M. Simultaneous Dynamic Characterization of Charge and Structural Motion during Ferroelectric Switching. *Phys. Rev. B* **2017**, *96* (13), 134105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.134105>.
- (234) Duri, A.; Bissig, H.; Trappe, V.; Cipelletti, L. Time-Resolved-Correlation Measurements of Temporally Heterogeneous Dynamics. *Phys. Rev. E* **2005**, *72* (5), 051401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.051401>.
- (235) Chernyshov, D.; Dovgaliuk, I.; Dyadkin, V.; Van Beek, W. Principal Component Analysis (PCA) for Powder Diffraction Data: Towards Unblinded Applications. *Crystals* **2020**, *10* (7), 581. <https://doi.org/10.3390/cryst10070581>.
- (236) Chernyshov, D.; Van Beek, W.; Emerich, H.; Milanese, M.; Urakawa, A.; Viterbo, D.; Palin, L.; Caliendo, R. Kinematic Diffraction on a Structure with Periodically Varying Scattering Function. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **2011**, *67* (4), 327–335. <https://doi.org/10.1107/S0108767311010695>.
- (237) Diederichs, K.; Karplus, P. A. Better Models by Discarding Data? *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* **2013**, *69* (7), 1215–1222. <https://doi.org/10.1107/S0907444913001121>.
- (238) Karplus, P. A.; Diederichs, K. Linking Crystallographic Model and Data Quality. *Science* **2012**, *336* (6084), 1030–1033. <https://doi.org/10.1126/science.1218231>.
- (239) Freyer, B.; Zamponi, F.; Juvé, V.; Stingl, J.; Woerner, M.; Elsaesser, T.; Chergui, M. Ultrafast Inter-Ionic Charge Transfer of Transition-Metal Complexes Mapped by Femtosecond X-Ray Powder Diffraction. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138* (14), 144504. <https://doi.org/10.1063/1.4800223>.
- (240) Juvé, V.; Holtz, M.; Zamponi, F.; Woerner, M.; Elsaesser, T.; Borgschulte, A. Field-Driven Dynamics of Correlated Electrons in LiH and NaBH₄ Revealed by Femtosecond X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111* (21), 217401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.217401>.
- (241) Stingl, J.; Zamponi, F.; Freyer, B.; Woerner, M.; Elsaesser, T.; Borgschulte, A. Electron Transfer in a Virtual Quantum State of LiBH₄ Induced by Strong Optical Fields and Mapped by Femtosecond X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109* (14), 147402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.147402>.
- (242) Schmidt, M. Practical Considerations for the Analysis of Time-Resolved x-Ray Data. *Structural Dynamics* **2023**, *10* (4), 044303. <https://doi.org/10.1063/4.0000196>.
- (243) De Zitter, E.; Coquelle, N.; Oeser, P.; Barends, T. R. M.; Colletier, J.-P. Xtrapol8 Enables Automatic Elucidation of Low-Occupancy Intermediate-States in Crystallographic Studies. *Commun Biol* **2022**, *5* (1), 640. <https://doi.org/10.1038/s42003-022-03575-7>.
- (244) Read, R. J. Improved Fourier Coefficients for Maps Using Phases from Partial Structures with Errors. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **1986**, *42* (3), 140–149. <https://doi.org/10.1107/S0108767386099622>.
- (245) Henderson, R.; Moffat, J. K. The Difference Fourier Technique in Protein Crystallography: Errors and Their Treatment. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1971**, *27* (7), 1414–1420. <https://doi.org/10.1107/S0567740871004060>.
- (246) Kutes, Y.; Ye, L.; Zhou, Y.; Pang, S.; Huey, B. D.; Padture, N. P. Direct Observation of Ferroelectric Domains in Solution-Processed CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Thin Films. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (19), 3335–3339. <https://doi.org/10.1021/jz501697b>.
- (247) Zhang, T.; Xu, K.; Li, J.; He, L.; Fu, D.-W.; Ye, Q.; Xiong, R.-G. Ferroelectric Hybrid Organic–Inorganic Perovskites and Their Structural and Functional Diversity. *National Science Review* **2023**, *10* (2), nwac240. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwac240>.

- (248) Hou, Y.; Wu, C.; Yang, D.; Ye, T.; Honavar, V. G.; van Duin, A. C. T.; Wang, K.; Priya, S. Two-Dimensional Hybrid Organic–Inorganic Perovskites as Emergent Ferroelectric Materials. *Journal of Applied Physics* **2020**, *128* (6), 060906. <https://doi.org/10.1063/5.0016010>.
- (249) Ambrosio, F.; De Angelis, F.; Goñi, A. R. The Ferroelectric–Ferroelastic Debate about Metal Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13* (33), 7731–7740. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c01945>.
- (250) Frost, J. M.; Butler, K. T.; Brivio, F.; Hendon, C. H.; van Schilfgaarde, M.; Walsh, A. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2014**, *14* (5), 2584–2590. <https://doi.org/10.1021/nl500390f>.
- (251) Li, H.; Li, F.; Shen, Z.; Han, S.-T.; Chen, J.; Dong, C.; Chen, C.; Zhou, Y.; Wang, M. Photoferroelectric Perovskite Solar Cells: Principles, Advances and Insights. *Nano Today* **2021**, *37*, 101062. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.101062>.
- (252) Liu, S.; Zheng, F.; Koocher, N. Z.; Takenaka, H.; Wang, F.; Rappe, A. M. Ferroelectric Domain Wall Induced Band Gap Reduction and Charge Separation in Organometal Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (4), 693–699. <https://doi.org/10.1021/jz502666j>.
- (253) Zenkevich, A.; Matveyev, Yu.; Maksimova, K.; Gaynutdinov, R.; Tolstikhina, A.; Fridkin, V. Giant Bulk Photovoltaic Effect in Thin Ferroelectric BaTiO₃ Films. *Phys. Rev. B* **2014**, *90* (16), 161409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.161409>.
- (254) Koch, W. T. H.; Munser, R.; Ruppel, W.; Wurfel, P. BULK PHOTOVOLTAIC EFFECT IN BaTiO₃.
- (255) Paillard, C.; Bai, X.; Infante, I. C.; Guennou, M.; Geneste, G.; Alexe, M.; Kreisel, J.; Dkhil, B. Photovoltaics with Ferroelectrics: Current Status and Beyond. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (26), 5153–5168. <https://doi.org/10.1002/adma.201505215>.
- (256) Calado, P.; Telford, A. M.; Bryant, D.; Li, X.; Nelson, J.; O’Regan, B. C.; Barnes, P. R. F. Evidence for Ion Migration in Hybrid Perovskite Solar Cells with Minimal Hysteresis. *Nat Commun* **2016**, *7* (1), 13831. <https://doi.org/10.1038/ncomms13831>.
- (257) deQuilettes, D. W.; Zhang, W.; Burlakov, V. M.; Graham, D. J.; Leijtens, T.; Osherov, A.; Bulović, V.; Snaith, H. J.; Ginger, D. S.; Stranks, S. D. Photo-Induced Halide Redistribution in Organic–Inorganic Perovskite Films. *Nat Commun* **2016**, *7* (1), 11683. <https://doi.org/10.1038/ncomms11683>.
- (258) Xiao, J.; Chang, J.; Li, B.; Isikgor, F. H.; Wang, D.; Fan, Z.; Lin, Z.; Ouyang, J.; Zeng, K.; Chen, J. Room Temperature Ferroelectricity of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites with Mixed Iodine and Bromine. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (20), 9665–9676. <https://doi.org/10.1039/C7TA09967C>.
- (259) Röhm, H.; Leonhard, T.; Hoffmann, M. J.; Colsmann, A. Ferroelectric Domains in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin-Films. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (4), 950–955. <https://doi.org/10.1039/C7EE00420F>.
- (260) Röhm, H.; Leonhard, T.; Hoffmann, M. J.; Colsmann, A. Ferroelectric Poling of Methylammonium Lead Iodide Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (5), 1908657. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908657>.
- (261) Shahrokhi, S.; Gao, W.; Wang, Y.; Anandan, P. R.; Rahaman, M. Z.; Singh, S.; Wang, D.; Cazorla, C.; Yuan, G.; Liu, J.; Wu, T. Emergence of Ferroelectricity in Halide Perovskites. *Small Methods* **2020**, *4* (8), 2000149. <https://doi.org/10.1002/smtd.202000149>.
- (262) Zhao, W.-P.; Shi, C.; Stroppa, A.; Di Sante, D.; Cimpoesu, F.; Zhang, W. Lone-Pair-Electron-Driven Ionic Displacements in a Ferroelectric Metal–Organic Hybrid. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (20), 10337–10342. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01545>.
- (263) Leppert, L.; Reyes-Lillo, S. E.; Neaton, J. B. Electric Field- and Strain-Induced Rashba Effect in Hybrid Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (18), 3683–3689. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01794>.
- (264) Chen, B.; Li, T.; Dong, Q.; Mosconi, E.; Song, J.; Chen, Z.; Deng, Y.; Liu, Y.; Ducharme, S.; Gruverman, A.; Angelis, F. D.; Huang, J. Large Electrostrictive Response in Lead Halide Perovskites. *Nature Mater* **2018**, *17* (11), 1020–1026. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0170-x>.

- (265) Sanders, E.; Soffer, Y.; Salzillo, T.; Rosenberg, M.; Bar-Elli, O.; Yaffe, O.; Joselevich, E.; Oron, D. Remanent Polarization and Strong Photoluminescence Modulation by an External Electric Field in Epitaxial CsPbBr₃ Nanowires. *ACS Nano* **2021**, *15* (10), 16130–16138. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c04905>.
- (266) Stark, J. Observation of the Separation of Spectral Lines by an Electric Field. *Nature* **1913**, *92* (2301), 401–401. <https://doi.org/10.1038/092401b0>.
- (267) Kattoor, V.; Awasthi, K.; Jokar, E.; Diau, E. W.-G.; Ohta, N. Enhanced Dissociation of Hot Excitons with an Applied Electric Field under Low-Power Photoexcitation in Two-Dimensional Perovskite Quantum Wells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (16), 4752–4757. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b01759>.
- (268) Leijtens, T.; Srimath Kandada, A. R.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; D’Innocenzo, V.; Ball, J. M.; Stranks, S. D.; Snaith, H. J.; Petrozza, A. Modulating the Electron–Hole Interaction in a Hybrid Lead Halide Perovskite with an Electric Field. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (49), 15451–15459. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b09085>.
- (269) Xing, J.; Zhao, C.; Zou, Y.; Kong, W.; Yu, Z.; Shan, Y.; Dong, Q.; Zhou, D.; Yu, W.; Guo, C. Modulating the Optical and Electrical Properties of MAPbBr₃ Single Crystals via Voltage Regulation Engineering and Application in Memristors. *Light Sci Appl* **2020**, *9* (1), 111. <https://doi.org/10.1038/s41377-020-00349-w>.
- (270) Ren, L.; Wang, M.; Guan, X.; Wang, S.; Yan, H.; Zhang, Z.; Yuan, G.; Wu, T.; Jin, K. Giant Electric Bias-Induced Tunability of Photoluminescence and Photoresistance in Hybrid Perovskite Films on Ferroelectric Substrates. *Adv. Optical Mater.* **2019**, *7* (21), 1901092. <https://doi.org/10.1002/adom.201901092>.
- (271) Kim, M.; Im, J.; Freeman, A. J.; Ihm, J.; Jin, H. Switchable $S = 1/2$ and $J = 1/2$ Rashba Bands in Ferroelectric Halide Perovskites. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2014**, *111* (19), 6900–6904. <https://doi.org/10.1073/pnas.1405780111>.
- (272) Todd, S. B.; Riley, D. B.; Binai-Motlagh, A.; Clegg, C.; Ramachandran, A.; March, S. A.; Hoffman, J. M.; Hill, I. G.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G.; Yu, Z.-G.; Hall, K. C. Detection of Rashba Spin Splitting in 2D Organic-Inorganic Perovskite via Precessional Carrier Spin Relaxation. *APL Materials* **2019**, *7* (8), 081116. <https://doi.org/10.1063/1.5099352>.
- (273) Lafalce, E.; Amerling, E.; Yu, Z.-G.; Sercel, P. C.; Whittaker-Brooks, L.; Vardeny, Z. V. Rashba Splitting in Organic–Inorganic Lead–Halide Perovskites Revealed through Two-Photon Absorption Spectroscopy. *Nat Commun* **2022**, *13* (1), 483. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28127-9>.
- (274) Zhai, Y.; Baniya, S.; Zhang, C.; Li, J.; Haney, P.; Sheng, C.-X.; Ehrenfreund, E.; Vardeny, Z. V. Giant Rashba Splitting in 2D Organic-Inorganic Halide Perovskites Measured by Transient Spectroscopies. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (7), e1700704. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700704>.
- (275) Park, I.-H.; Zhang, Q.; Kwon, K. C.; Zhu, Z.; Yu, W.; Leng, K.; Giovanni, D.; Choi, H. S.; Abdelwahab, I.; Xu, Q.-H.; Sum, T. C.; Loh, K. P. Ferroelectricity and Rashba Effect in a Two-Dimensional Dion-Jacobson Hybrid Organic–Inorganic Perovskite. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (40), 15972–15976. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07776>.
- (276) Gottesman, R.; Zaban, A. Perovskites for Photovoltaics in the Spotlight: Photoinduced Physical Changes and Their Implications. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (2), 320–329. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00446>.
- (277) Gottesman, R.; Haltzi, E.; Gouda, L.; Tirosh, S.; Bouhadana, Y.; Zaban, A.; Mosconi, E.; De Angelis, F. Extremely Slow Photoconductivity Response of CH₃NH₃PbI₃ Perovskites Suggesting Structural Changes under Working Conditions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (15), 2662–2669. <https://doi.org/10.1021/jz501373f>.
- (278) Juarez-Perez, E. J.; Sanchez, R. S.; Badia, L.; Garcia-Belmonte, G.; Kang, Y. S.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J. Photoinduced Giant Dielectric Constant in Lead Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (13), 2390–2394. <https://doi.org/10.1021/jz5011169>.

- (279) Almond, D. P.; Bowen, C. R. An Explanation of the Photoinduced Giant Dielectric Constant of Lead Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (9), 1736–1740. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00620>.
- (280) Kedem, N.; Brenner, T. M.; Kulbak, M.; Schaefer, N.; Levchenko, S.; Levine, I.; Abou-Ras, D.; Hodes, G.; Cahen, D. Light-Induced Increase of Electron Diffusion Length in a p–n Junction Type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskite Solar Cell. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (13), 2469–2476. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00889>.
- (281) Wu, X.; Tan, L. Z.; Shen, X.; Hu, T.; Miyata, K.; Trinh, M. T.; Li, R.; Coffee, R.; Liu, S.; Egger, D. A.; Makasyuk, I.; Zheng, Q.; Fry, A.; Robinson, J. S.; Smith, M. D.; Guzelturk, B.; Karunadasa, H. I.; Wang, X.; Zhu, X.; Kronik, L.; Rappe, A. M.; Lindenberg, A. M. Light-Induced Picosecond Rotational Disorder of the Inorganic Sublattice in Hybrid Perovskites. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (7), e1602388. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1602388>.
- (282) Seiler, H.; Zahn, D.; Taylor, V. C. A.; Bodnarchuk, M. I.; Windsor, Y. W.; Kovalenko, M. V.; Ernstorfer, R. Direct Observation of Ultrafast Lattice Distortions during Exciton–Polaron Formation in Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* **2023**, *17* (3), 1979–1988. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c06727>.
- (283) Zhang, H.; Li, W.; Essman, J.; Quarti, C.; Metcalf, I.; Chiang, W.-Y.; Sidhik, S.; Hou, J.; Fehr, A.; Attar, A.; Lin, M.-F.; Britz, A.; Shen, X.; Link, S.; Wang, X.; Bergmann, U.; Kanatzidis, M. G.; Katan, C.; Even, J.; Blancon, J.-C.; Mohite, A. D. Ultrafast Relaxation of Lattice Distortion in Two-Dimensional Perovskites. *Nat. Phys.* **2023**, *19* (4), 545–550. <https://doi.org/10.1038/s41567-022-01903-6>.
- (284) Batignani, G.; Fumero, G.; Srimath Kandada, A. R.; Cerullo, G.; Gandini, M.; Ferrante, C.; Petrozza, A.; Scopigno, T. Probing Femtosecond Lattice Displacement upon Photo-Carrier Generation in Lead Halide Perovskite. *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 1971. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04367-6>.
- (285) Lan, Y.; Dringoli, B. J.; Valverde-Chávez, D. A.; Ponseca, C. S.; Sutton, M.; He, Y.; Kanatzidis, M. G.; Cooke, D. G. Ultrafast Correlated Charge and Lattice Motion in a Hybrid Metal Halide Perovskite. *Sci. Adv.* **2019**, *5* (5), eaaw5558. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw5558>.
- (286) Cannelli, O.; Colonna, N.; Puppini, M.; Rossi, T. C.; Kinschel, D.; Leroy, L. M. D.; Löffler, J.; Budarz, J. M.; March, A. M.; Doumy, G.; Al Haddad, A.; Tu, M.-F.; Kumagai, Y.; Walko, D.; Smolentsev, G.; Krieg, F.; Boehme, S. C.; Kovalenko, M. V.; Chergui, M.; Mancini, G. F. Quantifying Photoinduced Polaronic Distortions in Inorganic Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (24), 9048–9059. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c02403>.
- (287) Guzelturk, B.; Winkler, T.; Van de Goor, T. W. J.; Smith, M. D.; Bourelle, S. A.; Feldmann, S.; Trigo, M.; Teitelbaum, S. W.; Steinrück, H.-G.; de la Pena, G. A.; Alonso-Mori, R.; Zhu, D.; Sato, T.; Karunadasa, H. I.; Toney, M. F.; Deschler, F.; Lindenberg, A. M. Visualization of Dynamic Polaronic Strain Fields in Hybrid Lead Halide Perovskites. *Nat. Mater.* **2021**, *20* (5), 618–623. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00865-5>.
- (288) Straus, D. B.; Hurtado Parra, S.; Iotov, N.; Gebhardt, J.; Rappe, A. M.; Subotnik, J. E.; Kikkawa, J. M.; Kagan, C. R. Direct Observation of Electron–Phonon Coupling and Slow Vibrational Relaxation in Organic–Inorganic Hybrid Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (42), 13798–13801. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08175>.
- (289) Kirschner, M. S.; Diroll, B. T.; Guo, P.; Harvey, S. M.; Helweh, W.; Flanders, N. C.; Brumberg, A.; Watkins, N. E.; Leonard, A. A.; Evans, A. M.; Wasielewski, M. R.; Dichtel, W. R.; Zhang, X.; Chen, L. X.; Schaller, R. D. Photoinduced, Reversible Phase Transitions in All-Inorganic Perovskite Nanocrystals. *Nat Commun* **2019**, *10* (1), 504. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08362-3>.
- (290) Wieghold, S.; Cope, E. M.; Moller, G.; Shirato, N.; Guzelturk, B.; Rose, V.; Nienhaus, L. Stressing Halide Perovskites with Light and Electric Fields. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7* (7), 2211–2218. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.2c00866>.
- (291) Cao, B.; Zeng, S.; Lv, X.; Gao, W.; Wang, Y.; Yuan, G.; Liu, J.-M. Giant Bulk Photostriction of Lead Halide Perovskite Single Crystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (27), 32263–32269. <https://doi.org/10.1021/acsmi.1c08137>.

- (292) Lv, X.; Dong, S.; Huang, X.; Cao, B.; Zeng, S.; Wang, Y.; Wu, T.; Chen, L.; Wang, J.; Yuan, G.; Liu, J. Giant Bulk Photostriction and Accurate Photomechanical Actuation in Hybrid Perovskites. *Adv. Optical Mater.* **2021**, *9* (20), 2100837. <https://doi.org/10.1002/adom.202100837>.
- (293) Tsai, H.; Asadpour, R.; Blancon, J.-C.; Stoumpos, C. C.; Durand, O.; Strzalka, J. W.; Chen, B.; Verduzco, R.; Ajayan, P. M.; Tretiak, S.; Even, J.; Alam, M. A.; Kanatzidis, M. G.; Nie, W.; Mohite, A. D. Light-Induced Lattice Expansion Leads to High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Science* **2018**, *360* (6384), 67–70. <https://doi.org/10.1126/science.aap8671>.
- (294) Zhou, Y.; You, L.; Wang, S.; Ku, Z.; Fan, H.; Schmidt, D.; Rusydi, A.; Chang, L.; Wang, L.; Ren, P.; Chen, L.; Yuan, G.; Chen, L.; Wang, J. Giant Photostriction in Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites. *Nat Commun* **2016**, *7* (1), 11193. <https://doi.org/10.1038/ncomms11193>.
- (295) Wang, P.; Zhao, J.; Wei, L.; Zhu, Q.; Xie, S.; Liu, J.; Meng, X.; Li, J. Photo-Induced Ferroelectric Switching in Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films. *Nanoscale* **2017**, *9* (11), 3806–3817. <https://doi.org/10.1039/C6NR09310H>.
- (296) Coll, M.; Gomez, A.; Mas-Marza, E.; Almora, O.; Garcia-Belmonte, G.; Campoy-Quiles, M.; Bisquert, J. Polarization Switching and Light-Enhanced Piezoelectricity in Lead Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (8), 1408–1413. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00502>.
- (297) Giba, A. E.; Gao, X.; Stoffel, M.; Devaux, X.; Xu, B.; Marie, X.; Renucci, P.; Jaffrès, H.; George, J.-M.; Cong, G.; Wang, Z.; Rinnert, H.; Lu, Y. Spin Injection and Relaxation in *p*-Doped (In, Ga) As / Ga As Quantum-Dot Spin Light-Emitting Diodes at Zero Magnetic Field. *Phys. Rev. Applied* **2020**, *14* (3), 034017. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.034017>.
- (298) Fiederling, R.; Keim, M.; Reuscher, G.; Ossau, W.; Schmidt, G.; Waag, A.; Molenkamp, L. W. Injection and Detection of a Spin-Polarized Current in a Light-Emitting Diode. *Nature* **1999**, *402* (6763), 787–790. <https://doi.org/10.1038/45502>.
- (299) Ohno, Y.; Young, D. K.; Beschoten, B.; Matsukura, F.; Ohno, H.; Awschalom, D. D. Electrical Spin Injection in a Ferromagnetic Semiconductor Heterostructure. *Nature* **1999**, *402* (6763), 790–792. <https://doi.org/10.1038/45509>.
- (300) Taniyama, T.; Wada, E.; Itoh, M.; Yamaguchi, M. Electrical and Optical Spin Injection in Ferromagnet/Semiconductor Heterostructures. *NPG Asia Mater* **2011**, *3* (7), 65–73. <https://doi.org/10.1038/asiamat.2011.84>.
- (301) Wang, J.; Zhang, C.; Liu, H.; McLaughlin, R.; Zhai, Y.; Vardeny, S. R.; Liu, X.; McGill, S.; Semenov, D.; Guo, H.; Tsuchikawa, R.; Deshpande, V. V.; Sun, D.; Vardeny, Z. V. Spin-Optoelectronic Devices Based on Hybrid Organic-Inorganic Trihalide Perovskites. *Nat Commun* **2019**, *10* (1), 129. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07952-x>.
- (302) Naaman, R.; Paltiel, Y.; Waldeck, D. H. Chiral Induced Spin Selectivity Gives a New Twist on Spin-Control in Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53* (11), 2659–2667. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00485>.
- (303) Naaman, R.; Paltiel, Y.; Waldeck, D. H. Chiral Molecules and the Spin Selectivity Effect. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (9), 3660–3666. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00474>.
- (304) Kim, Y.-H.; Zhai, Y.; Lu, H.; Pan, X.; Xiao, C.; Gauding, E. A.; Harvey, S. P.; Berry, J. J.; Vardeny, Z. V.; Luther, J. M.; Beard, M. C. Chiral-Induced Spin Selectivity Enables a Room-Temperature Spin Light-Emitting Diode. *Science* **2021**, *371* (6534), 1129–1133. <https://doi.org/10.1126/science.abf5291>.
- (305) Zeng, Y.; Huang, X.; Huang, C.; Zhang, H.; Wang, F.; Wang, Z. Unprecedented 2D Homochiral Hybrid Lead-Iodide Perovskite Thermochromic Ferroelectrics with Ferroelastic Switching. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (19), 10730–10735. <https://doi.org/10.1002/anie.202102195>.
- (306) Li, L.-S.; Tan, Y.-H.; Wei, W.-J.; Gao, H.-Q.; Tang, Y.-Z.; Han, X.-B. Chiral Switchable Low-Dimensional Perovskite Ferroelectrics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (1), 2044–2051. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19507>.

