

Structures magnétiques incommensurables vues par spectroscopie Mössbauer



P. Bonville (pierre.bonville@cea.fr)

CEA Saclay, Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC)
Laboratoire Nanomagnétisme et Oxydes (LNO)
CNRS UMR 3680

IRAMIS



s a c l a y

- La Spectroscopie Mössbauer, étant une technique locale, ne donne pas accès aux caractéristiques des structures magnétiques (arrangement des moments, vecteur de propagation, ...), qui sont l'apanage de la diffraction de neutrons.
- Cependant, dans le cas où la maille magnétique est incommensurable avec le réseau, la spectroscopie Mössbauer permet de détecter et de caractériser, souvent avec une grande précision, la structure magnétique incommensurable, grâce à la forme des spectres.

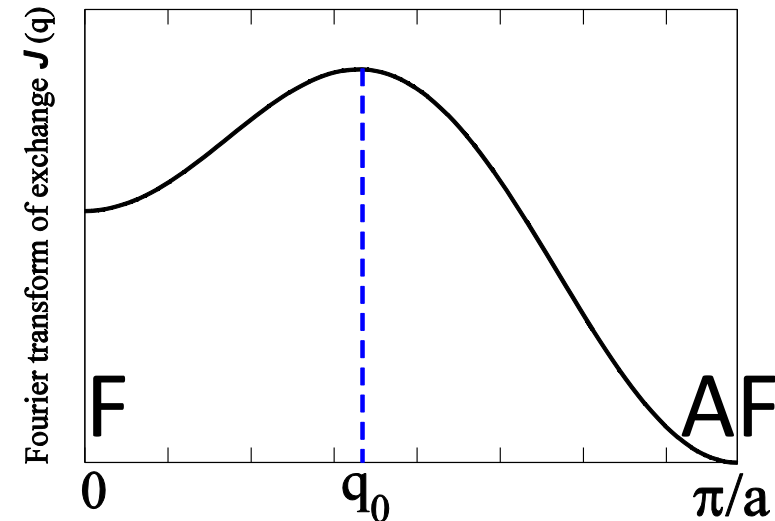
Condition d'existence des structures magnétiques incommensurables (IC) avec le réseau:

Le vecteur de propagation $\mathbf{q}_0$ d'une structure magnétique correspond au maximum de la transformée de Fourier de l'échange $J(q)$.

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{m}_0 \exp(-i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}) + \text{CC}$$

Condition d'incommensurabilité (IC):

Le maximum de $J(q)$ se trouve en dehors du centre et du bord de la 1^{ère} Zone de Brillouin.



- la longueur d'onde de la modulation $2\pi/q_0$ est alors (a priori) incommensurable avec la maille a du réseau
- Pour un AF avec échange 1^{ers} et 2^e voisins: critère de Villain-Yoshimori pour structure IC: J_1 et J_2 de signes opposés et $|J_1/4J_2| < 1$

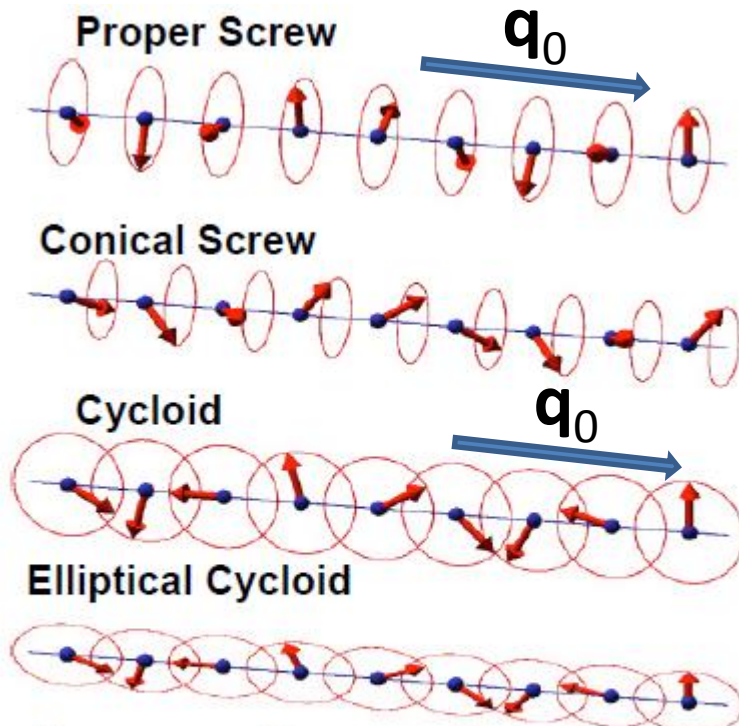
Autres types d'interactions pouvant conduire à une modulation de la structure:

- ❑ échange asymétrique Dzyaloshinski-Moriya
- ❑ échange RKKY dans les matériaux intermétalliques
- ❑ termes d'ordre élevé de l'échange ...

Importance du type d'anisotropie cristalline:

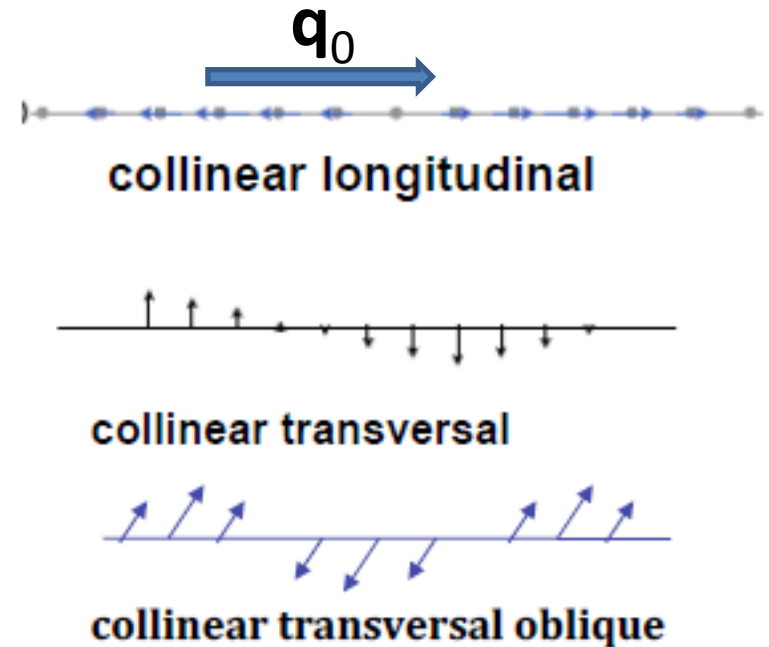
- Structure **spirale**, circulaire ou elliptique
 - Structure **cycloïdale**
- modulation angulaire
(et de la grandeur du moment si elliptique)
- } si anisotropie planaire
- Structure **colinéaire modulée si anisotropie axiale**
- modulation uniquement de la grandeur du moment

Spirales et cycloïdes



$$\mathbf{m}(x) = \mathbf{m}_1 \cos q_0 x + \mathbf{m}_2 \sin q_0 x$$

Modulation colinéaire



$$\mathbf{m}(x) = \sum_k \mathbf{m}_{2k+1} \sin[(2k+1) q_0 x]$$

mod. sinusoïdale: un seul harmonique
($k = 0$)

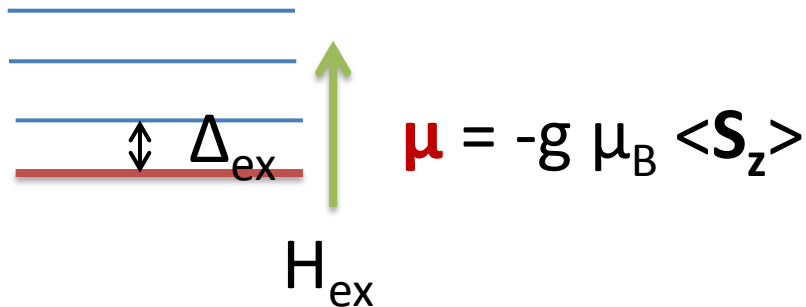
Modulation de la grandeur du moment à $T=0$?

- ❑ impossible pour les ions de Kramers ou les ions S (**magnétisme « intrinsèque »**)
- ❑ possible pour les systèmes qui présentent un singulet fondamental, comme les ions de terre rare non-Kramers, ... (**magnétisme « induit » ou de Van-Vleck**)

Structure IC $\rightarrow$ champ d'échange H_{ex} modulé: $H_{\text{ex}}(\mathbf{r}) = H_0 \sin \mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}$

magnétisme intrinsèque

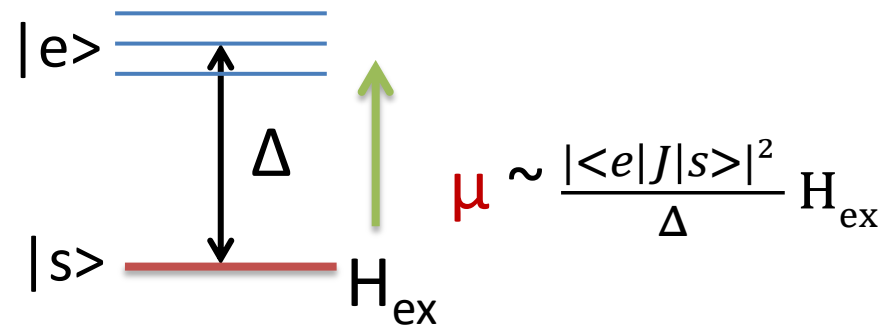
(Fe^{3+} p.ex.):



- effet de population
- **$\mu(\mathbf{r})$ indépendant de H_{ex}**
Pas de modulation à $T=0$

magnétisme induit:

singulet $\langle s | \mathbf{J} | s \rangle = 0$



- effet de mélange quantique
- **$\mu(\mathbf{r})$ proportionnel à H_{ex}**
modulation de $H_{\text{ex}} \rightarrow$ mod. de **$\mu(\mathbf{r})$**

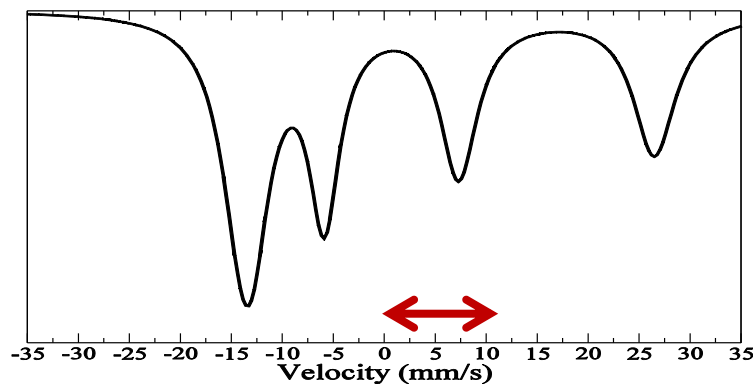
Cas intéressant:

Si on observe une modulation du moment qui persiste vers $T \rightarrow 0$ dans un cas de magnétisme intrinsèque (ion S ou ion de Kramers), cela signifie qu'un autre phénomène physique est en jeu ...

Les matériaux:

- Le composé « fermion lourd » YbPtAl
collaboration J.P. Sanchez et E. Ressouche (CENG),
M. Abdelmeguid (Univ. Köln), C. Geibel (MPI Dresden)
- Le composé multiferroïque type II FeVO_4
collaboration A. Forget, D. Colson (SPEC Saclay)
- Le composé multiferroïque type I BiFeO_3
collaboration M. Viret, A. Forget, D. Colson (SPEC Saclay)
- Les intermétalliques d'Europium anisotropes
collaboration S.K. Dhar et al, Tata Institute, Mumbai (Inde)

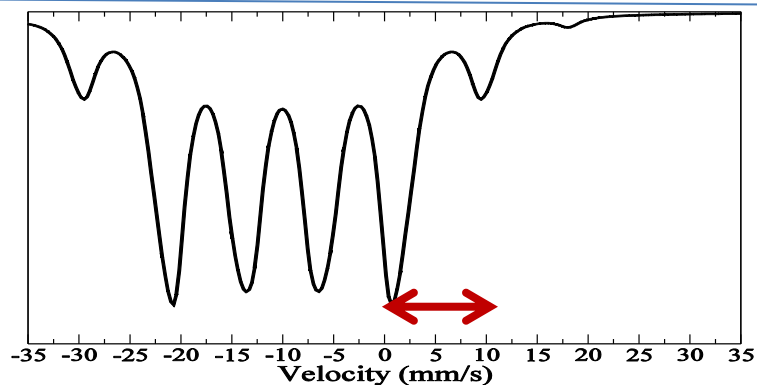
En phase d'ordre magnétique: **champ hyperfin $H_{hf} = C m$**



^{170}Yb : $1\text{cm/s} = 0.034\text{K}$

Yb^{3+} ion de Kramers
($4f^{13}$, $J=7/2$ + champ crist.)

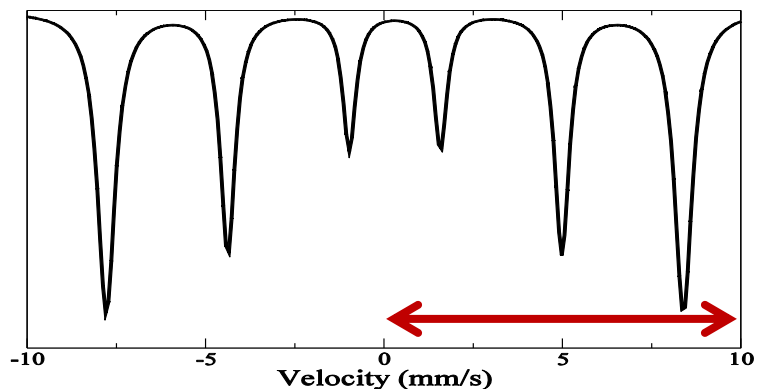
$$C = 100 \text{ T}/\mu_B$$



^{151}Eu : $1\text{cm/s} = 0.010\text{K}$

Eu^{2+} ion S ($L=0$, $S=7/2$)

$$C = 4.3 \text{ T}/\mu_B$$



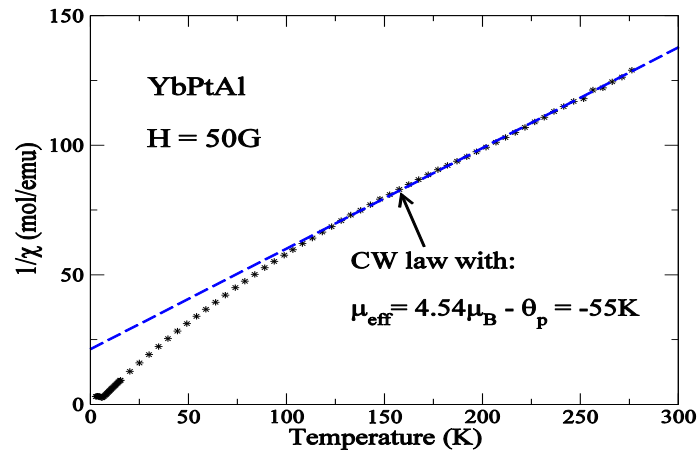
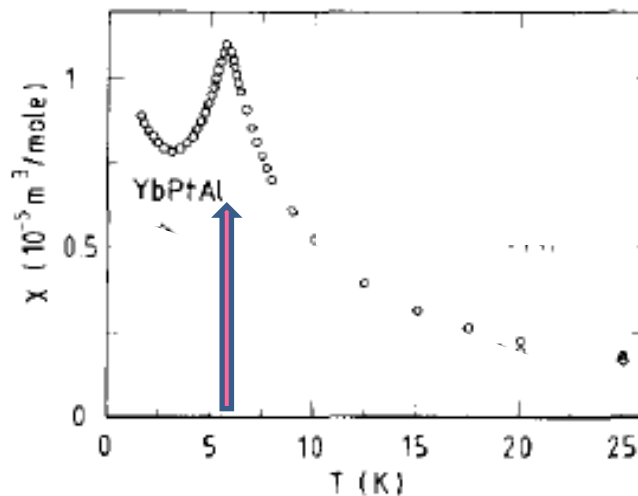
^{57}Fe : $1\text{cm/s} = 0.0055\text{K}$

Fe^{3+} ion S ($L=0$, $S=5/2$)

$$C = 11 \text{ T}/\mu_B$$

Le composé intermétallique YbPtAl

- Orthorhombique (Pnma, structure ϵ -TiNiSi)
- Ordre AntiFerromagnétique: $T_N = 5.9\text{K}$ et $\theta_p = -55\text{K}$; $|\theta_p| \gg T_N$



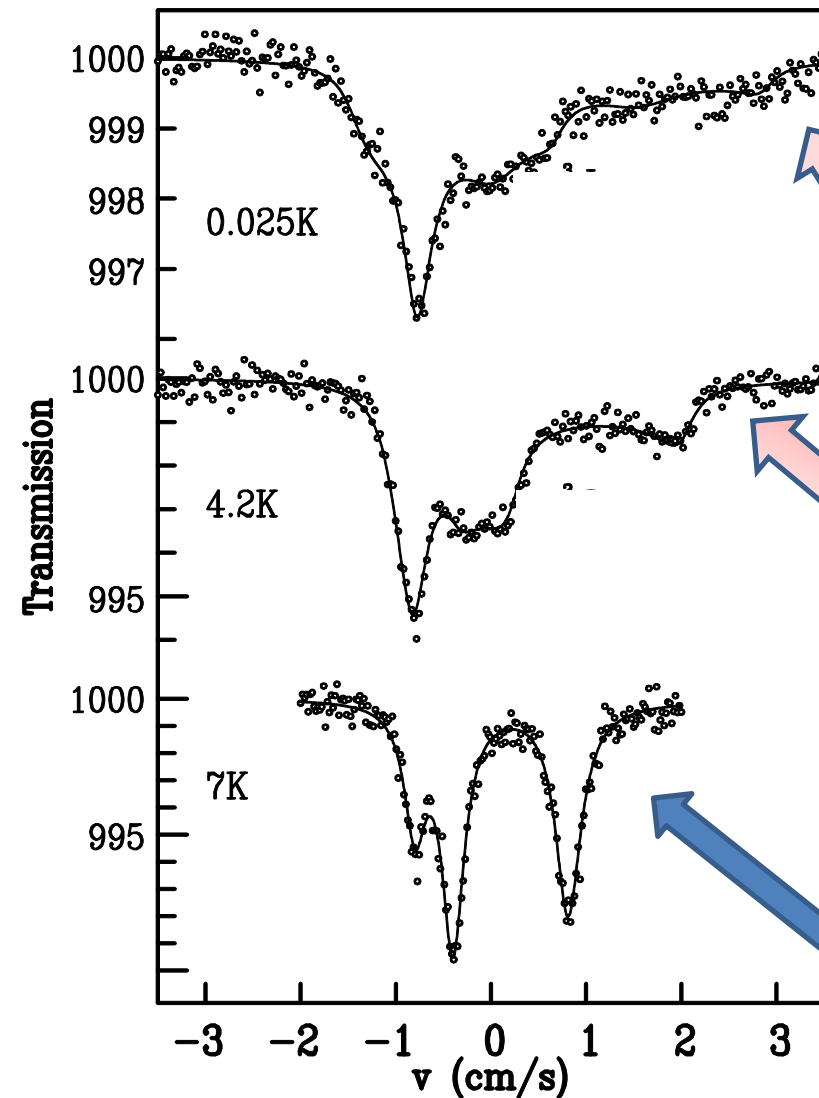
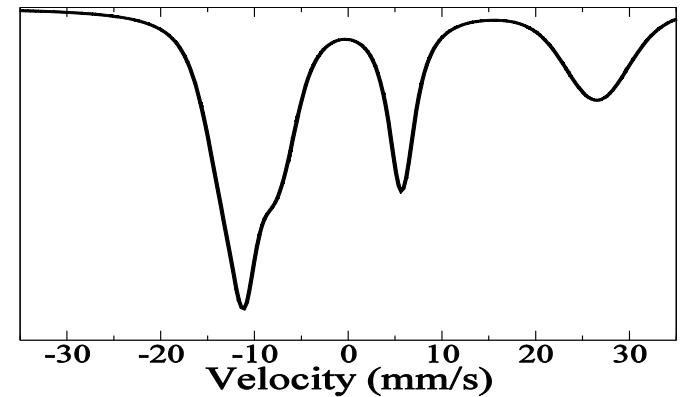
- Chaleur spécifique à très bT: $C_p = \gamma T$, avec γ ($\sim m_{\text{eff}}$) = 200 mJ/mol/K^2

YbPtAl est un composé à forte hybridation k-f $\rightarrow$ bandes 4f:

- Propriétés Kondo ou « fermion lourd » avec $m_{\text{eff}} \gg m_e$
- Température de Kondo $T_K \sim |\theta_p|$

Spectres sur ^{170}Yb dans YbPtAl

Spectre hf attendu dans la phase magnétique avec distribution « standard » de distorsions CEF et $Q^{4f} = 14.5$

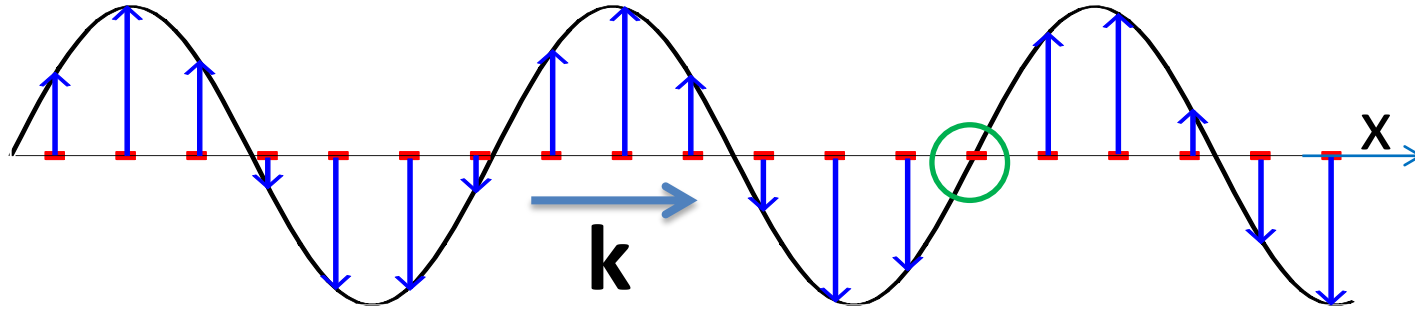


Quelles distributions de H_{hf} ?

- Large
- Forme spéciale ?

Phase
paramagnétique:
 $Q^{4f} = 14.5$

Distribution des moments (ou des champs hyperfins) dans une phase colinéaire modulée incommensurable

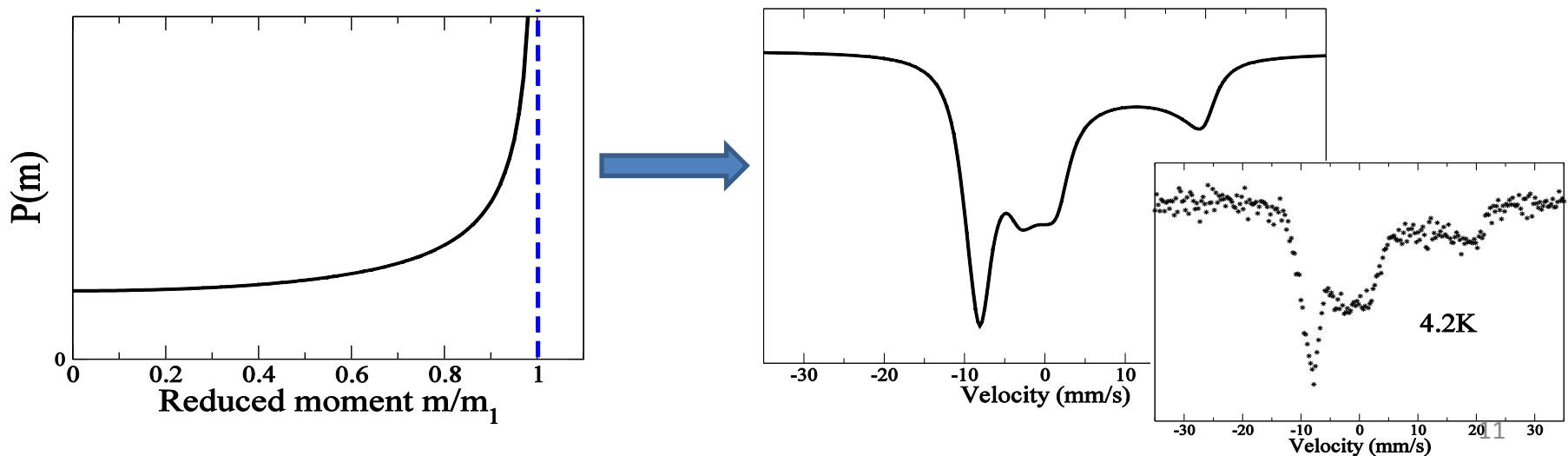


$$m(\alpha) = m_1 \sin \alpha, \alpha = kx$$

$$P(m) = \frac{1}{\left| \frac{dm(\alpha)}{d\alpha} \right|} = \frac{1}{\sqrt{m_1^2 - m^2}}$$

distribution continue

Spectre ^{170}Yb (avec $H_{\text{hf}}=160\text{T}$ et $Q^{4f}=14.5$)

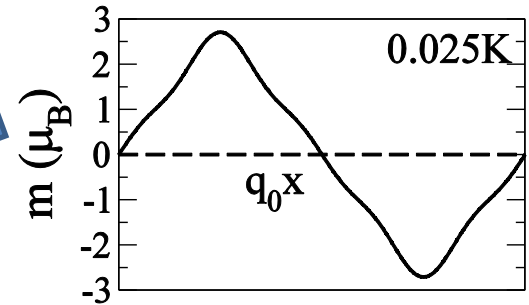
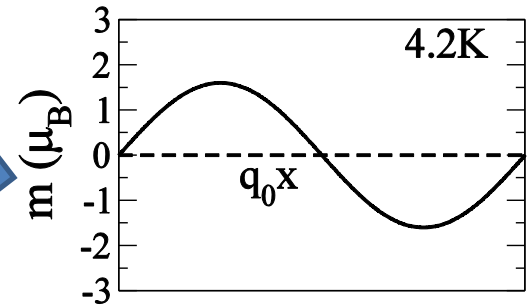


Structure incommensurable colinéaire dans la phase AF de YbPtAl (Yb³⁺ ion de Kramers)

- T=4.2K : 1 harmonique
- T=0.025K : 3 harmoniques ...
m₁, m₃ et m₅

... mais pas de structure AF ↓↑↓↑,

la modulation persiste jusqu'à 0.025K

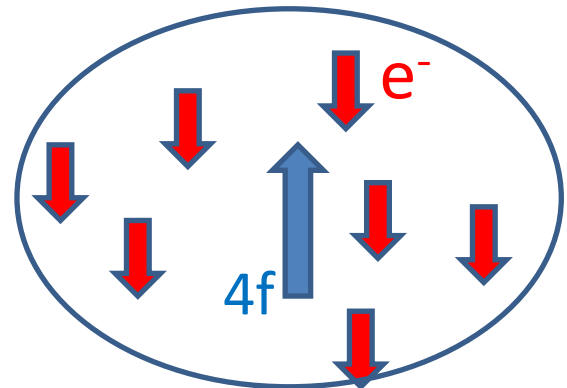


Raison physique:

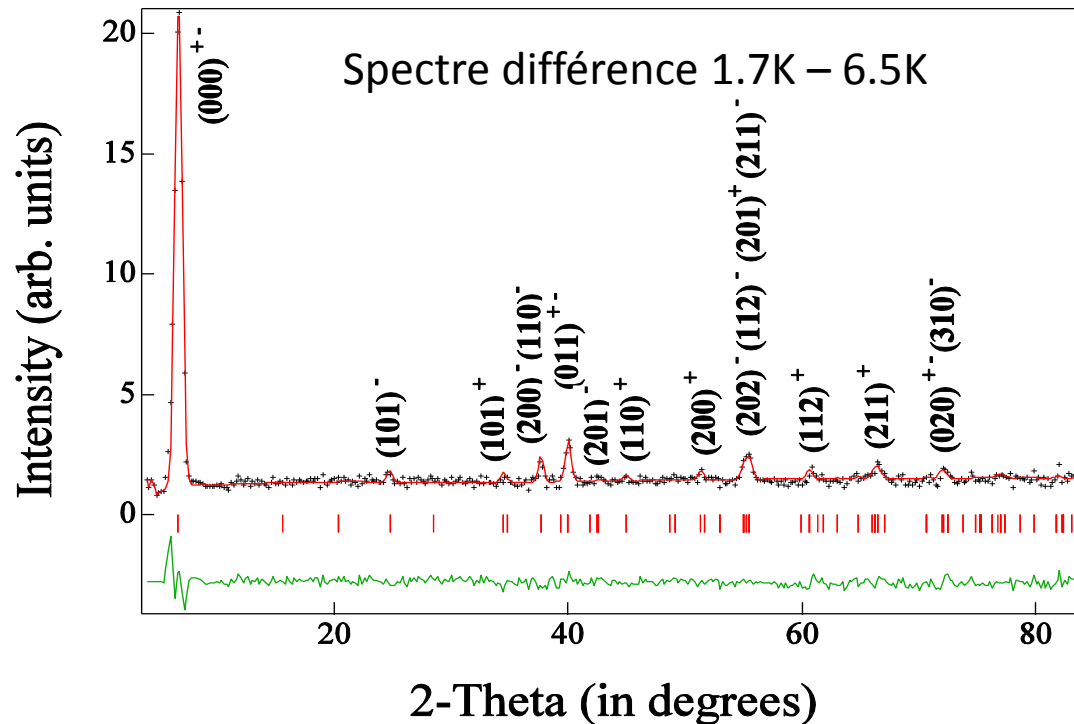
Yb³⁺ possède des propriétés Kondo dans YbPtAl, donc l'état fondamental est un singulet à N électrons

(« le singulet Kondo »)

et le magnétisme est de type induit.



Diffraction de neutrons dans YbPtAl à 1.7K

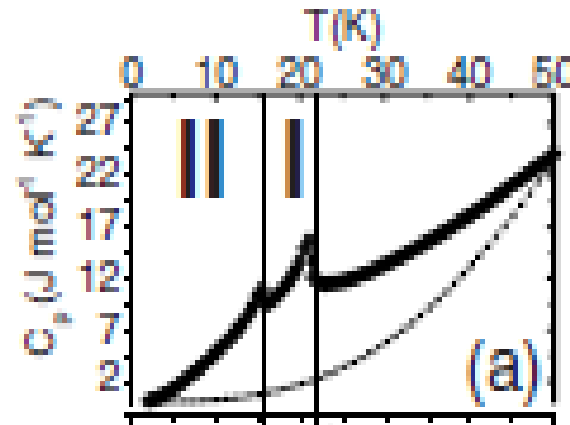


- Vecteur de propagation $\mathbf{q}_0 \approx (0.3 \ 0 \ 0)$
- Moments selon axe $\mathbf{c}$ orthorhombique
- Pas d'observation de satellites liés à la modulation

→ modulation sinusoïdale (moments // $\mathbf{c}$) transverse ($\mathbf{q}_0$ // $\mathbf{a}$)

Le composé multiferroïque de type II FeVO_4

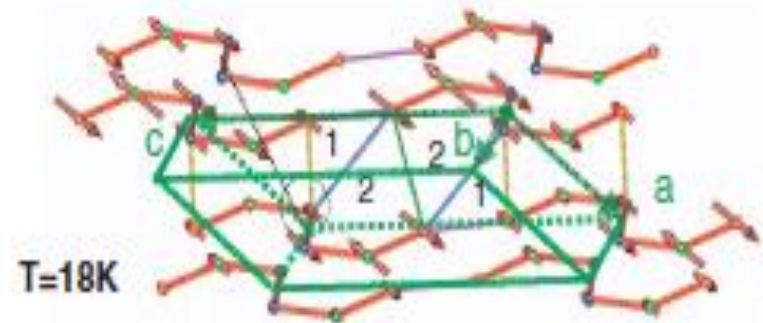
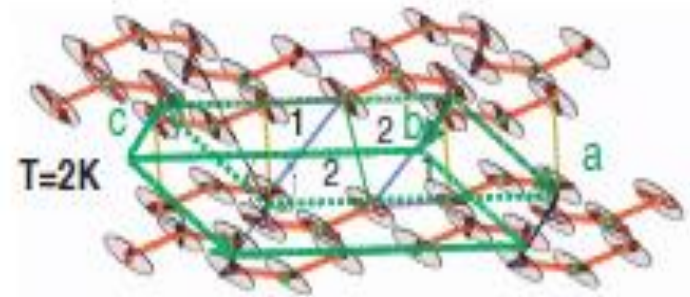
Chaleur spécifique:
2 transitions



Daoud-Aladine et al
PRB **80**, 220402 (2009)

Diffracton de neutrons: 2 phases
magnétiques incommensurables

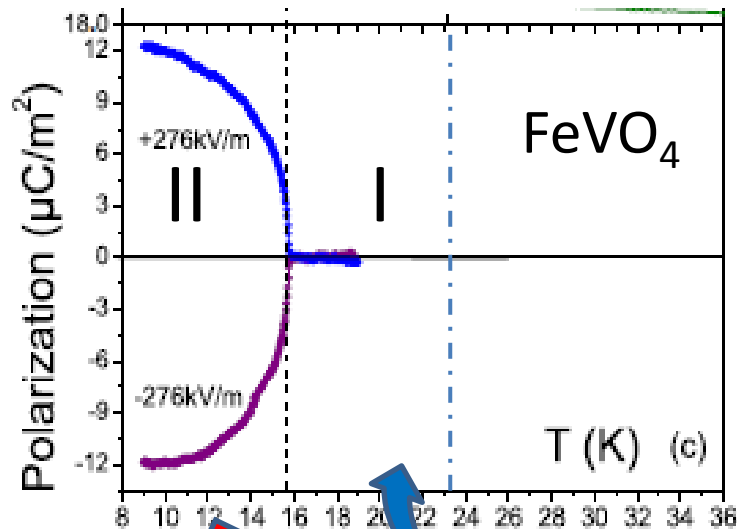
- Phase II: $T < 15.7\text{K}$:
Modulation elliptique cycloïdale
non-colinéaire
- Phase I: $15.7\text{K} < T < 23\text{K}$:
Modulation sinusoïdale colinéaire



Multiferroïcité de type II

Apparition d'un **ordre ferroélectrique** dans la **phase II magnétique non-colinéaire**, induit par un « pseudo champ électrique » $\mathbf{E}_{ME}(\mathbf{r})$ d'origine magnétique

Daoud-Aladine et al, PRB 80, 172103 (2009)



$\mathbf{M}(\mathbf{r})$ aimantation modulée

$$\mathbf{E}_{ME} = [(\mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \nabla) \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) - \mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot (\nabla \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}))]$$

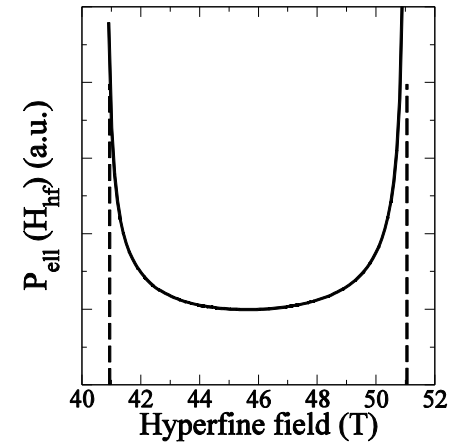
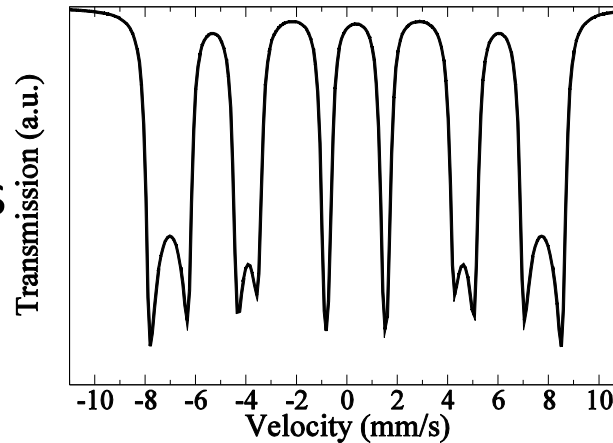
$\langle \mathbf{E}_{ME} \rangle$ dépend du type de la structure modulée

Phase I colinéaire: $\langle \mathbf{E}_{ME} \rangle = 0 \rightarrow \mathbf{P} = 0$

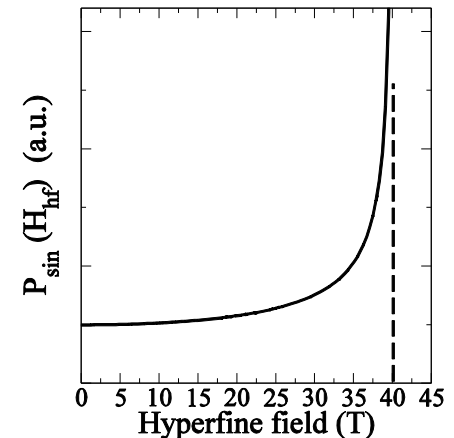
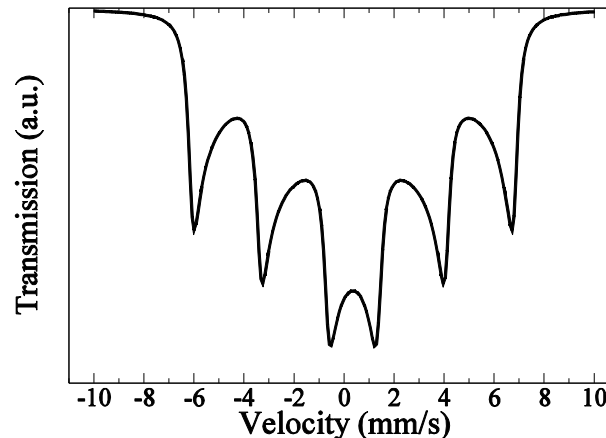
Phase II elliptique: $\langle \mathbf{E}_{ME} \rangle \neq 0 \rightarrow \mathbf{P} \neq 0$

Spectres hyperfins sur ^{57}Fe dans le cas de structures incommensurables modulées

Structure elliptique
coplanaire (avec axes
peu différents)



Structure sinusoïdale
colinéaire

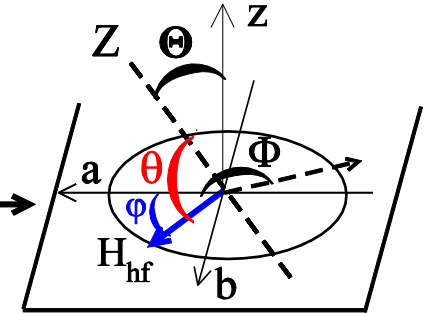
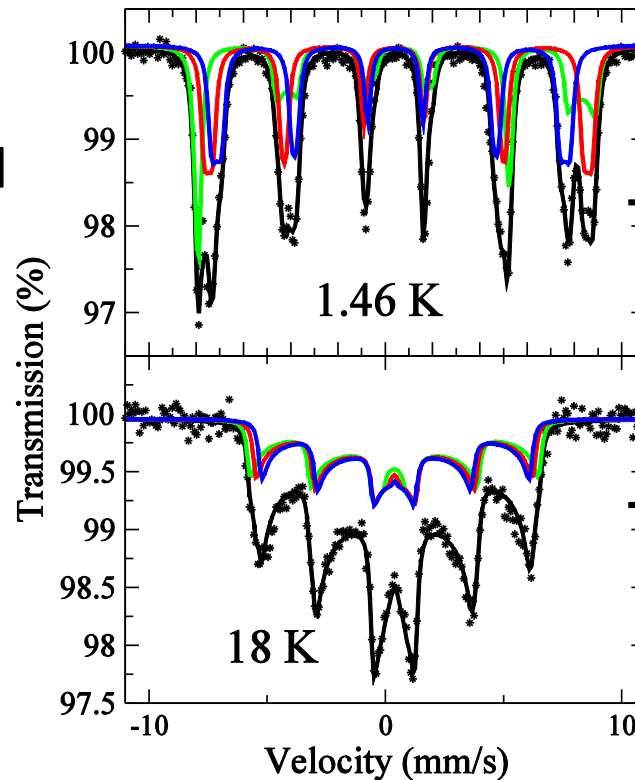


Spectres dans les deux phases de FeVO_4

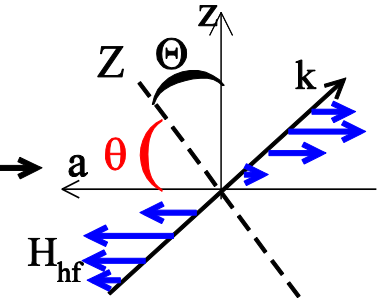
3 sous-spectres car 3 sites de Fe^{3+}

JMMM 378 (2015) 529

Phase II

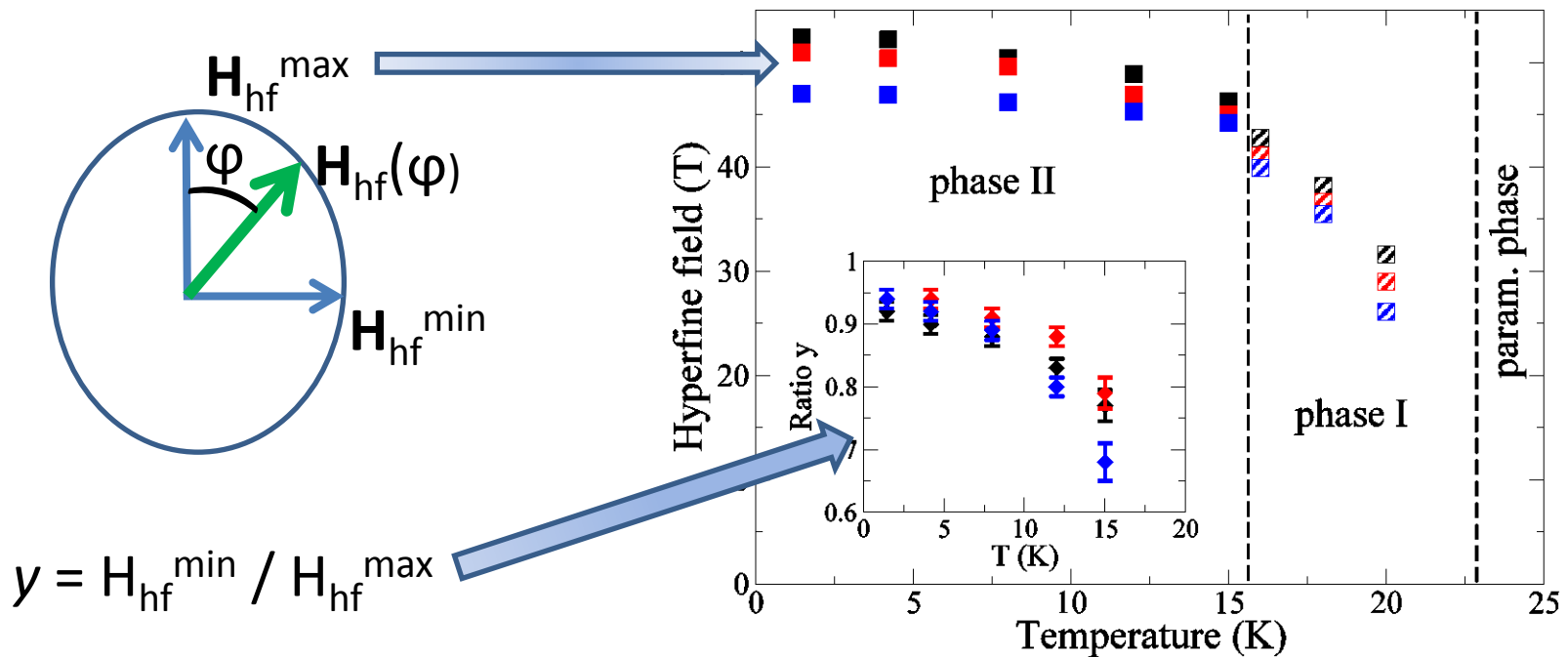


Phase I



Dans la phase II, on mesure avec une bonne précision les champs $H_{\text{hf}}^{\text{max}}$ et $H_{\text{hf}}^{\text{min}}$ et on obtient un résultat un peu surprenant pour l'ion S Fe^{3+} ...

Modulation elliptique persistant jusqu'à très basse température ?



$y \rightarrow 0.94 < 1$ quand $T \rightarrow 0$: si $H_{\text{hf}}(\varphi) = C_{\text{hf}} m(\varphi)$, cela semble contredire l'unicité du module à $T=0$ pour ions S (Fe^{3+})

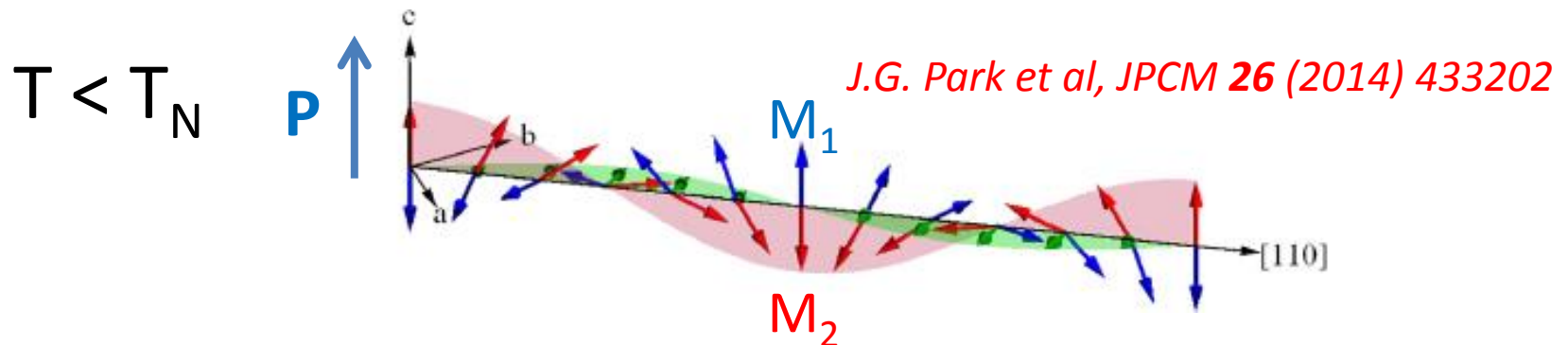
Conclusion: à $T=1.4\text{K}$, l'ellipse des moments doit devenir circulaire et on observe l'anisotropie (faible) de l'interaction hyperfine elle-même:

$$\mathbf{H}_{\text{hf}}(\varphi) = C_{\text{hf}}(\varphi) \mathbf{m}$$

Le composé multiferroïque de type I BiFeO_3

T_C (ferroélectrique) = 1100K

T_N = 643K: ordre AF cycloïdal incommensurable,
moment de Fe^{3+} unique



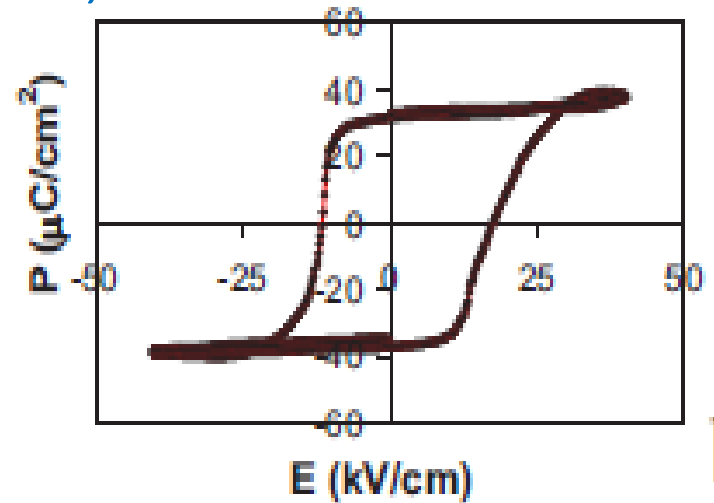
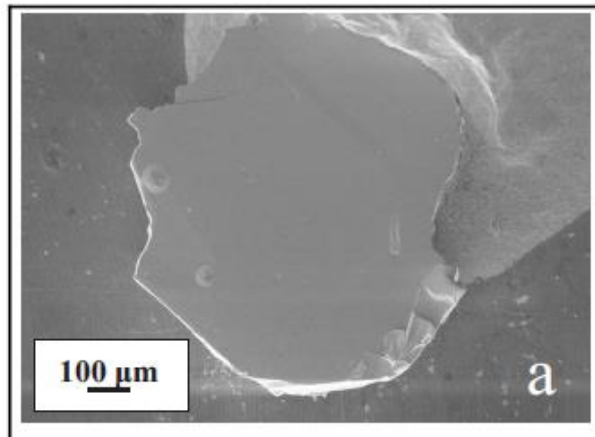
Effet magnéto-électrique important à température ambiante:

$$\mathcal{H}_{\text{ME}} = - \beta \mathbf{P} \cdot \mathbf{M}_1 \wedge \mathbf{M}_2$$

Pas de modulation de la grandeur du moment
→ effets spectraux faibles

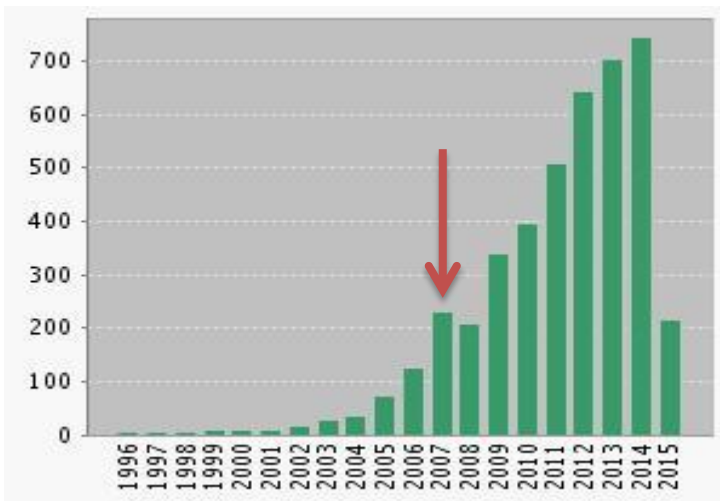
Une première au SPEC-Saclay: obtention de « gros » monocristaux de BiFeO_3 très résistifs (D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret)

PRB 76, 024116 (2007)



$$P_0(111) = P \sqrt{3} = 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

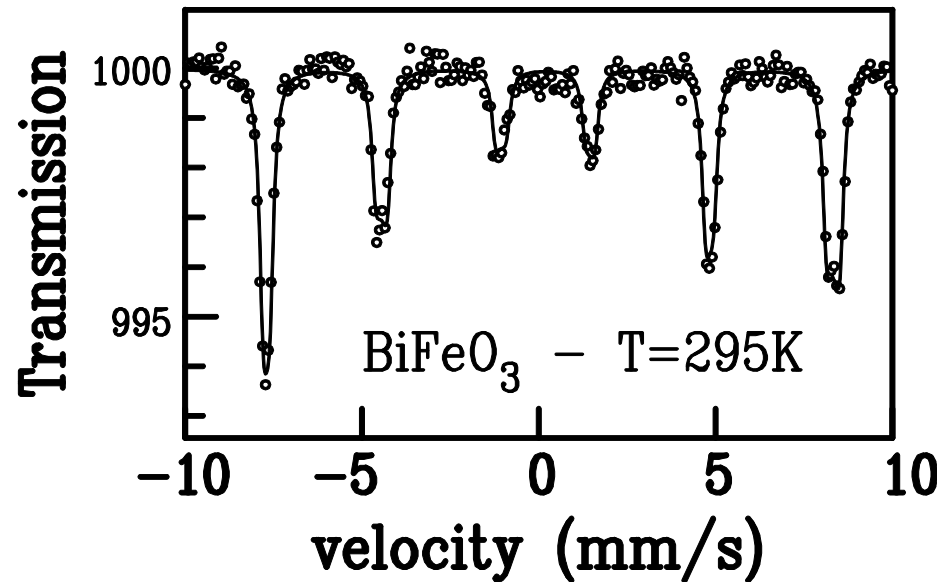
Nombre de publications
sur BiFeO_3



Spectre Mössbauer sur ^{57}Fe dans BiFeO_3

PRB 76, 024116 (2007)

Faibles élargissements
inhomogènes des raies ...



... étonnant, car le mécanisme « standard » d'élargissement inhomogène des raies en présence de cycloïde ou de spirale est inopérant dans BiFeO_3 ...

Mécanisme standard d'élargissement des raies dans les structures spirales/cycloïdales planes

C'est un effet qui nécessite la présence d'une interaction quadrupolaire

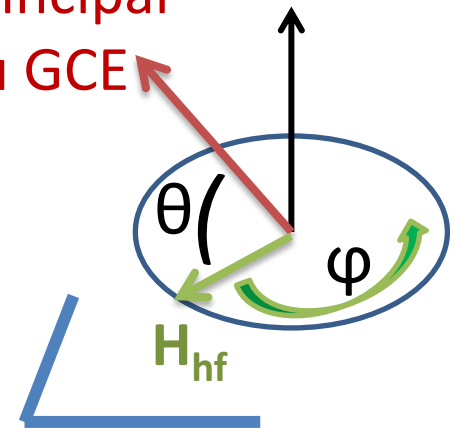
Le déplacement de raie au 2^e ordre en perturbation de $\mathcal{H}_Q$ devant $\mathcal{H}_{\text{mag}}$, en fonction du petit paramètre $\Delta E_Q/h$, dépend de θ :

raie i : $\delta^2 E_i(\theta) \sim 3 \frac{\Delta E_Q}{4} \varepsilon_i \cos^2 \theta \left(1 + \beta_i \frac{\Delta E_Q}{h} \sin^2 \theta \right)$ axe principal
 β_i différent pour chaque raie OZ du GCE

quand φ varie de 0 à 2π , θ varie de θ_1 à θ_2

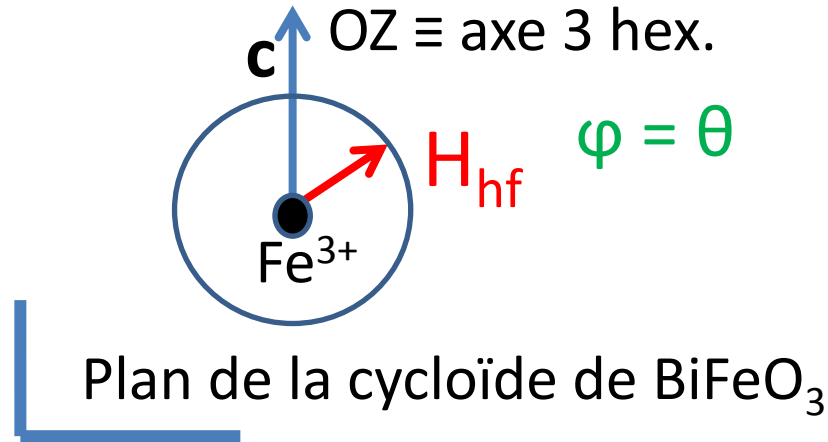
→ distribution de θ donne distribution de $\delta^2 E_i$
a priori différente pour chaque raie

→ élargissements inhomogènes des raies



Situation particulière de BiFeO_3 :

L'interaction quadropolaire n'est pas nulle, mais
l'axe OZ du GCE se trouve dans le plan de la cycloïde



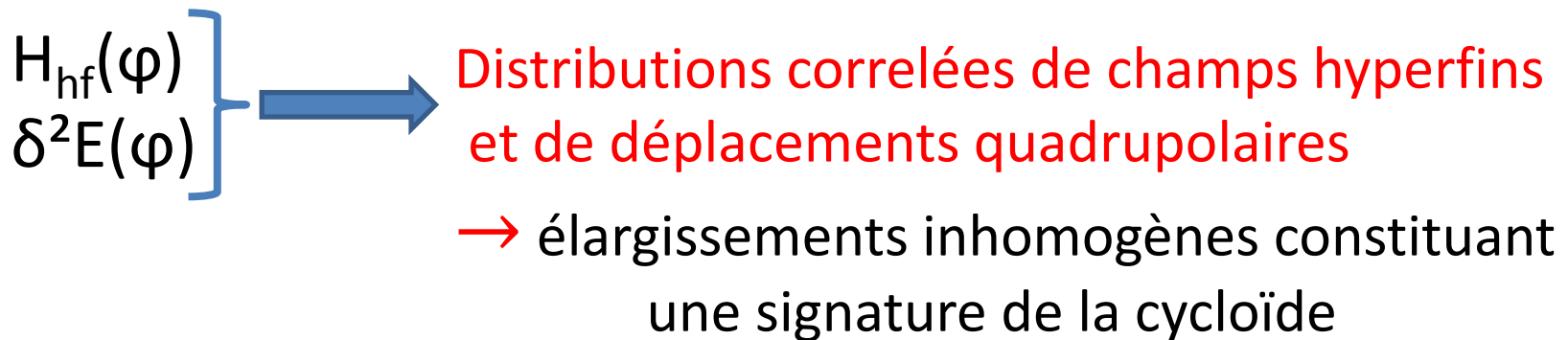
- il se trouve que, si $\beta_i \frac{\Delta E_Q}{h} < 1$, $\delta^2 E_i(\theta)$ varie entre 0 et $\frac{3}{4} \Delta E_Q$
de manière identique pour toutes les raies lorsque $0 < \theta < 2\pi$
→ la structure cycloïdale donne lieu à un élargissement
homogène des raies

D'où viennent les élargissements inhomogènes des raies dans BiFeO_3 ?

Autre source d'élargissement: la distribution de champs hyperfins due à **l'anisotropie de l'interaction hyperfine** elle-même:

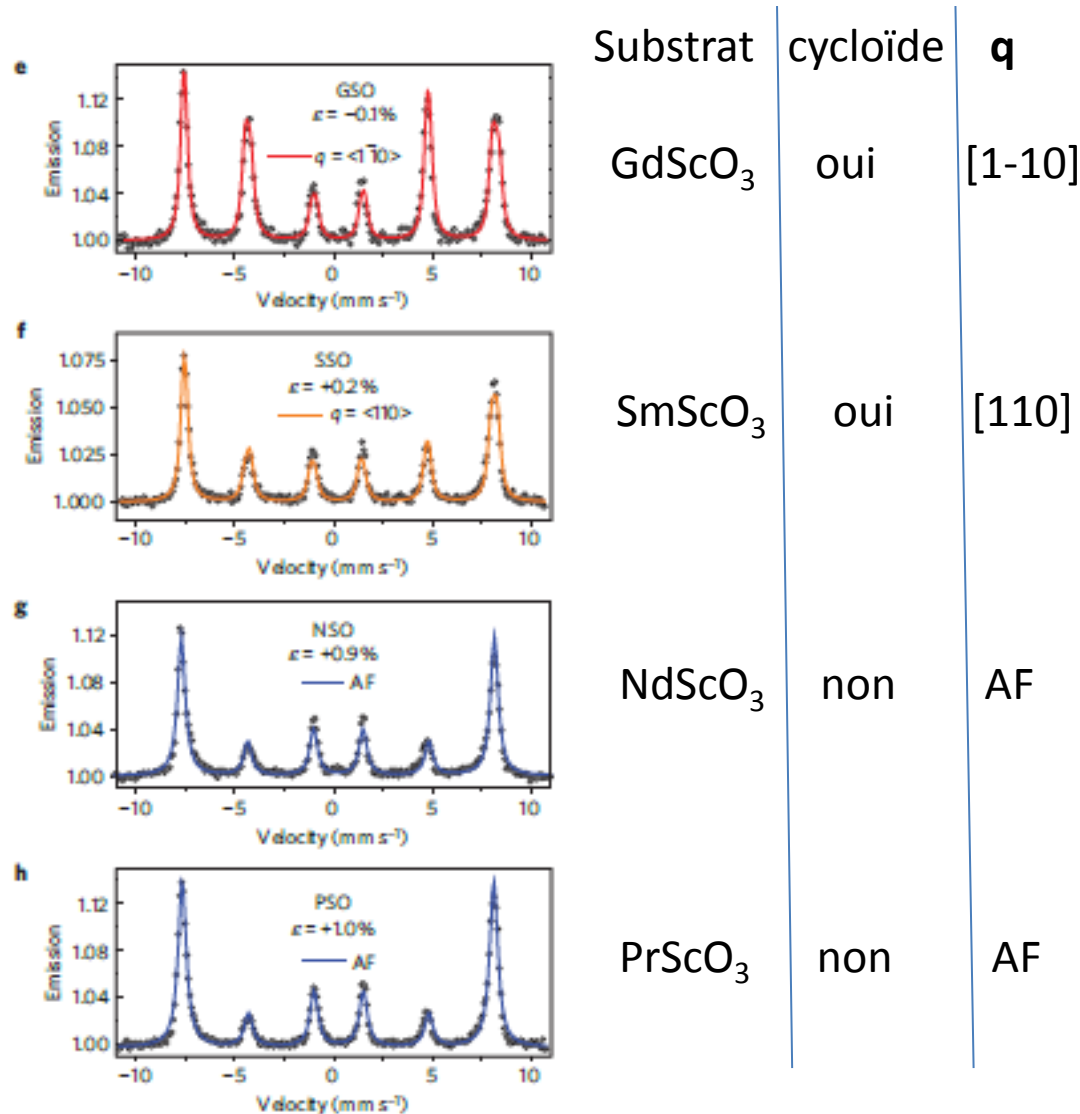
$$H_{\text{hf}}(\varphi) \cong (C_A \cos^2\varphi + C_B \sin^2\varphi) m$$

provenant p.ex. du champ dipolaire créé au site du noyau par les moments électroniques.



Le fit du spectre donne une anisotropie faible: $C_B/C_A=0.987$.

Couches minces (70nm) de BiFeO_3 sur divers substrats

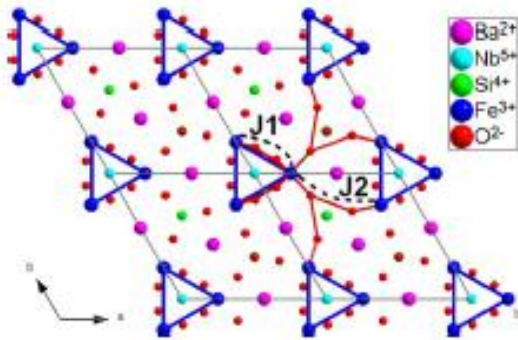


❑ Technique Mössbauer en rétrodiffusion d'électrons de désexcitation (CEMS)

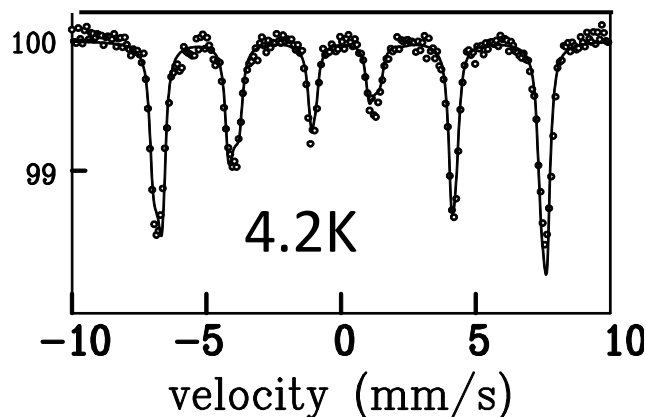
❑ Permet d'obtenir des spectres de couches minces (<300nm)

La présence de la cycloïde dans la couche mince dépend de la force de la contrainte épitaxiale créée par le substrat

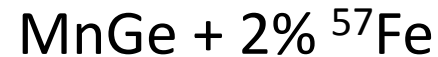
Elargissements inhomogènes des raies dans une structure spirale plane dûs à l'interaction quadrupolaire



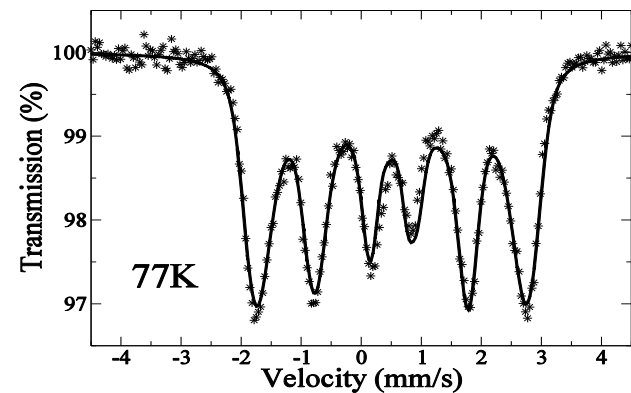
Spirale incommensurable $\mathbf{q}_0=(0\ 0\ \tau)$
moments dans (ab), OZ ?



PRB 81, 054416 (2010)



Spirale incommensurable des moments
 Mn^{3+} dans (ab), $\mathbf{q}_0=(0\ 0\ \tau)$, OZ selon [111]



PRB 90, 144401 (2014)

Les intermétalliques d'Europium (Eu^{2+}) anisotropes

- L'anisotropie de l'interaction dipolaire joue un rôle important dans les intermétalliques d' Eu^{2+} ($S=7/2$, $m = 7\mu_B$)
- Combinée avec le caractère modulé de l'interaction d'échange RKKY, cela conduit à une « cascade de transitions » très rapprochées:

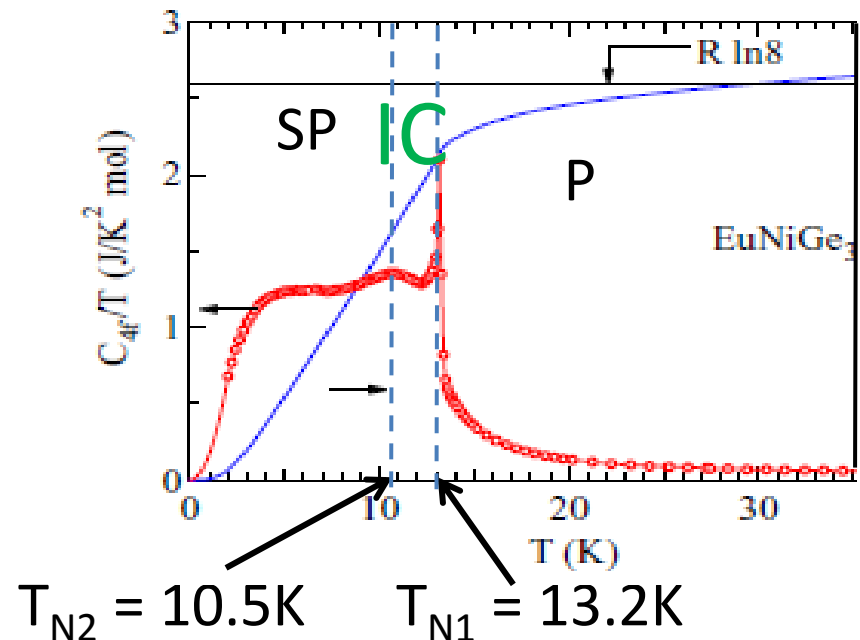
→ paramagnétique (P)

→ T_{N1} : structure incommensurable colinéaire révélée par les spectres Mössbauer

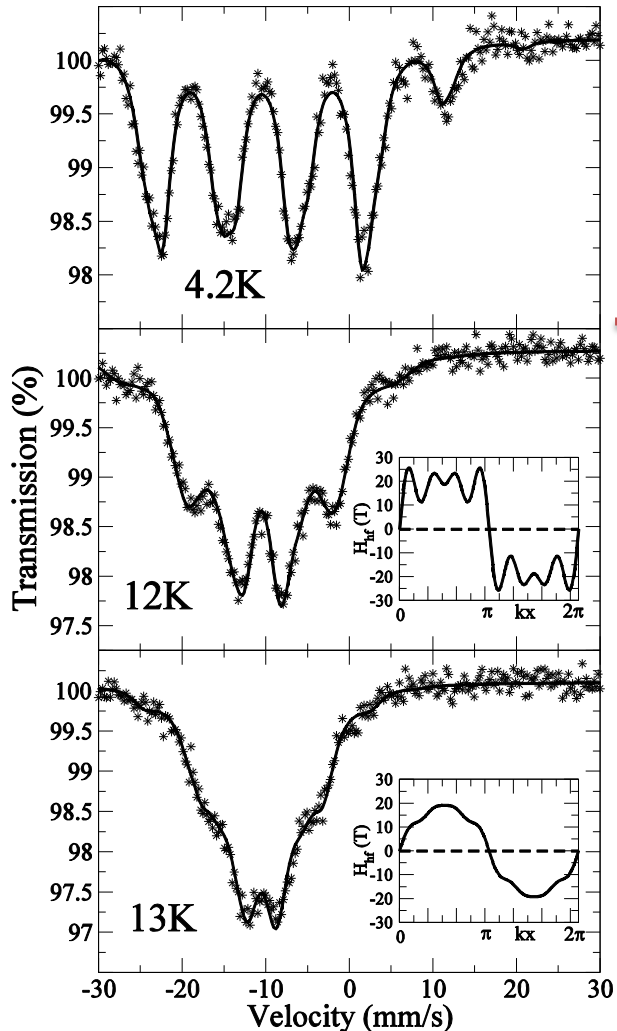
→ T_{N2} : spirale (SP) ou AF simple

JPCM 26 (2014) 216001

EuNiGe_3 (tétragonal centré)



Spectres Mössbauer sur ^{151}Eu dans EuNiGe_3



Phase spirale ou AF simple:
un seul champ hyperfin

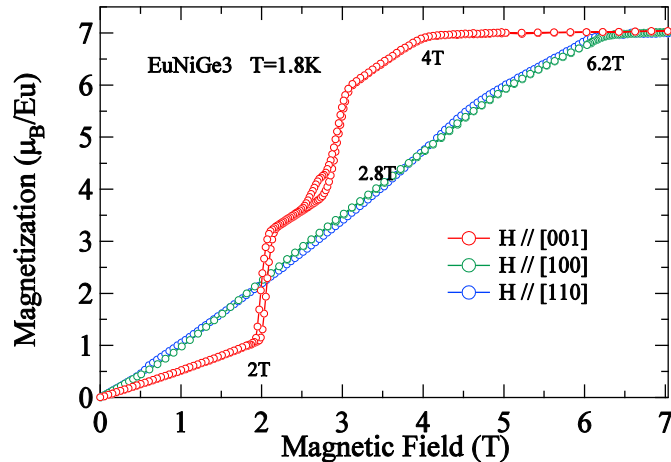
$$H_{\text{hf}}(q_0 x) = h_1 \sin(q_0 x) + h_3 \sin(3q_0 x) + h_5 \sin(5q_0 x) + \dots$$

Phase colinéaire incommensurable
juste au-dessus de T_{N2} :
modulation presque carrée

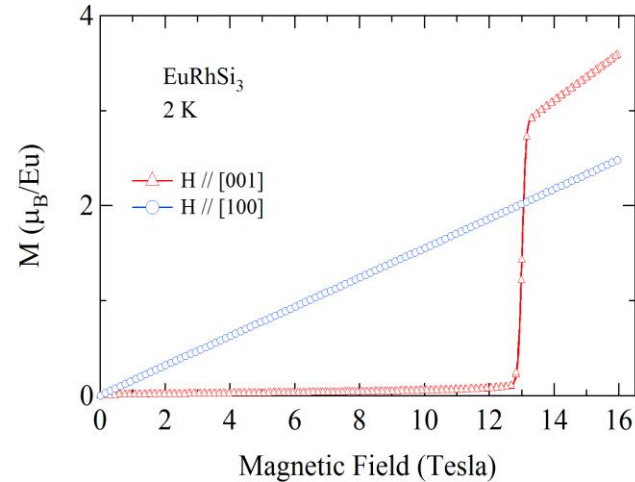
Phase colinéaire incommensurable
juste au-dessous de T_{N1} :
modulation presque sinusoïdale

Anisotropie magnétique des intermétalliques d'Eu²⁺

Mesures d'aimantation sur monocristaux à 2K

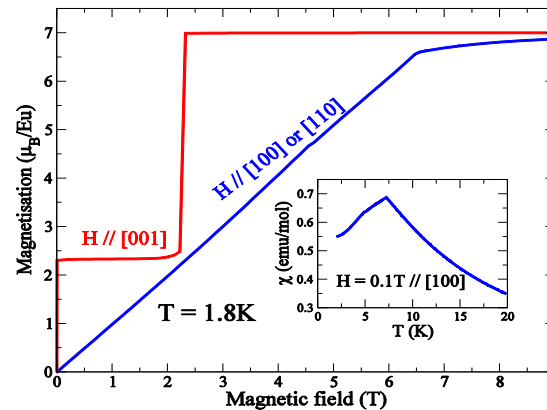
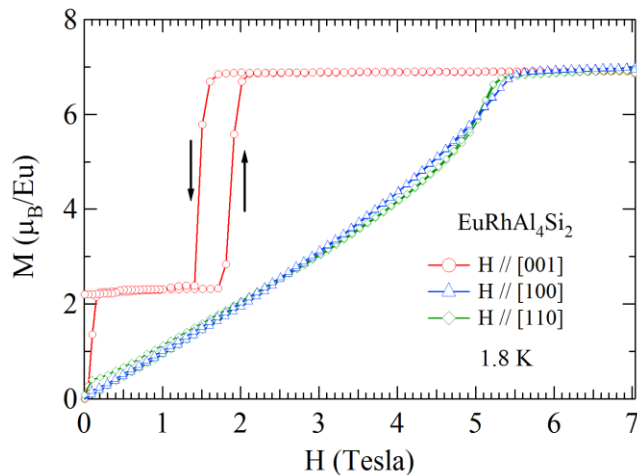


JPCM 26 (2014) 216001



$T_N = 50\text{K} !$

Soumis à JPCM



(presque) accepté à
Scientific Reports

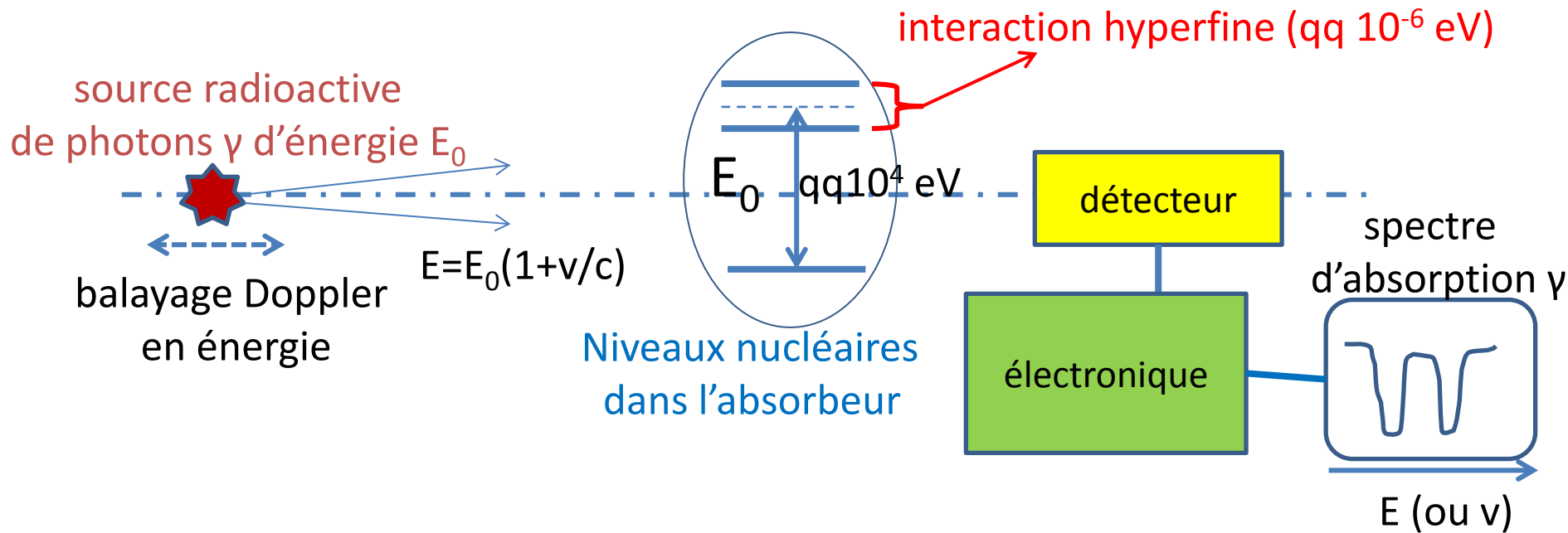
Structure $\uparrow\uparrow\downarrow$?

Modèle

Merci de votre attention,
et merci au bureau du GFSM
pour cette invitation ...

La spectroscopie Mössbauer (1958) ou spectroscopie nucléaire résonnante

- **Méthode traditionnelle:** spectroscopie d'absorption en transmission



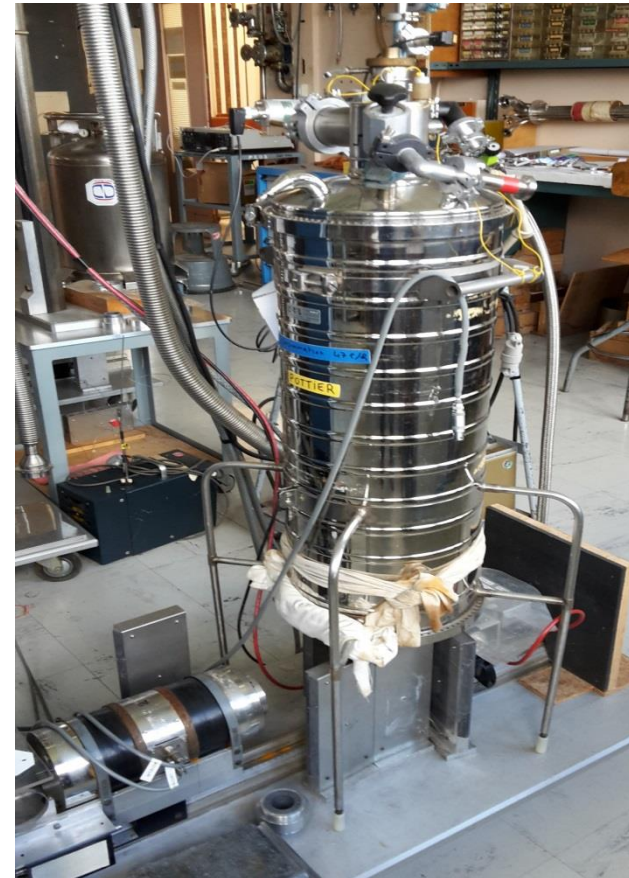
- **Méthode plus récente (1995):** suivi en temps de la désexcitation des niveaux nucléaires peuplés à l'aide du rayonnement synchrotron

Matériel CEA à céder à partir de fin Avril 2016 (Tout en géométrie horizontale)



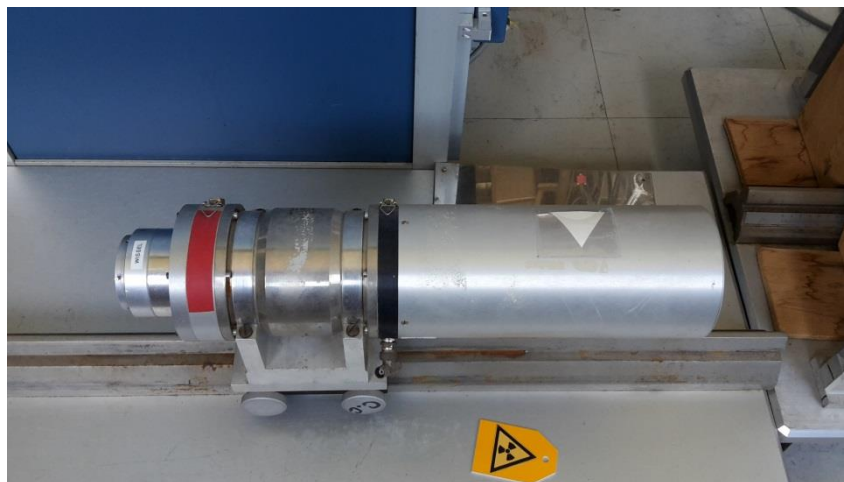
Sélecteur MCA3, HT, ampli,
générateur triangulaire Saclay

+



Cryostat CTL He avec canne,
vibreux Imbert

(2 exemplaires de chaque)



Ensemble tiroirs électroniques + vibreur WissEl avec calibration laser de la vitesse
(en fonctionnement)

Cryostat + bobine 7T avec H // γ ou H perp. γ + canne porte-échantillon
(consommation He liquide: 8l/jour)
Nécessité d'un palan pour sortir la bobine



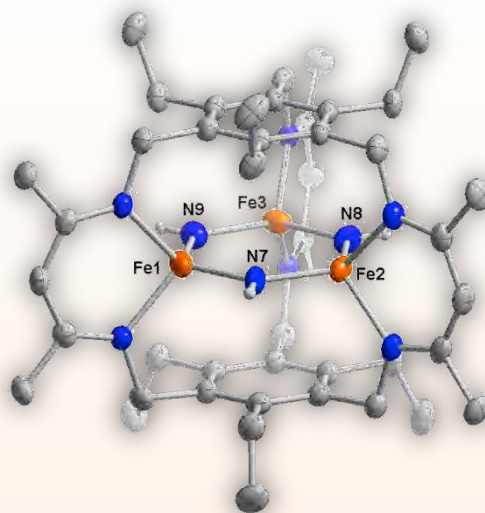
Alimentation MAGNEX pour bobine supra 7T



Détecteurs diodes Ge refroidies N₂ pour hautes énergies (p.ex. ¹⁵¹Eu ou ¹⁷⁰Yb)



3 exemplaires



Multimetallic complexes housed within macrobicyclic ligands



Ricardo García Serres

LCBM / PMB . Université Joseph Fourier – CNRS – CEA Grenoble

Bioinorganic Chemistry group at UF

Group leader:

Leslie J Murray

graduate students:

Gianna Di Francesco

David Ermert

Jeong-ah Lee

Yousoon Lee

Alyssa Mitchell

Amrita Mullick

undergraduate students:

Forrest Sloane

Jesse Gordon

Kevin Anderton

Aimee Petersen

visiting students:

Alèth Gaillard

Robin Brahmi

Louis Mazaud

collaborators:

Alex Angerhofer (UF, Chemistry)

Umar Twahir

Daniel Talham (UF, Chemistry)

Corey Gros

Mark Meisel (UF, Physics)

Matthew Calkins

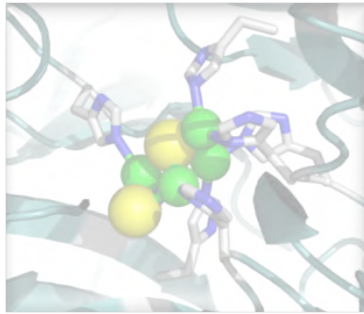
Erik Čížmár (P.J. Šafárik University)

Walter Weare (NCSU)

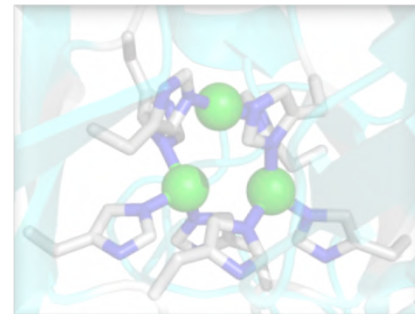
Jason Shearer (UNR)



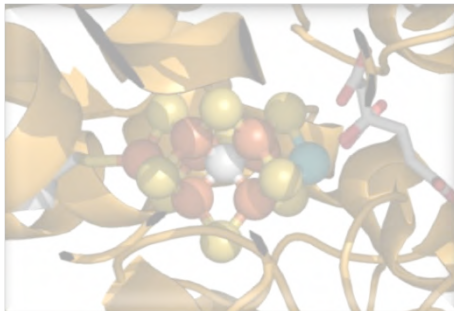
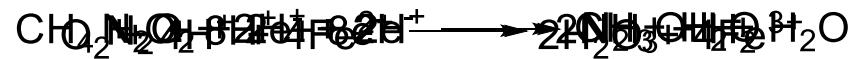
metal clusters in biology



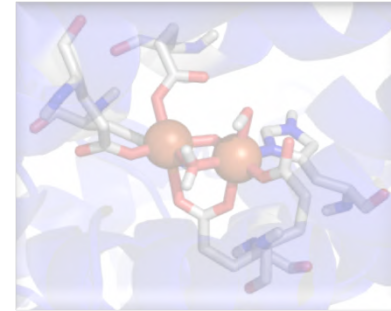
nitrous oxide reductase
(3SBP)



iron transporter Fet3p
(1ZPU)



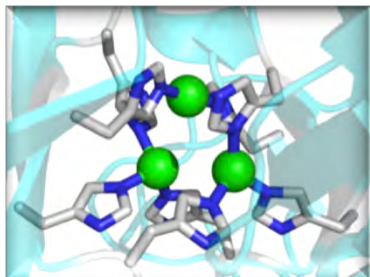
nitrogenase (3U7Q)



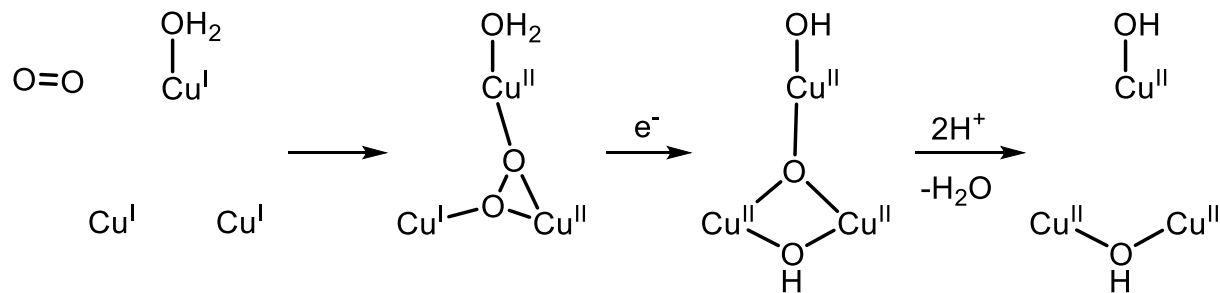
soluble methane
monooxygenase (1MMO)

can multielectron redox reactivity be harnessed by rational design of the primary and secondary coordination spheres of metal clusters?

case for trinuclear complexes



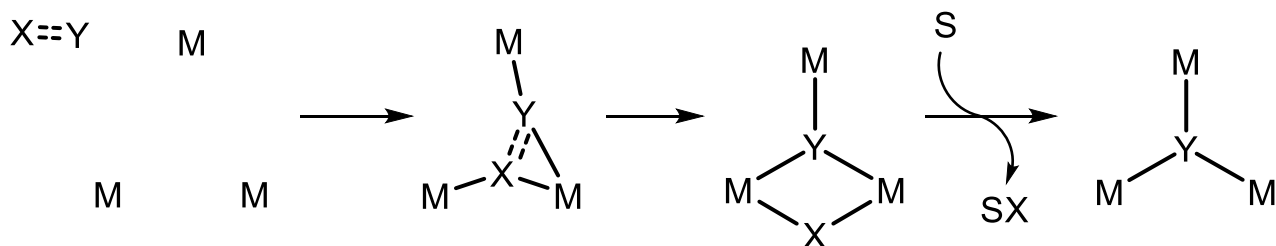
iron transporter Fet3p
(1ZPU)



can substrate binding be used to trigger reactivity of synthetic clusters?

general idea :

(XY = N₂, O₂, H₂, etc.)



macrobicycles as ligands

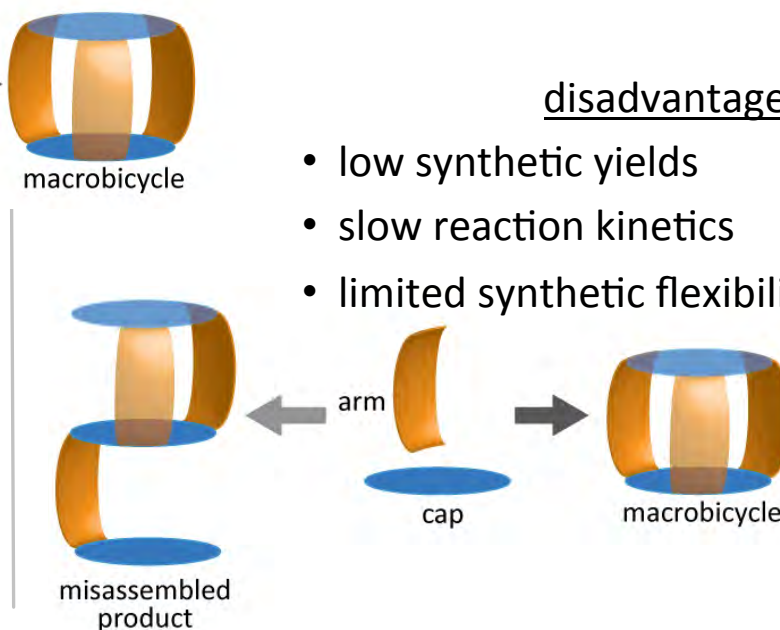
advantages:

- modular synthesis
- protect reactive species
- predictable structure and nuclearity
- easily tuned metal-metal distance



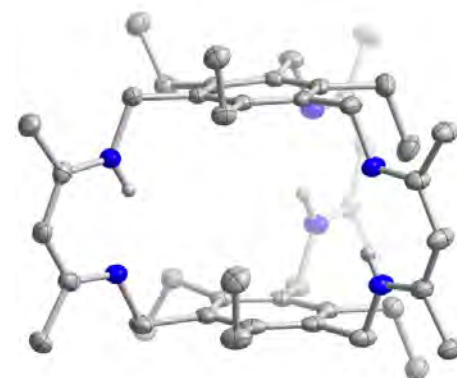
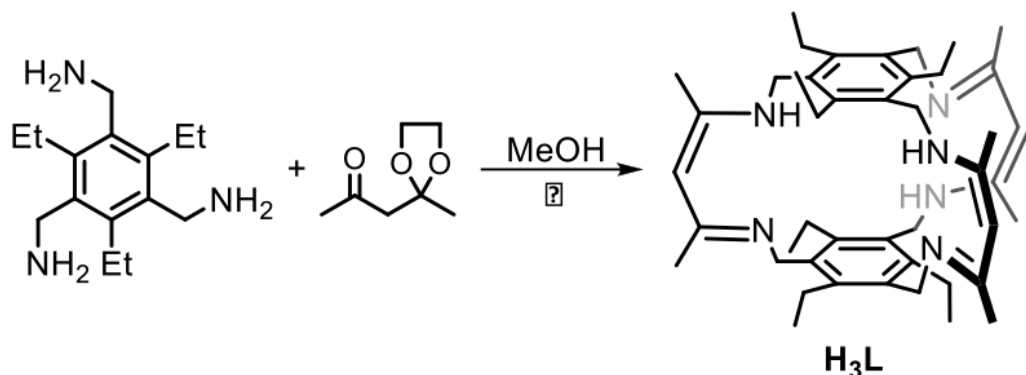
disadvantages:

- low synthetic yields
- slow reaction kinetics
- limited synthetic flexibility



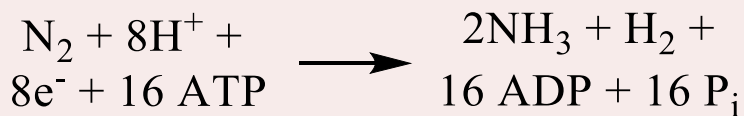
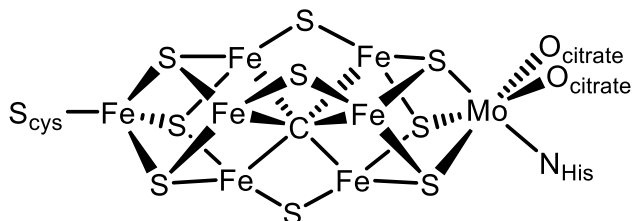
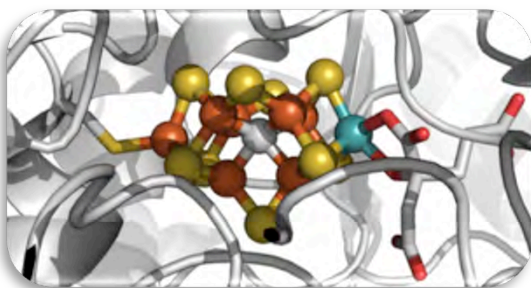
Chen and coworkers *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 216, 4760; Cummins, Nocera, and coworkers *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3697

bis(triethylbenzene) cyclophane

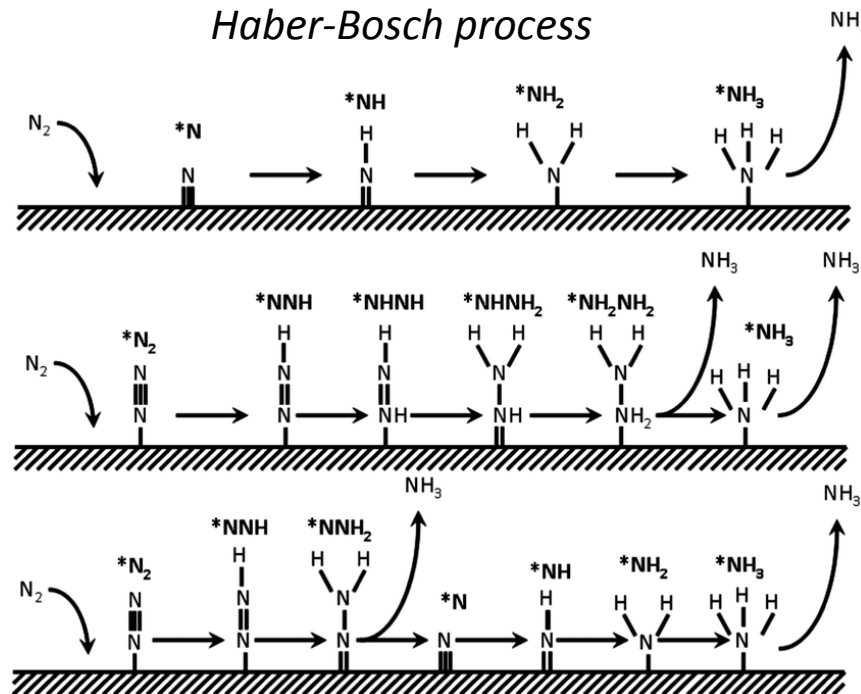


N₂ reduction

iron-molybdenum cofactor (FeMoco)
nitrogenase



Mittasch (K-doped Fe catalyst)
Haber-Bosch process

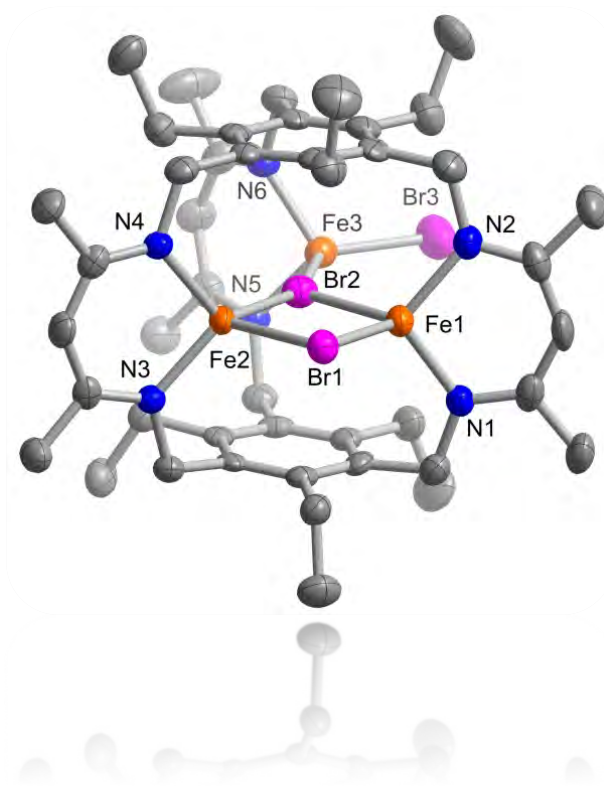
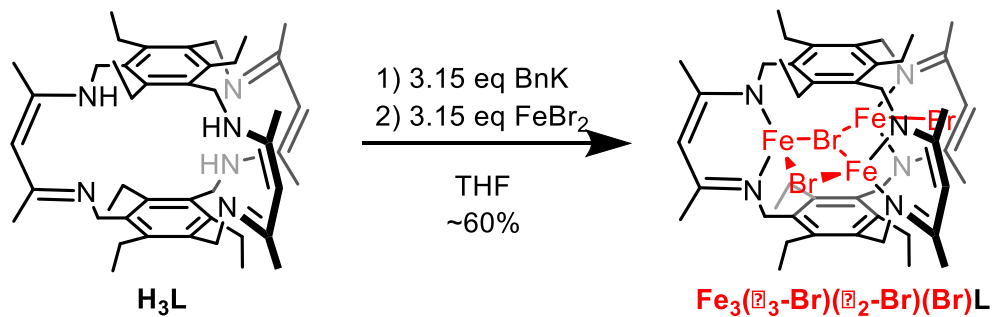


head-to-head

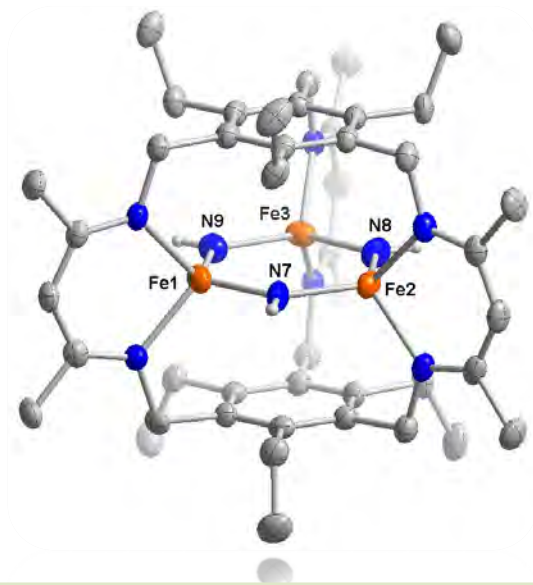
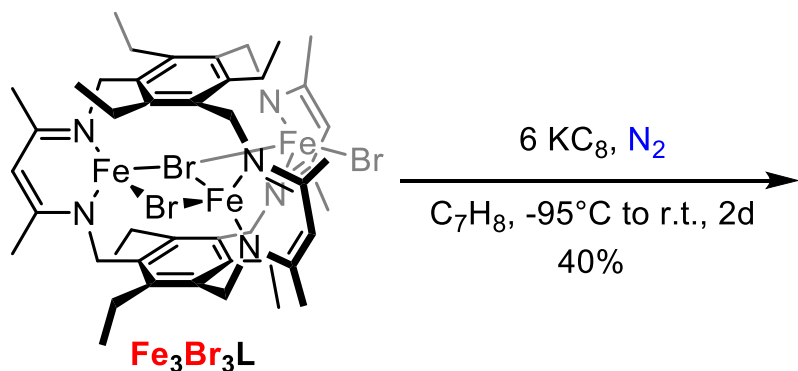
- ambient temperature, pressure
- mild reducing agent (NADH)

- high temperatures/pressures
- energy intensive

triiron(II) tri(bromide) complex



reduction in the presence of N₂

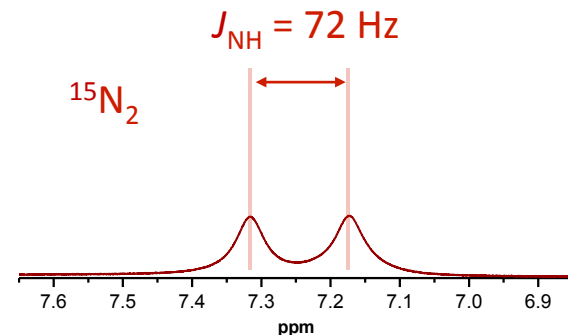
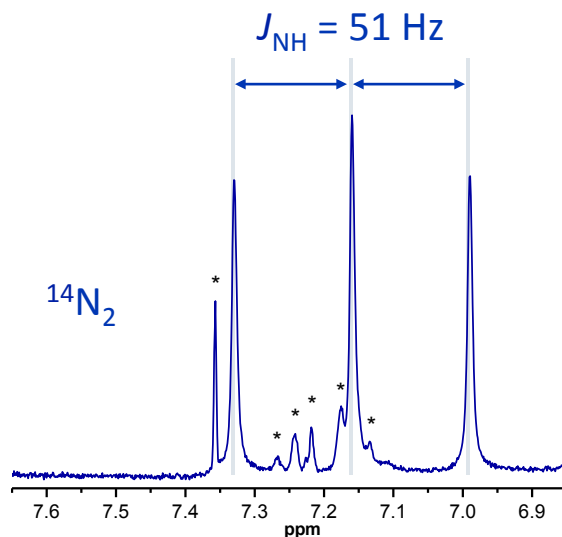


Fe–NH

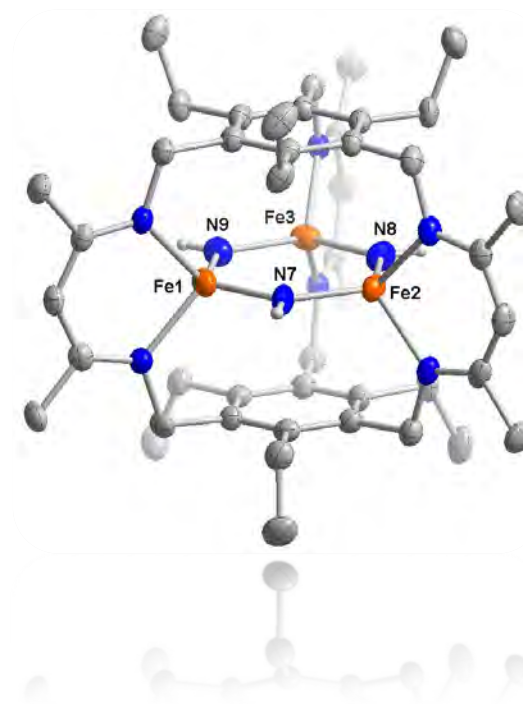
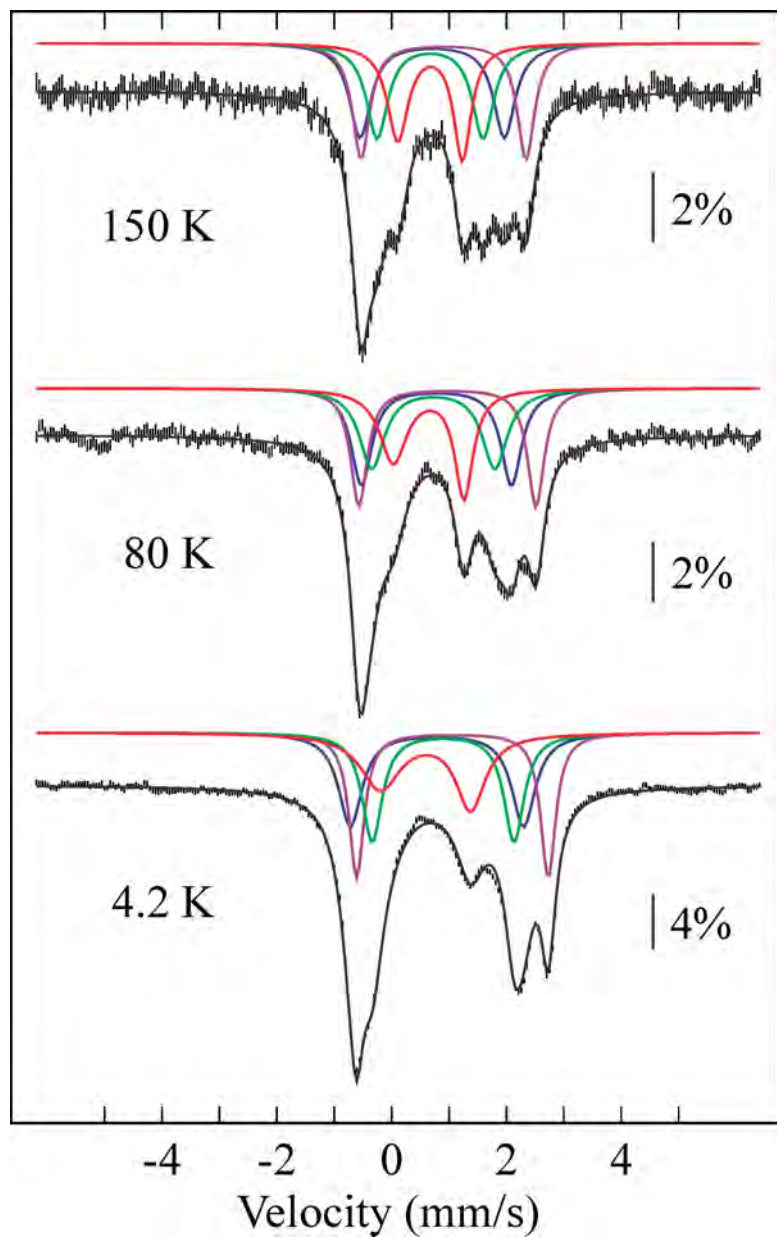
1.960(3)–1.978(3) Å Fe–N_L

2.029(3)–2.044(3) Å N_L–Fe–N_L

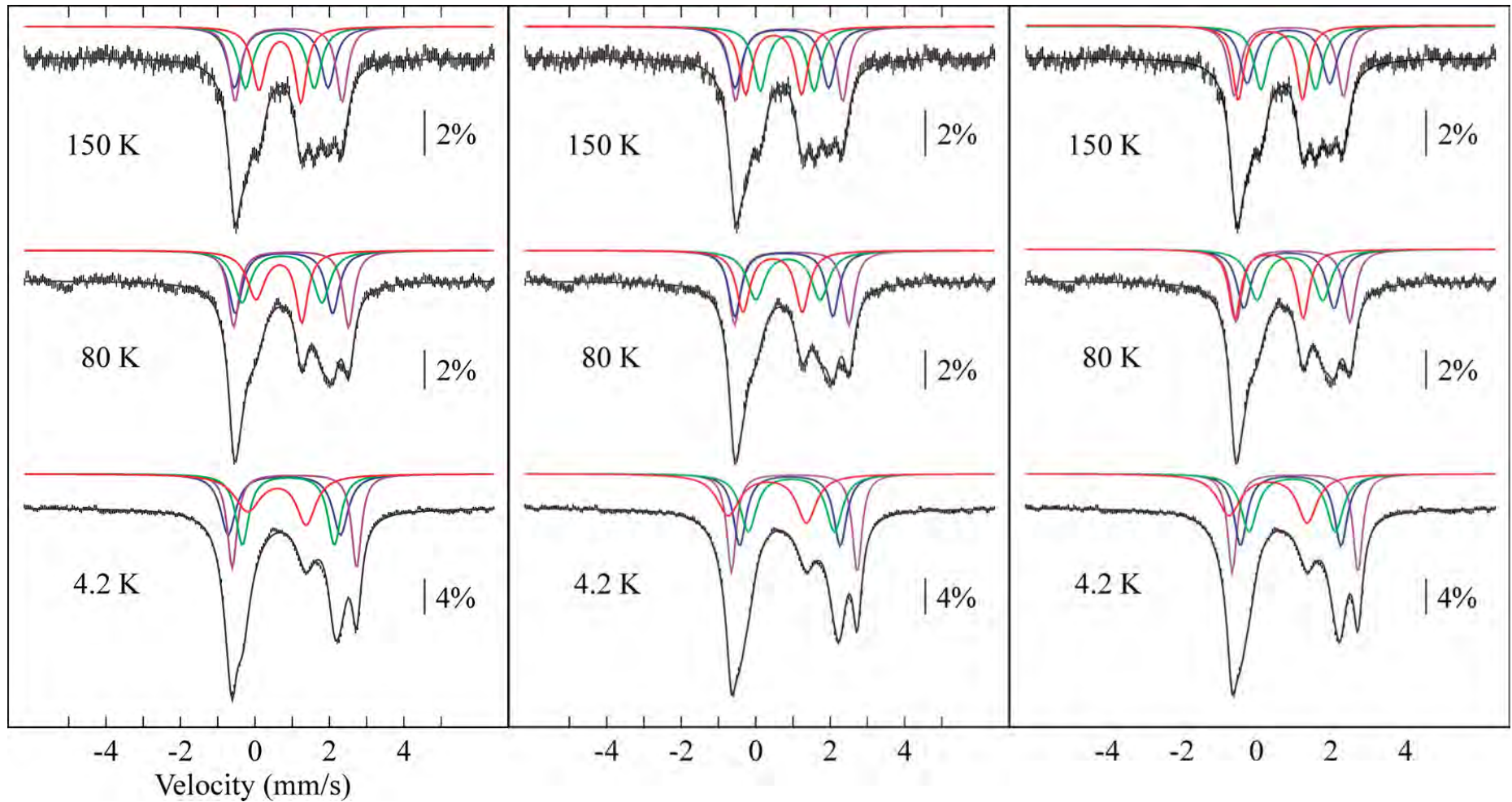
- CHNFe accounts for >99.5% of mass
- IR spectra: 3397 cm⁻¹ (¹⁴N₂) shifts to 3390 cm⁻¹ (¹⁵N₂)



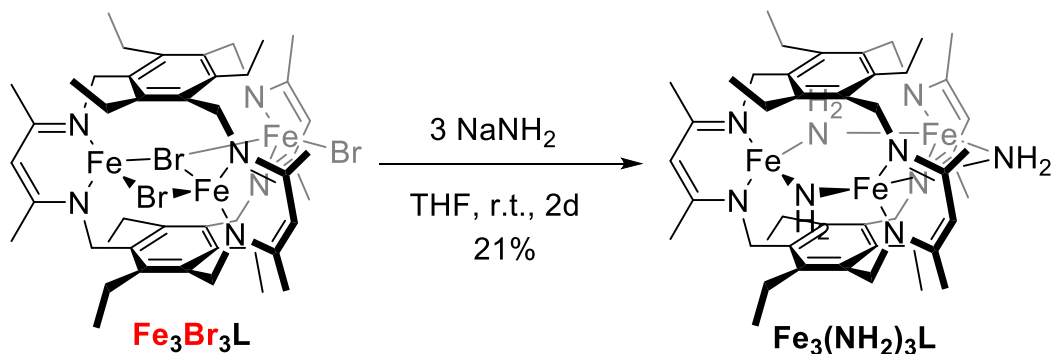
reduction of N₂



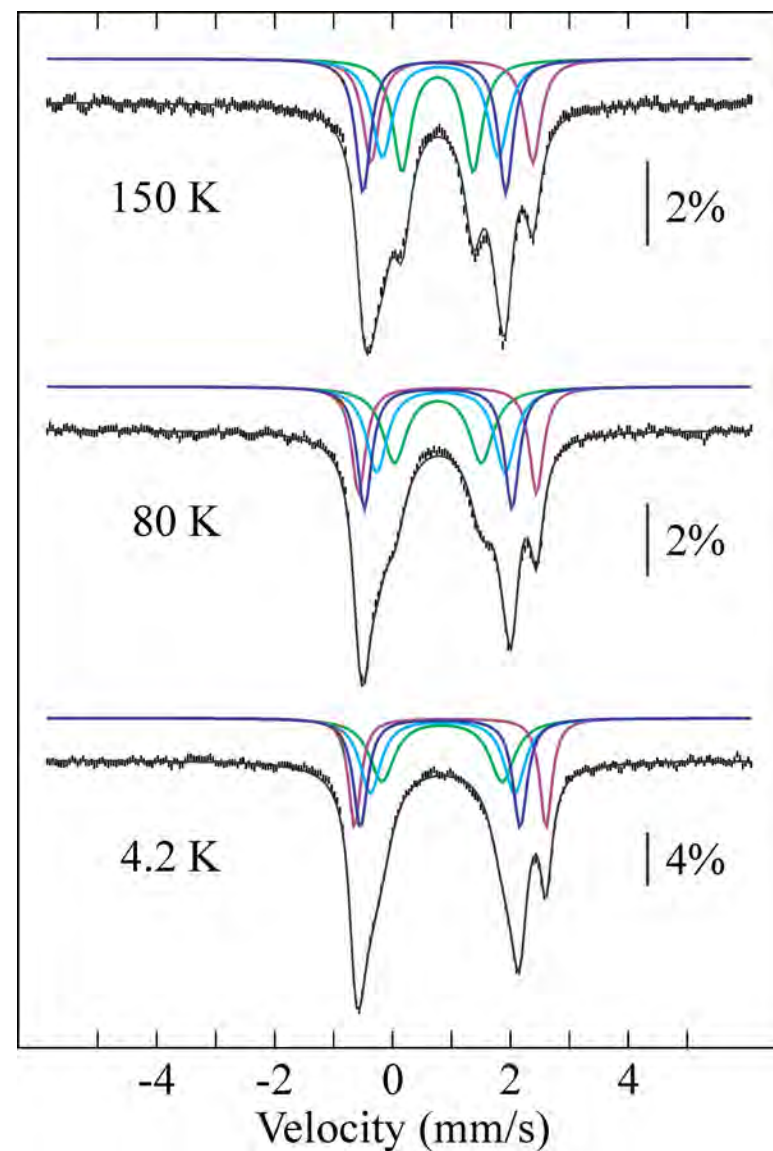
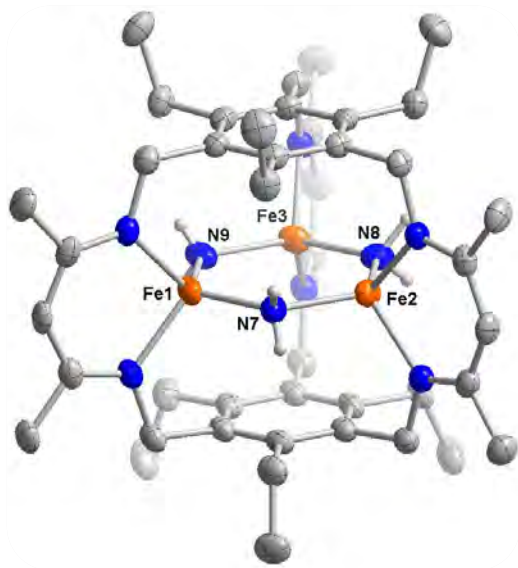
reduction of N₂



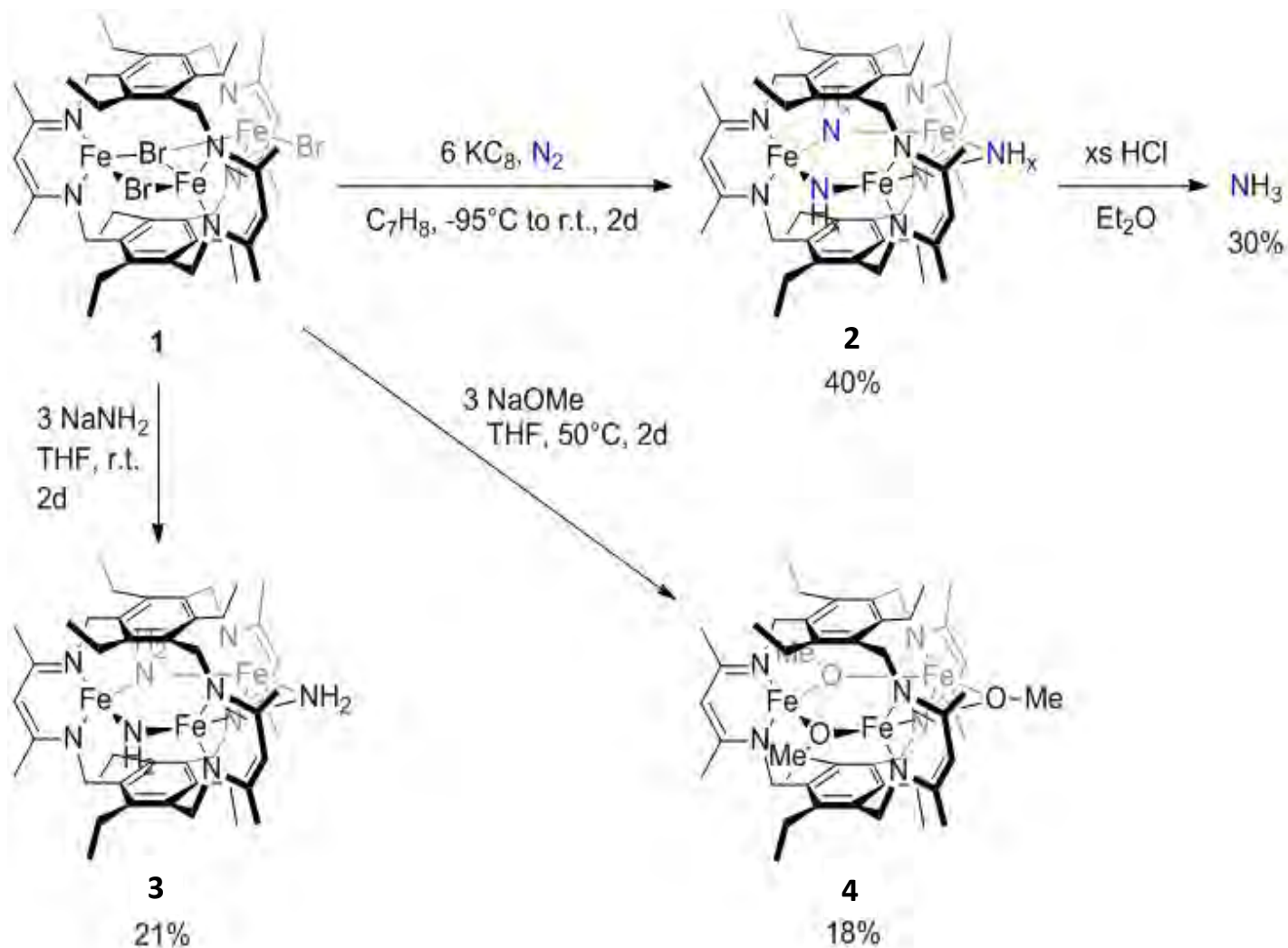
triiron(II) tri(amide) complex



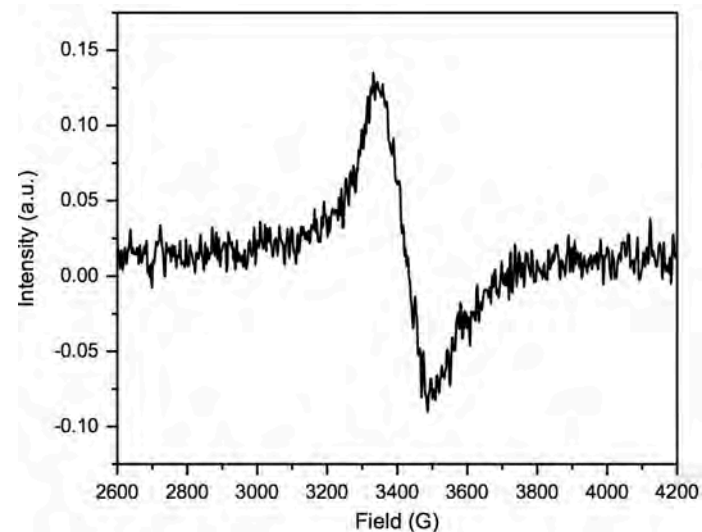
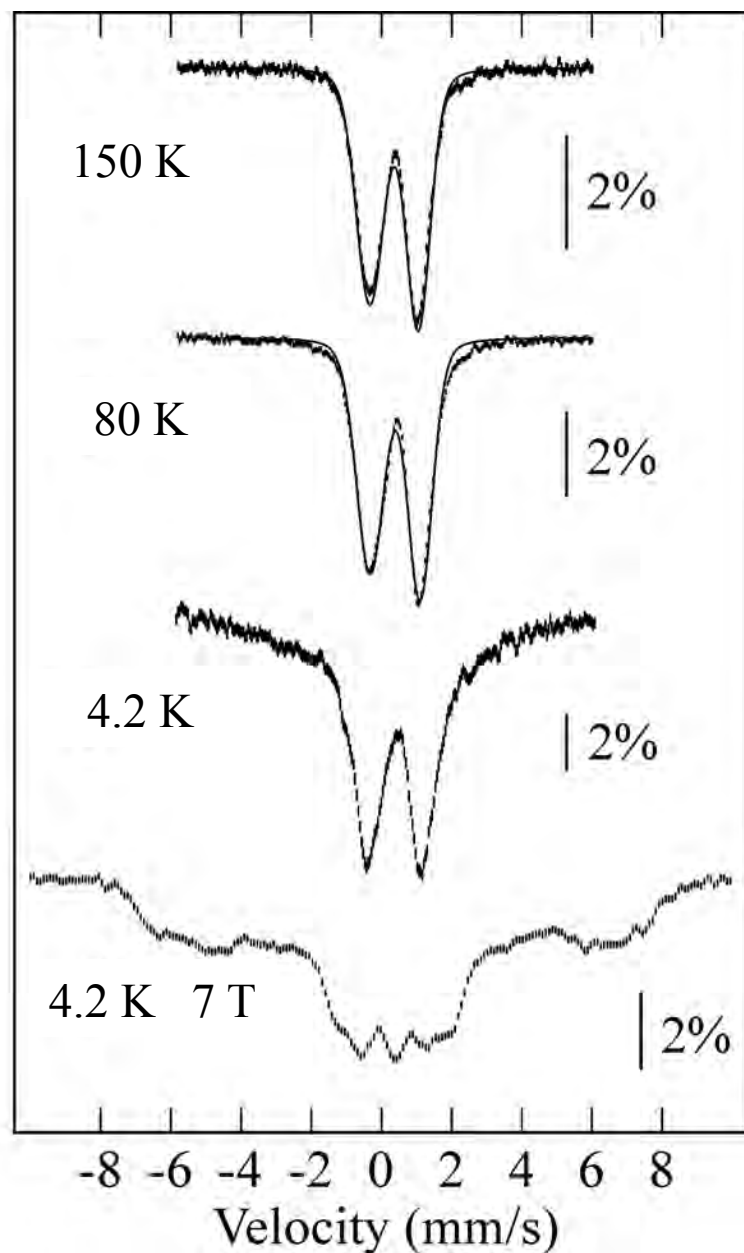
• IR absorption @ 3397 cm^{-1}



triiron(III) tri(methanolate) complex



triiron(III) tri(methanolate) complex

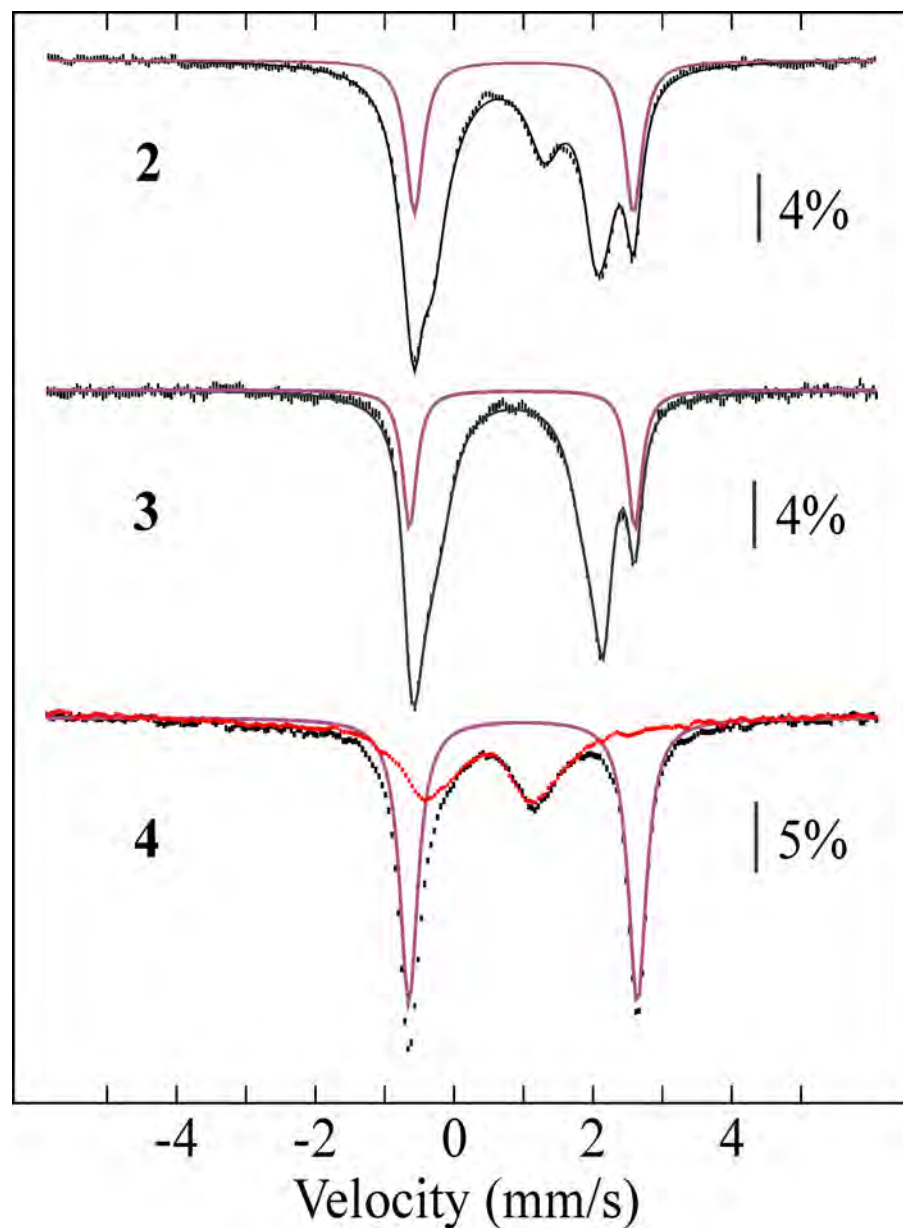
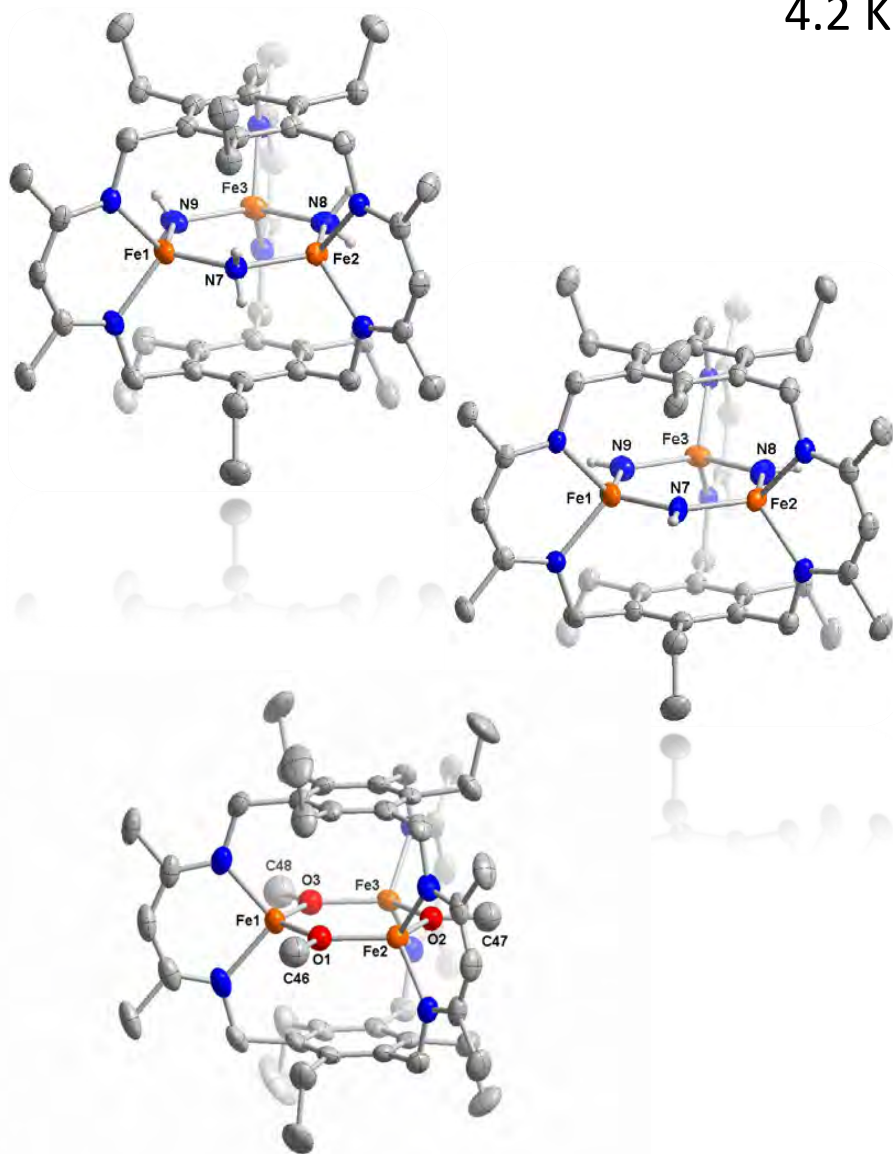


1.9 mM in CH_2Cl_2 :toluene = 1:1 (v/v), glass at 5 K.
Modulation frequency: 9.48 GHz.
Microwave power: 2.0 mW.
Sweep time: 336 s. Number of scans: 1

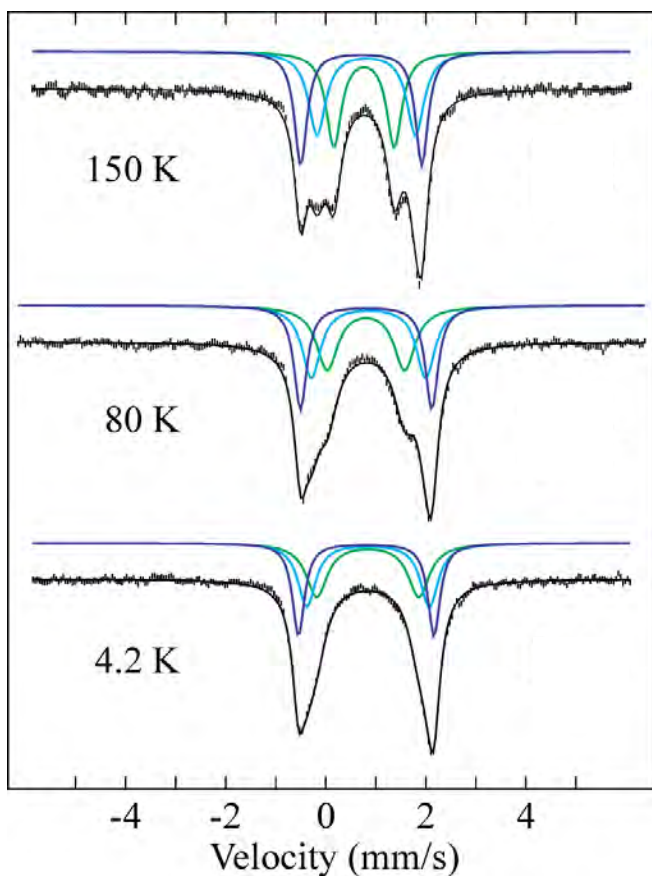
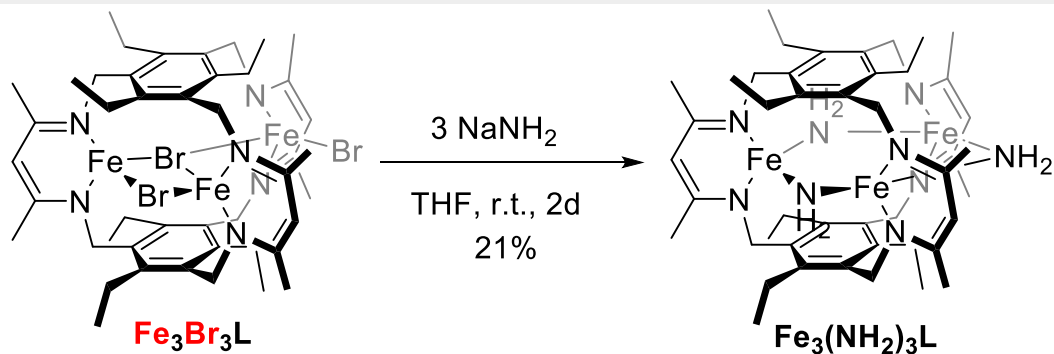
T (K)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)
150	0.357	1.379	-0.99/-0.87
80	0.389	1.423	-1.01/-0.88
4.2	0.380	1.494	

triiron(III) tri(methanolate) complex

4.2 K

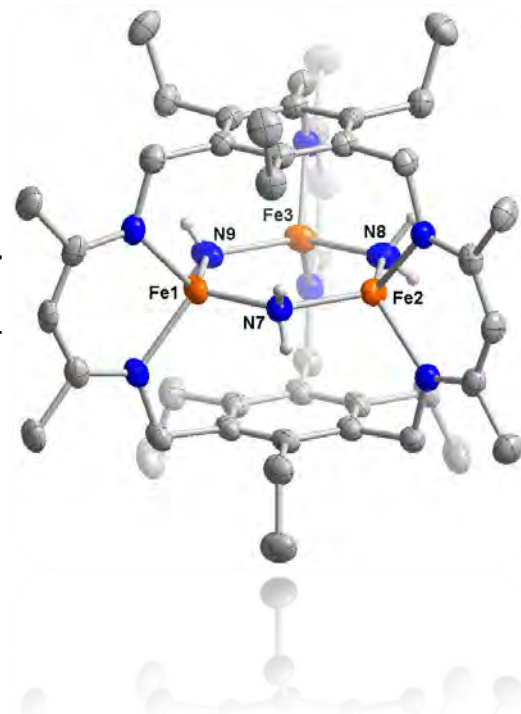


triiron(II) tri(amide) complex

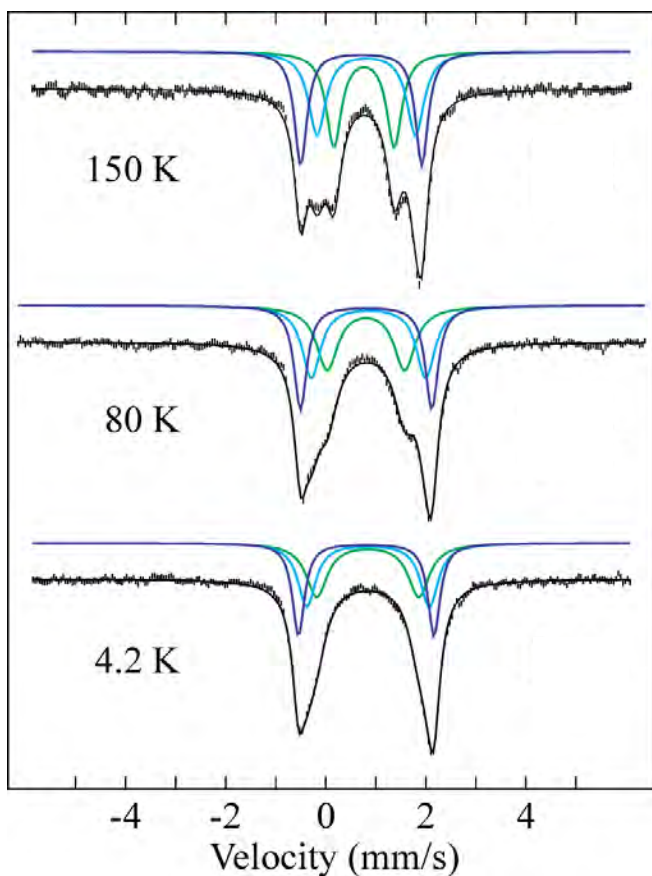
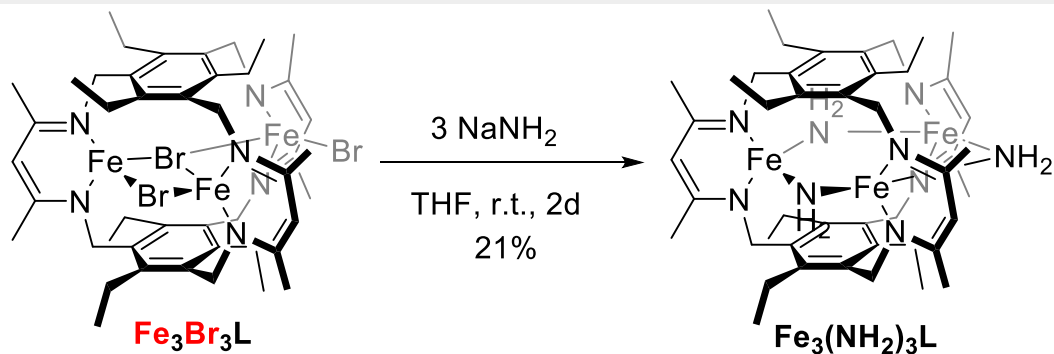


- IR absorption @ 3397 cm^{-1}
- Mössbauer parameters indicative of Fe^{II}

	doublet	T (K)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
3a		4.2	0.84	2.04
		80	0.80	1.54
		150	0.77	1.21
3b		4.2	0.85	2.45
		80	0.86	2.28
		150	0.81	1.97
3c		4.2	0.81	2.71
		80	0.81	2.62
		150	0.71	2.42

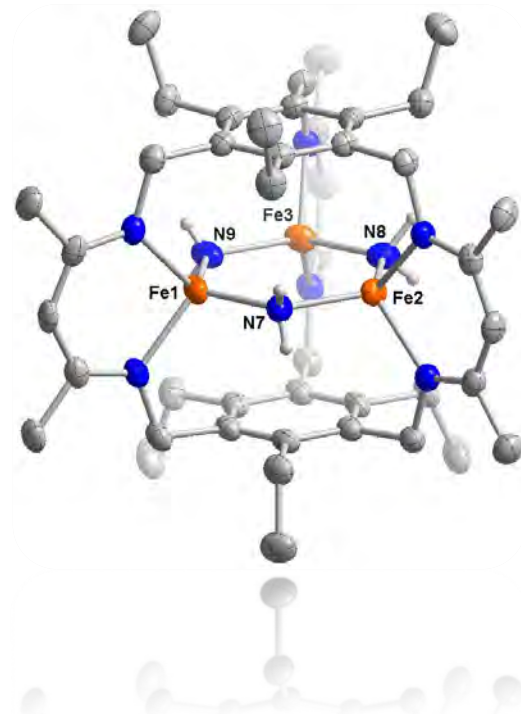
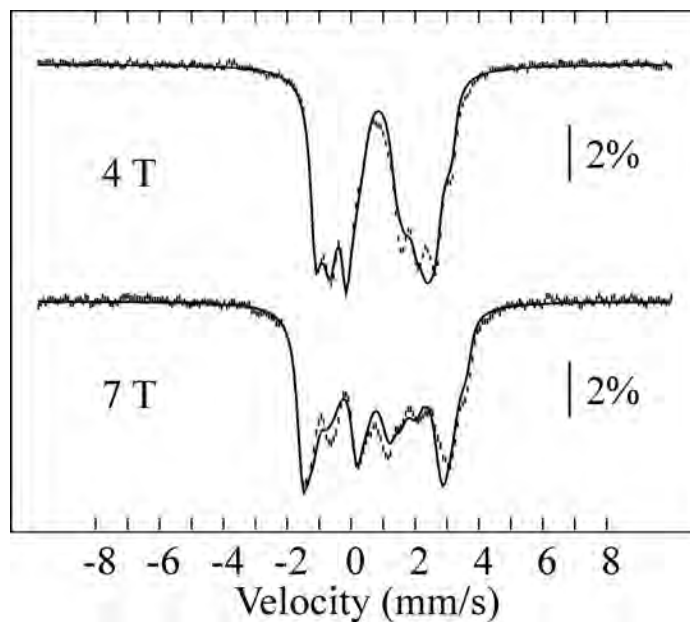


triiron(II) tri(amide) complex

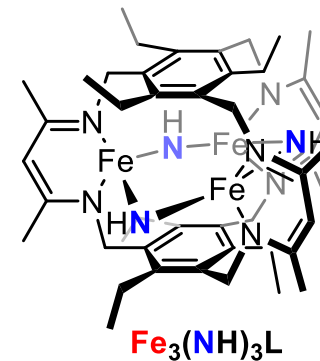
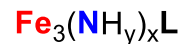
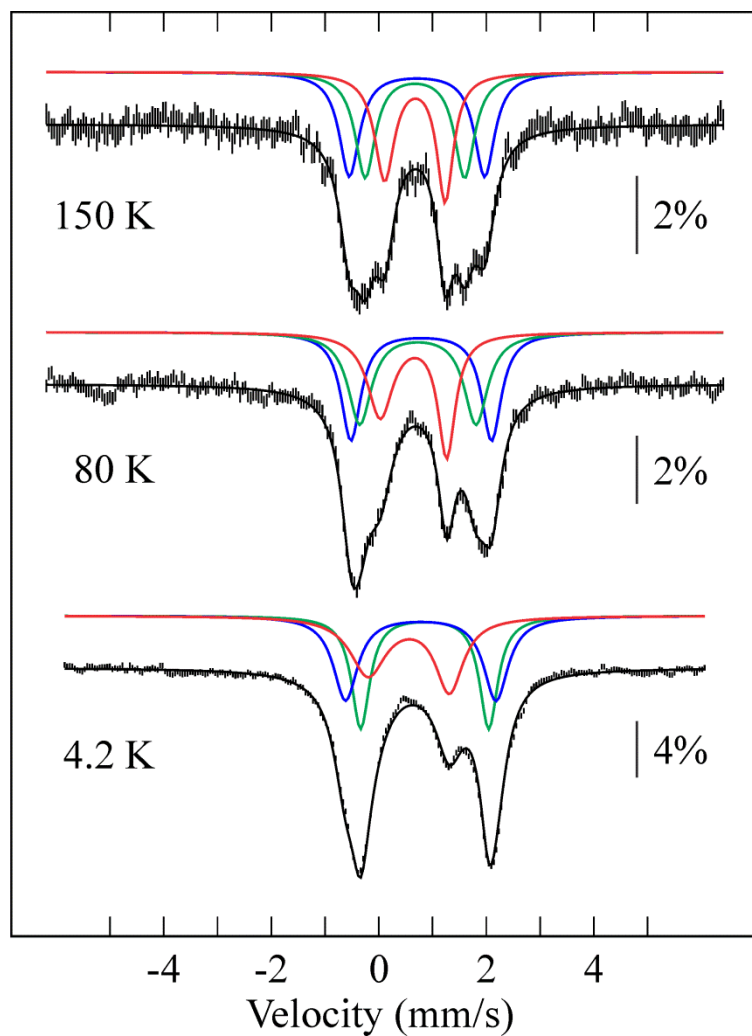


- IR absorption @ 3397 cm^{-1}
- Mössbauer parameters indicative of Fe^{II}

$S = 0$

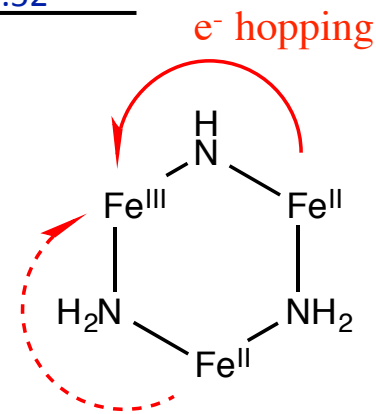


reduction of N₂

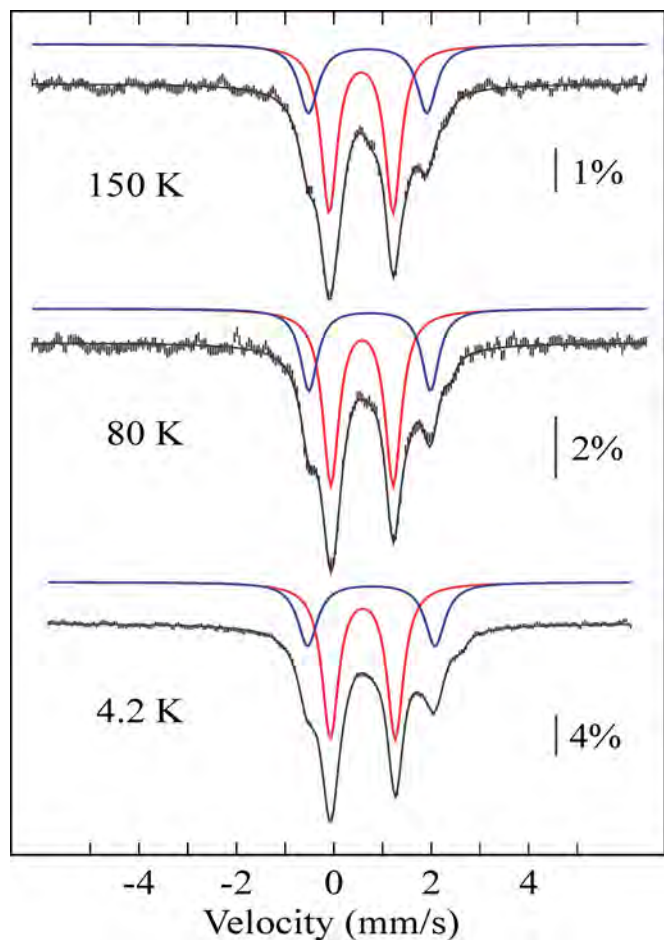
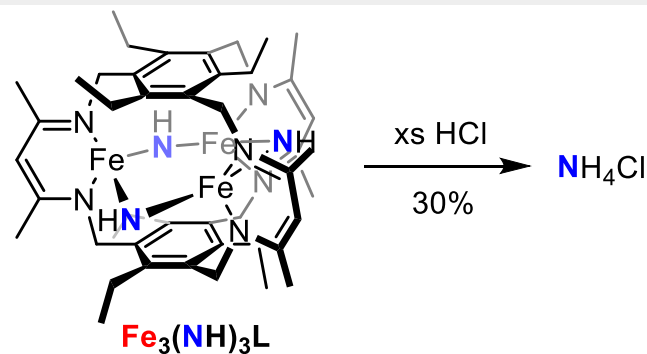
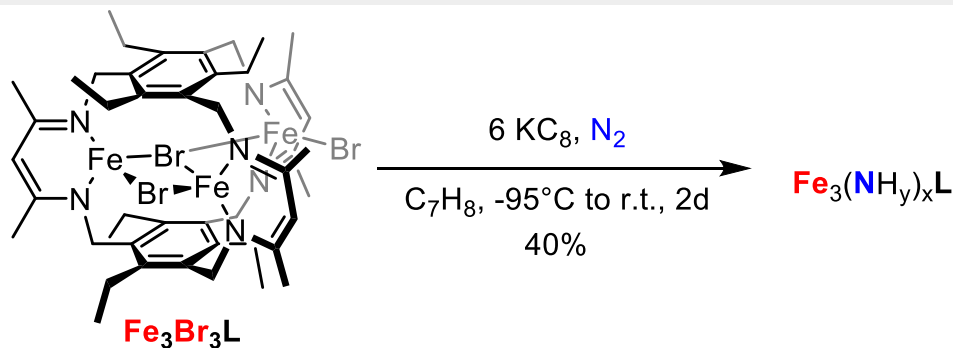


doublet	T (K)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
2a	4.2	0.56	1.51
	80	0.65	1.24
	150	0.67	1.13
2b	4.2	0.85	2.38
	80	0.73	2.16
	150	0.67	1.85
2c	4.2	0.78	2.80
	80	0.79	2.61
	150	0.71	2.52

- mixed valent Fe^{II}Fe^{II}Fe^{III} clusters on average



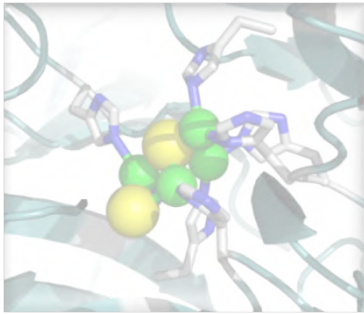
reduction of N₂



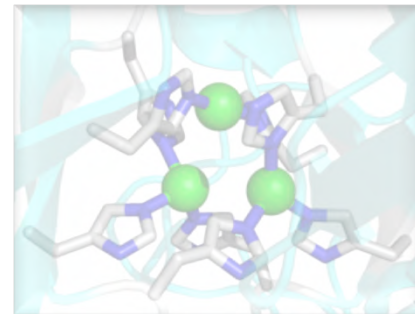
doubl et	T (K)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	% of total Fe
a	4.2	0.60	1.33	0.41	55
	80	0.58	1.28	0.41	
	150	0.56	1.31	0.40	
b	4.2	0.77	2.62	0.49	27
	80	0.74	2.49	0.42	
	150	0.70	2.42	0.48	

• mixed valent $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ clusters on average

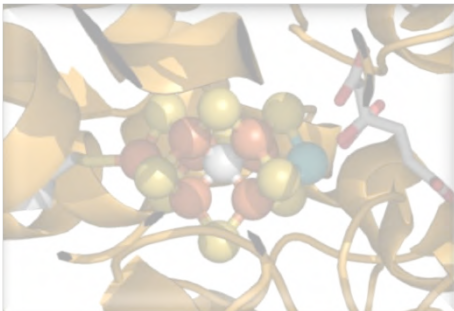
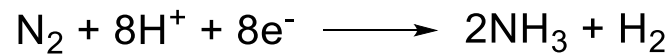
metal clusters in biology



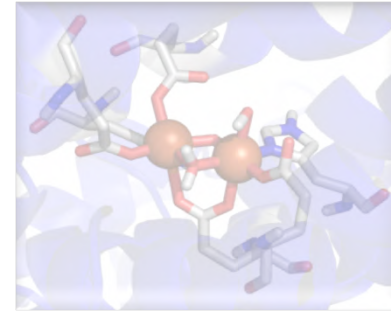
nitrous oxide reductase
(3SBP)



iron transporter Fet3p
(1ZPU)

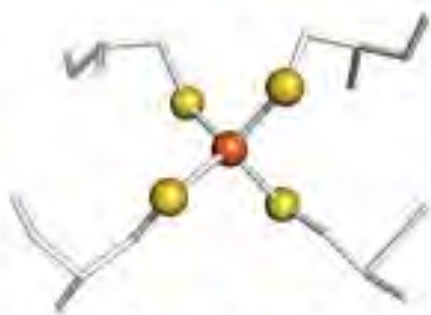


nitrogenase (3U7Q)



soluble methane
monooxygenase (1MMO)

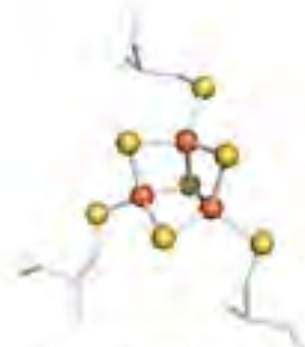
Fe-S clusters in biology



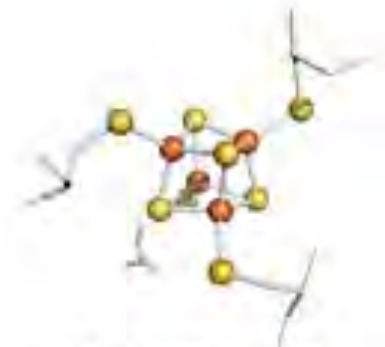
1Fe (PDB: 2DSX)



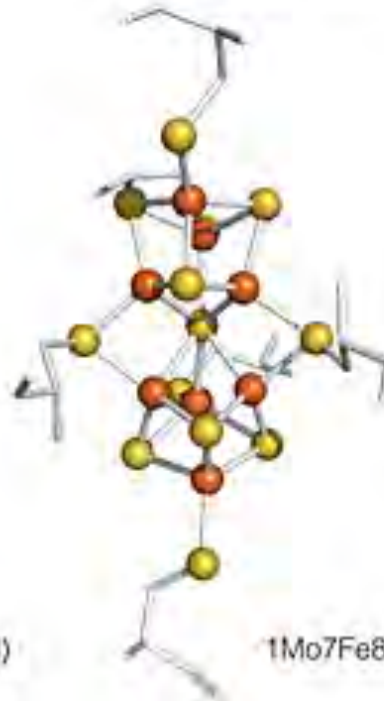
2Fe2S (PDB: 1AWD)



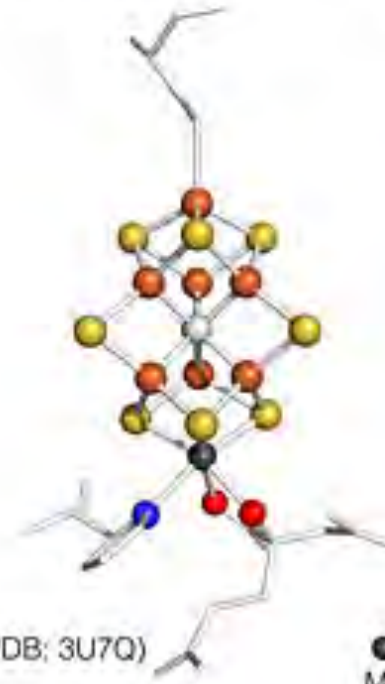
3Fe4S (PDB: 1SJ1)



4Fe4S (PDB: 1IQZ)



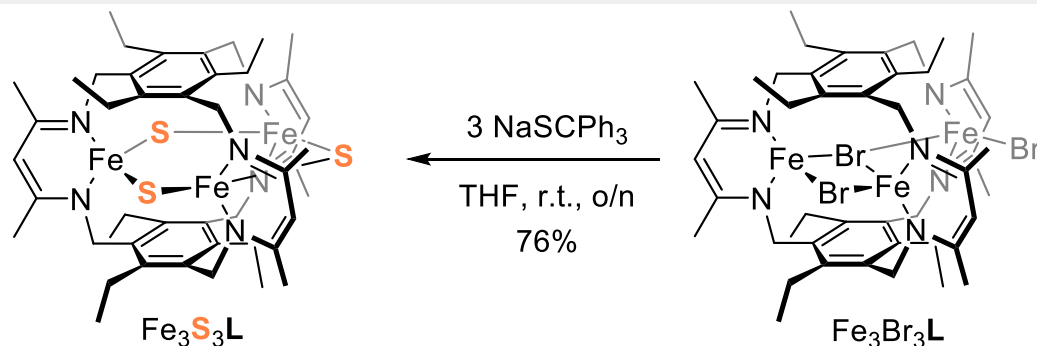
8Fe9S: P-cluster (PDB: 1M1N)



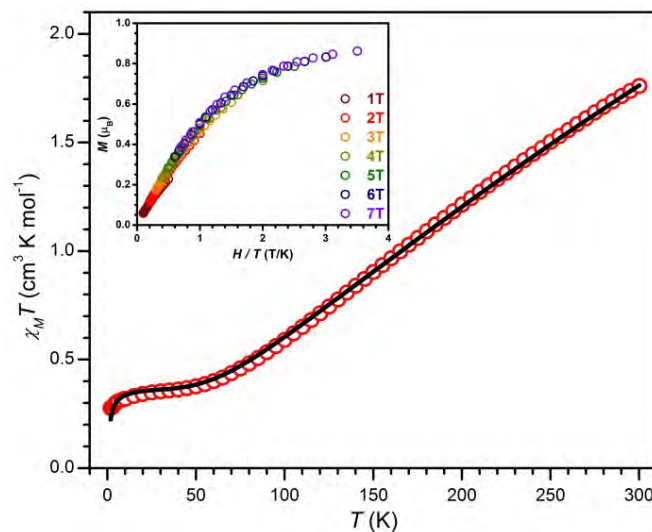
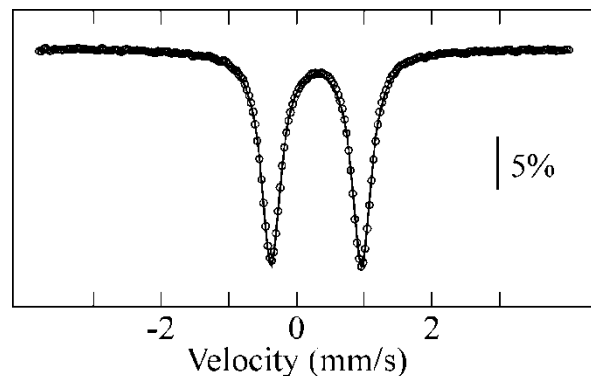
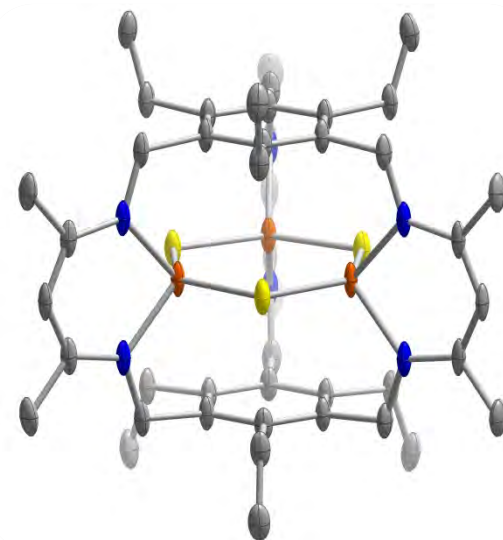
1Mo7Fe8S1C: FeMo-co (PDB: 3U7Q)



iron-sulfur clusters: a planar [3Fe-3S]



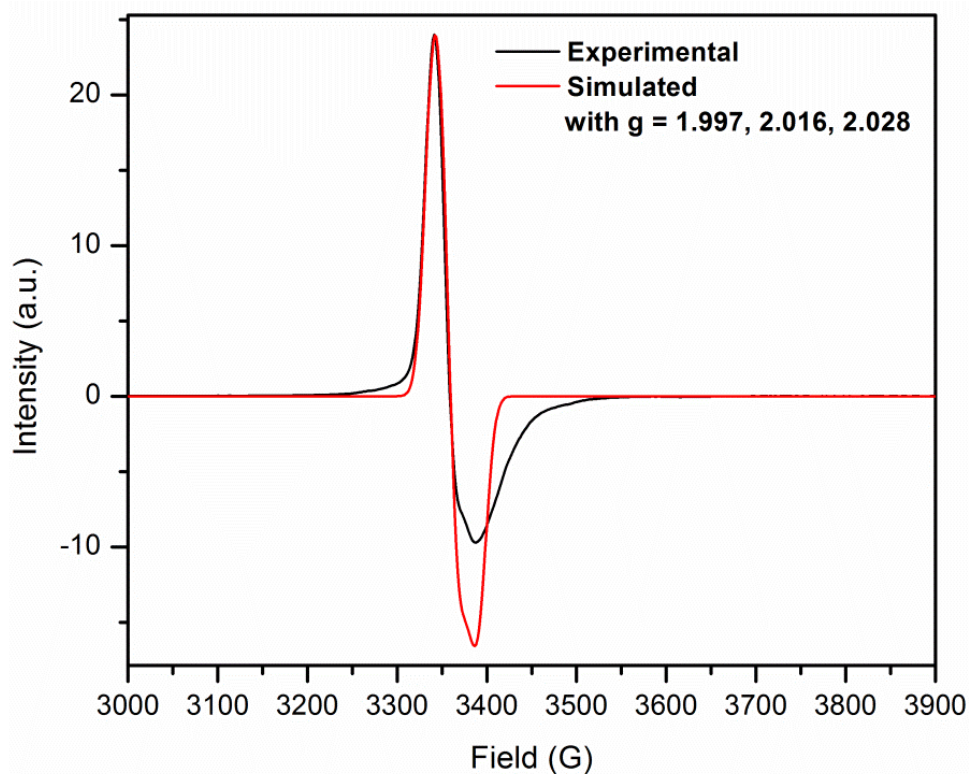
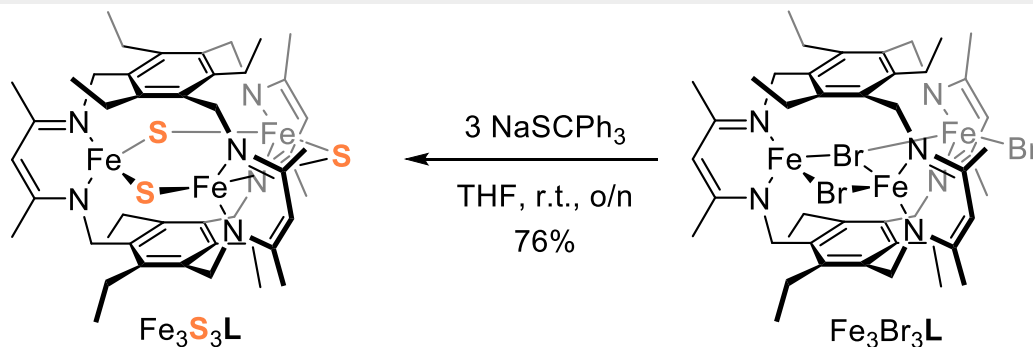
- hexagonal planar conformation of [3Fe-3S] motif
- antiferromagnetic coupled $S = \frac{1}{2}$ ground state :
 $J_1 = -79.2 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -93.7 \text{ cm}^{-1}$
- symmetric, broad ($\Gamma_{\text{FWHM}} = 0.34 \text{ mm/s}$) quadrupole doublet
 $\delta = 0.29 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 1.34 \text{ mm/s}$
- pseudo-reversible one-electron redox couple @ -1.55 V



Fe-S
 2.183(1), 2.192(1) Å Fe-N_L
 2.003(2) Å N_L-Fe-N_L
 99.0(1)° Fe...Fe

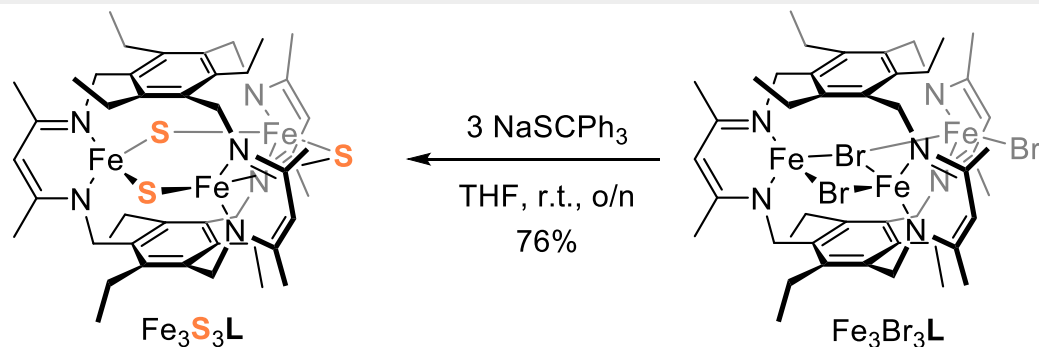
3.610(2) Å

iron-sulfur clusters: a planar [3Fe~3S]

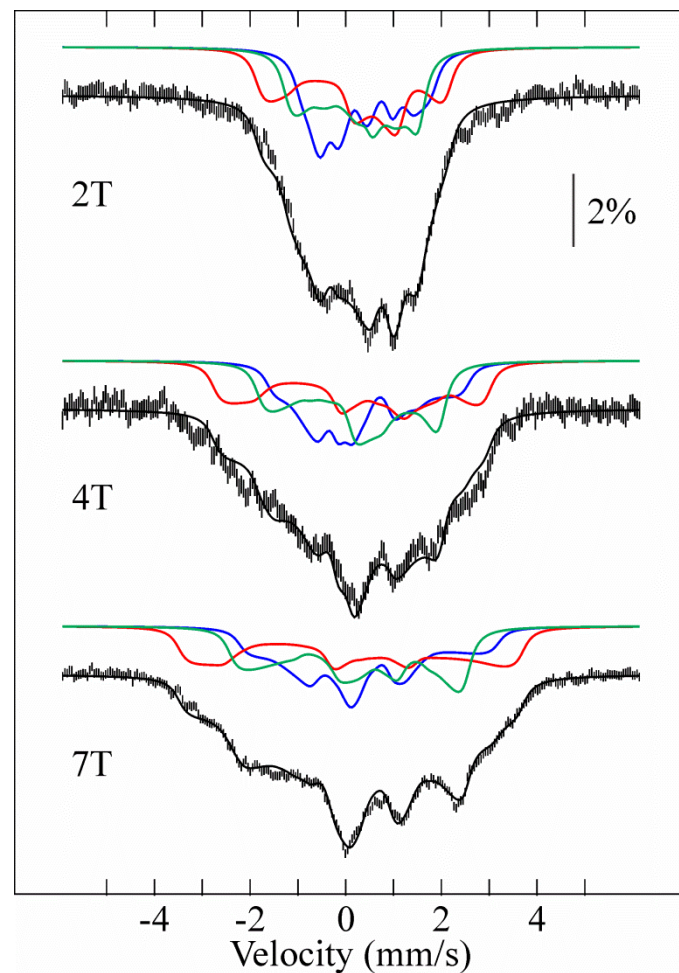


- X-band EPR spectrum @ 5K in toluene
- simulated using EasySpin
- N-atom hyperfine interactions omitted to reduce computational expense

iron-sulfur clusters: a planar [3Fe~3S]

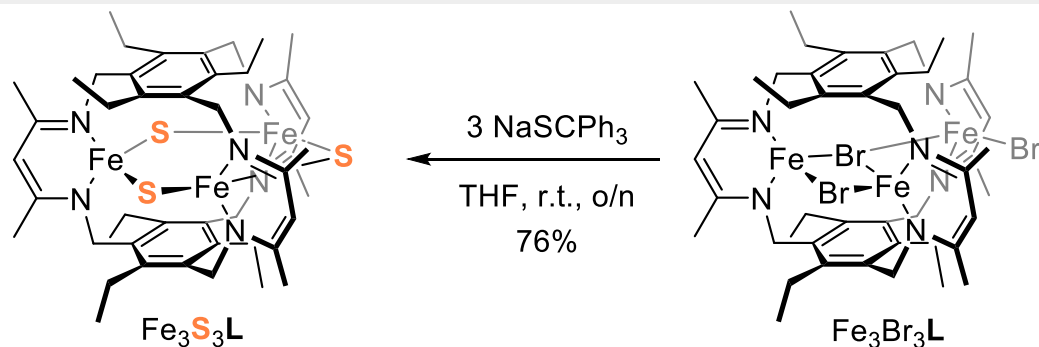


- simulations used an $S = \frac{1}{2}$ spin-Hamiltonian
- g-values taken from EPR simulation result
- used three equal-intensity components (colored lines) representing the three individual Fe(III) centers

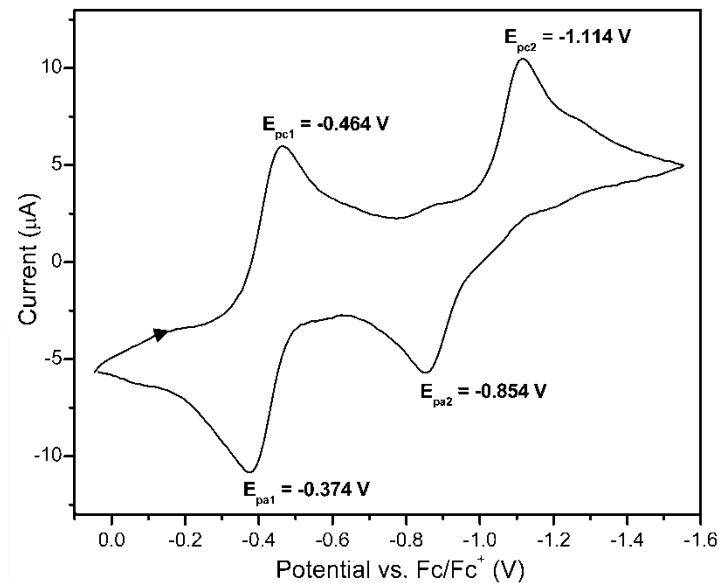


Fe(III)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	η	A_x, A_y, A_z (T)	%
a	0.31	1.24	0.31	18.2, -18.4, -9.3	33
b	0.29	1.45	0.65	-3.0, 6.2, 11.4	33
c	0.29	1.32	0	23.7, -10.0, 25.3	33

iron-sulfur clusters: a planar [3Fe~3S]



- selective incorporation of a μ_3 -sulfide
- mixed-valent triiron(II/II/III); Fe(III) with terminal Br
- reversible ($E_{1/2} = -0.42 \text{ V}$) one-electron process
- second process irreversible (DPV)



$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{S}$

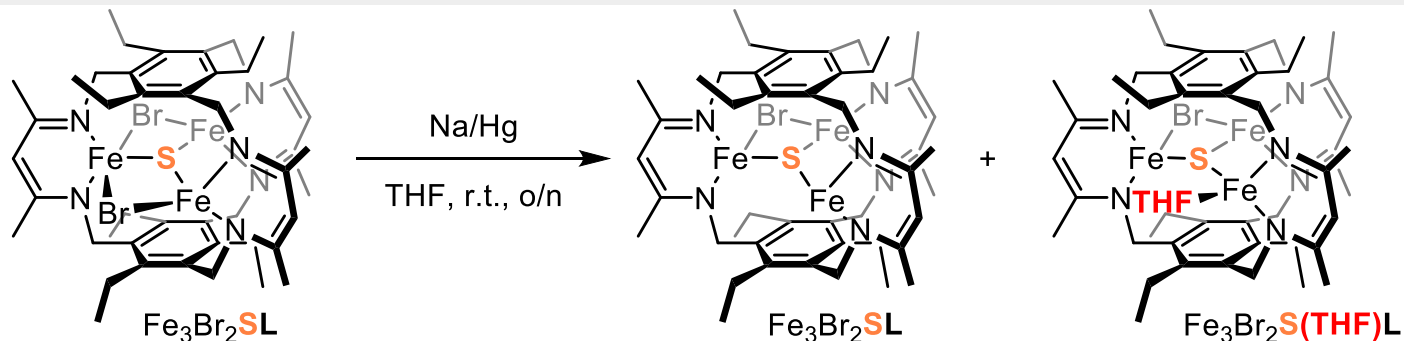
2.2918(1) Å $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{S}$

2.1722(1) Å $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{N}_\text{L}$

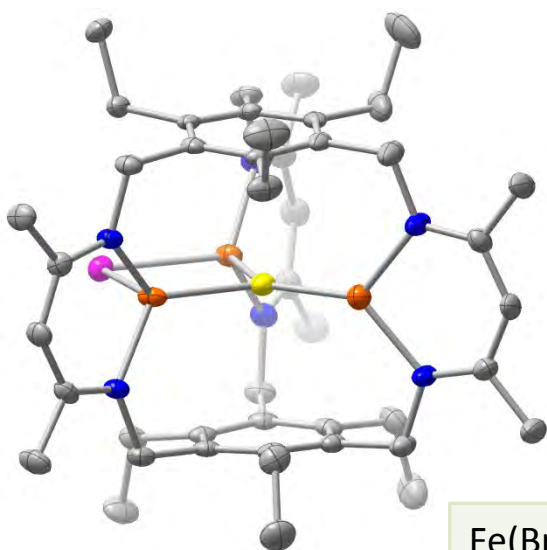
2.0015(1)–2.0082(1) Å $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{N}_\text{L}$

1.9915(1)–1.9943(1) Å $\text{N}_\text{L}-\text{Fe}-\text{N}_\text{L}$

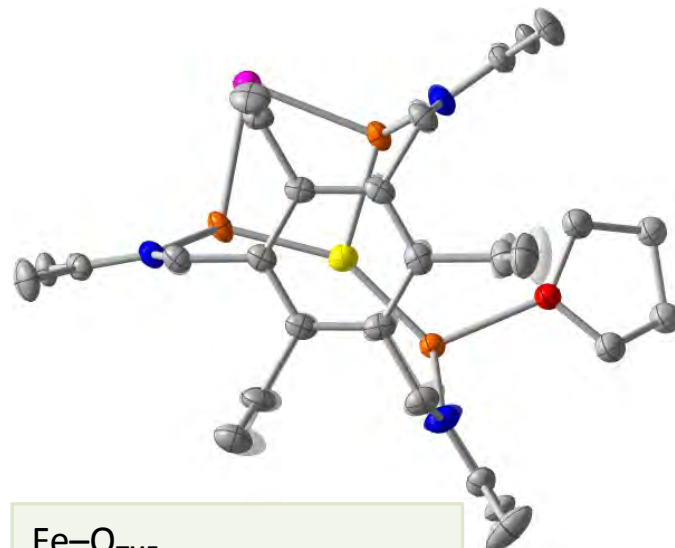
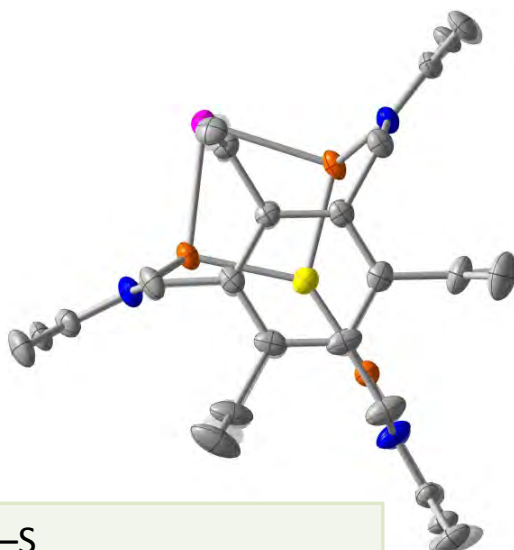
iron-sulfur clusters: a [3Fe~S] cluster



- all ferrous sulfido-bridged triiron cluster
- trigonal planar vs. trigonal pyramidal Fe^{II} center



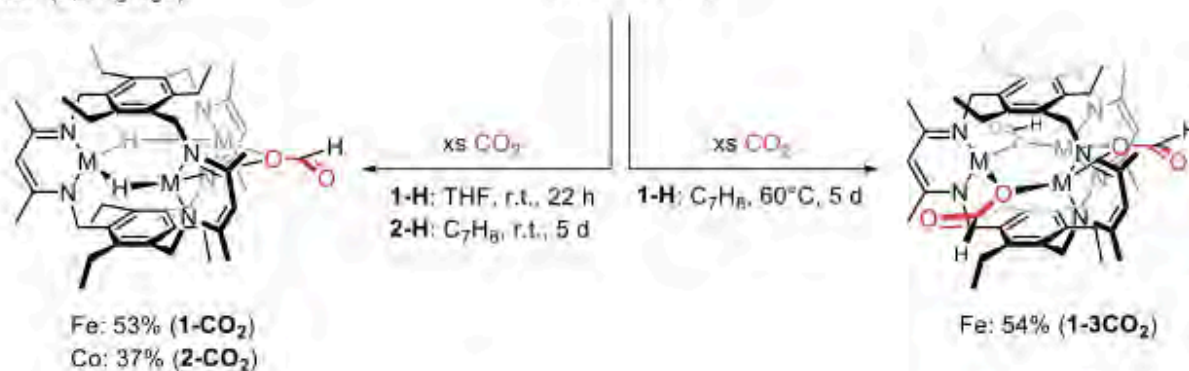
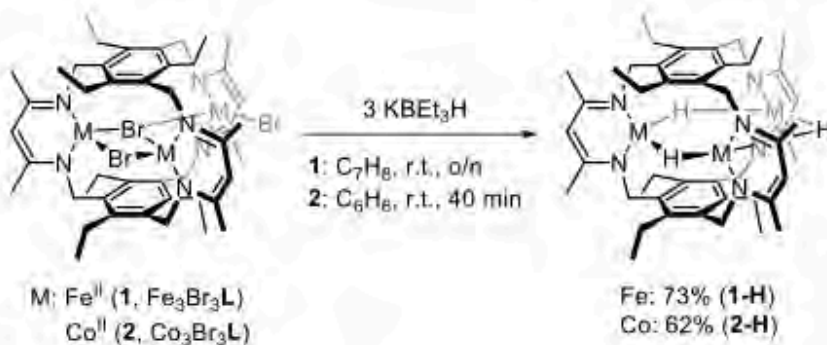
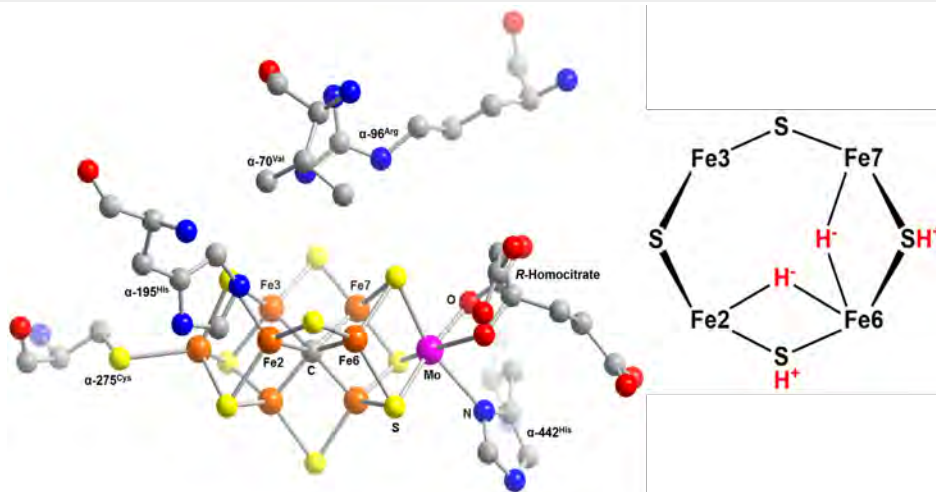
Fe(Br)-S
 2.253–2.267 Å Fe–S
 2.113 Å Fe(Br)– N_L
 1.999–2.013 Å Fe– N_L



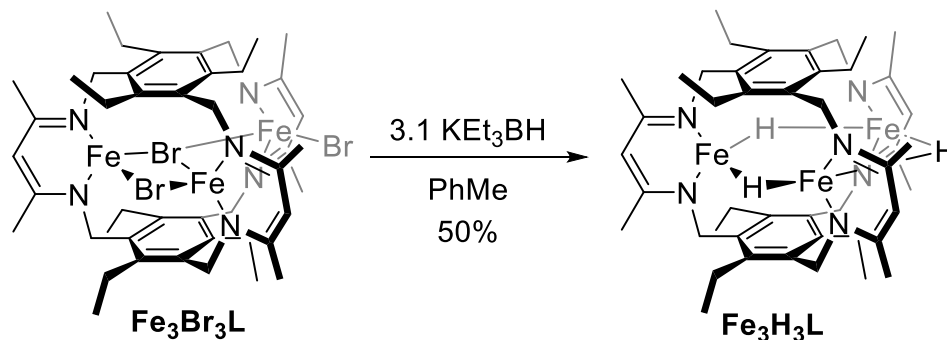
Fe-O_{THF}
 2.242 Å Fe–S
 2.236 Å Fe– N_L

2.001–2.010 Å Lee, et al. manuscript in preparation

synthesis of an iron-hydride cluster



synthesis of an iron-hydride cluster



- hexagonal arrangement of 3Fe^{II} and 3H^-
- surprisingly distorted hydride complex
- stable to heat and photolysis (reductive elimination not observed)
- unreactive towards N_2

Fe–H

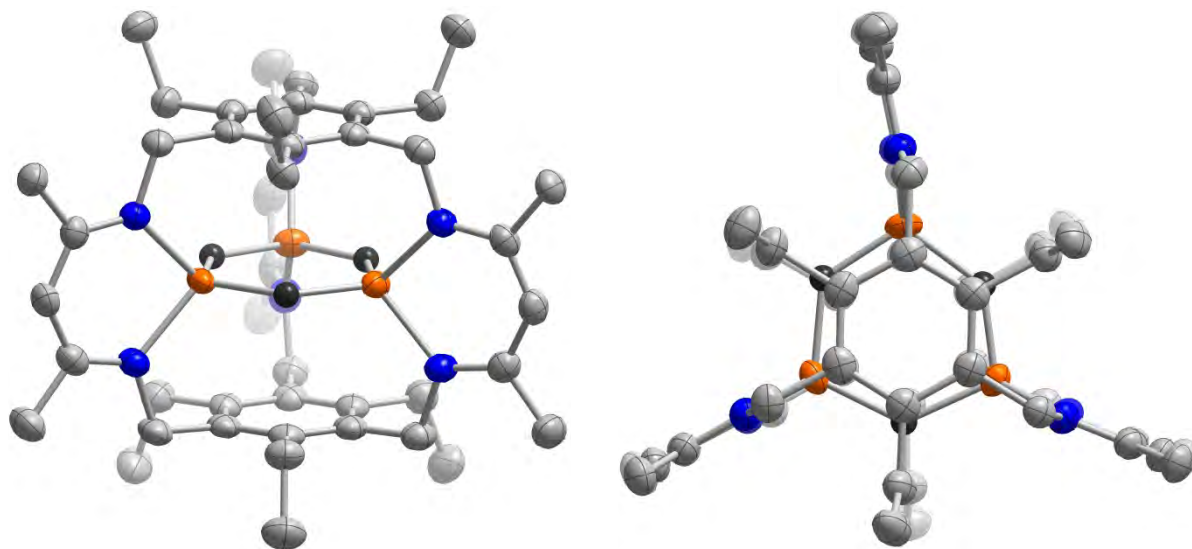
1.78–1.86 Å Fe–N_L

2.039–2.057 Å Fe–H–Fe

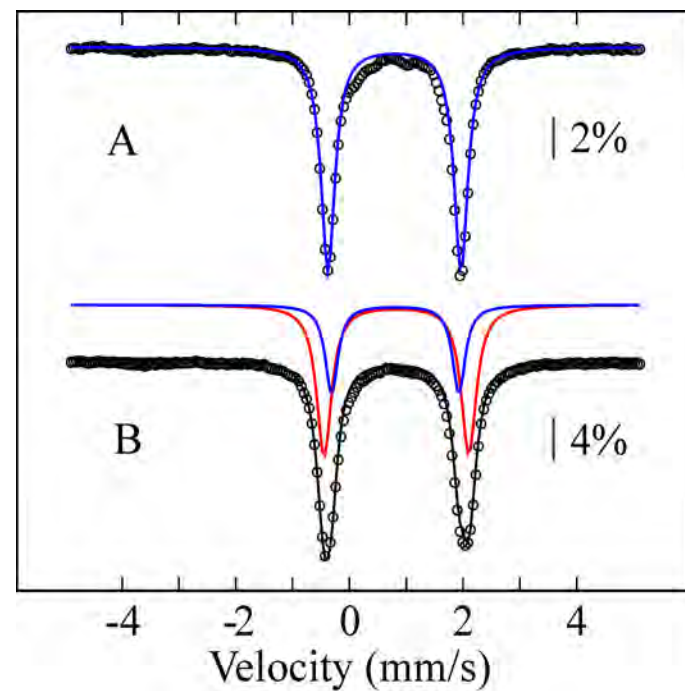
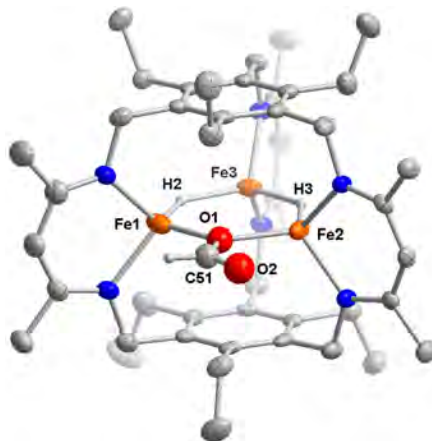
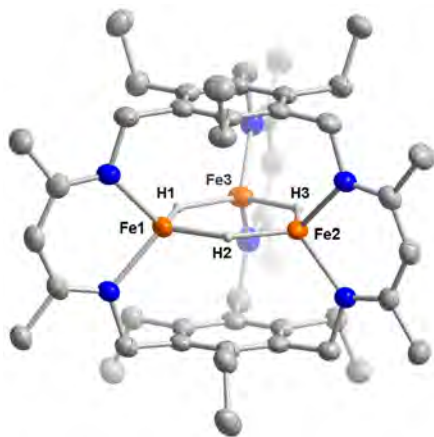
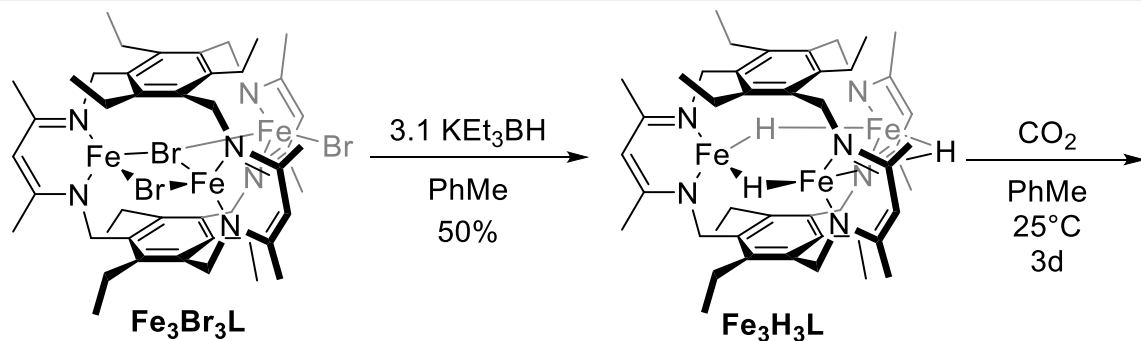
128°–134° H–Fe–H

107°–111° N_L–Fe–N_L

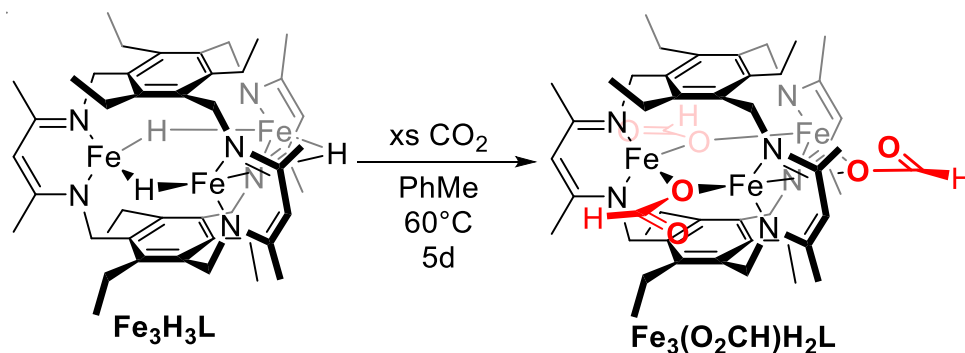
90.2°–91.1°



hydride transfer to CO₂ or other unsaturated bonds?

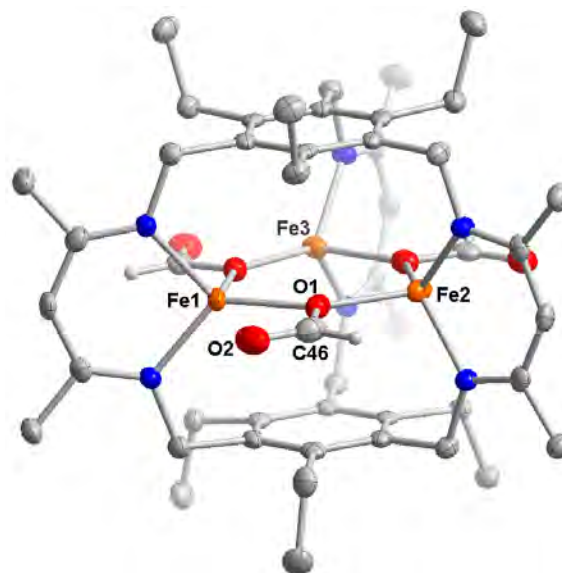


can all hydrides react?



- elevated temperature required to react all three hydrides

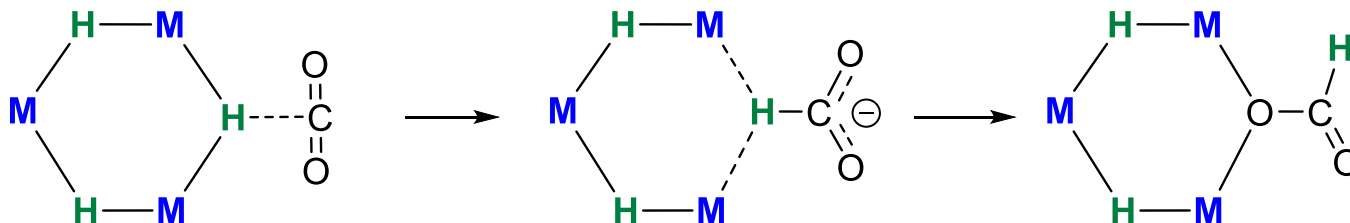
$\text{Fe}-(\mu\text{-O})$
 $2.004\text{--}2.113 \text{ \AA}$ $\text{Fe}-(\text{O}=\text{C})$
 $2.550\text{--}2.709 \text{ \AA}$ $\text{Fe}-\text{N}_\text{L}$
 $1.985\text{--}1.993 \text{ \AA}$ $\text{N}_\text{L}-\text{Fe}-\text{N}_\text{L}$
 $98.6^\circ\text{--}99.6^\circ$ $\text{C}-(\mu_2\text{-O})$
 $1.299\text{--}1.308 \text{ \AA}$ $\text{C}=\text{O}$



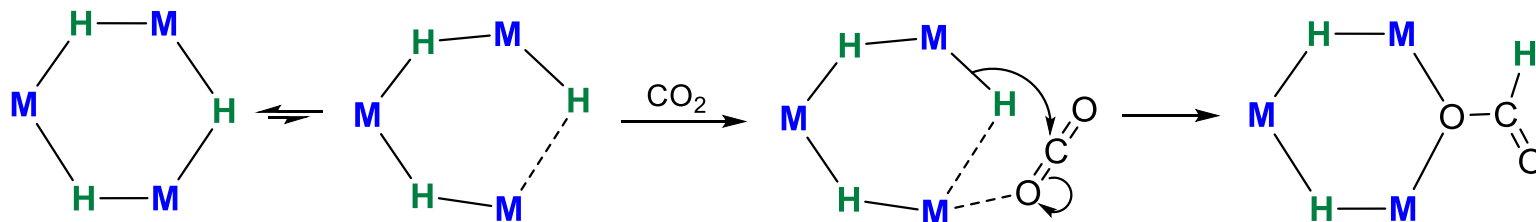
$1.210\text{--}1.227 \text{ \AA}$

why is one hydride more reactive?

direct attack of hydride on CO₂



a transient “terminal” hydride mechanism



- tri(hydride) complexes undergo isomerization to give an asymmetric bridging or terminal hydride
- correlates with poorer reactivity observed for Co^{II} vs. Fe^{II} dimers

summary

macrocycles as ligands

- facile ligand and complex synthesis
- predictive control of cluster assembly

stabilize and access unusual and novel structures

- new FeS cluster types inc. an unsaturated $[3\text{Fe}^{\text{II}}-\text{S}]$

cleave dinitrogen upon reduction

- formation of protonated N-atom bridges
- inclusion of one N-atom per complex

hydride clusters demonstrate high selectivity for CO_2

