

Les molécules à couches ouvertes : des objets chimiques aux riches potentialités

Olivier Kahn* *professeur*

The open-shell molecules : chemical objects rich in potentialities

The goal of this paper is to emphasize that the molecules with an open-shell electronic structure have a specific ability to be involved in complicated processes. Along this line, the concepts of spin density, spin delocalization, and spin polarization are introduced. Then, the mechanism of the interaction between two open-shell molecules is discussed. Finally, two families of compounds involving open-shell molecules are presented, namely the molecular-based magnets, and the spin transition compounds.

Aimant moléculaire, magnétisme moléculaire, matériau, transition de spin
Material, molecular-based magnet, molecular magnetism, spin transition

L'immense majorité des molécules, naturelles ou synthétiques, ont une structure électronique à couches fermées ; elles sont diamagnétiques. Cependant, la nature à travers l'Evolution a choisi une des rares molécules naturelles à couches ouvertes, le dioxygène, pour lui faire jouer un rôle essentiel dans le processus de la vie. Et de fait, l'existence de couches ouvertes confère à une molécule une nervosité électronique qui favorise son implication dans des processus complexes. L'objet de cet article est de préciser ce qu'il y a de spécifique dans les structures électroniques à couches ouvertes, et d'examiner les potentialités de ces objets en termes d'édifices moléculaires susceptibles de présenter des propriétés physiques originales, voire d'être impliqués dans des dispositifs électroniques.

Le spin électronique, susceptibilité magnétique et aimantation

Pour aborder cette étude, nous considérons une collection de molécules portant un spin électronique S . Il peut s'agir par exemple d'une collection de radicaux organiques ; S est alors égal à $1/2$. En absence de champ magnétique, les moments magnétiques moléculaires $\beta g S$ (β = magnéton de Bohr, g = facteur Zeeman) sont orientés dans toutes les directions de l'espace et l'aimantation totale M est nulle. Lorsqu'on applique un champ H , une compétition a lieu entre l'énergie thermique kT (T = température, k = constante de Boltzman) qui tend à orienter de façon statistique les moments moléculaires et H qui tend à les orienter dans la direction du champ (voir *figure 1*). Pour les faibles valeurs de H/kT , M croît linéairement en fonction de H/kT . La pente M/H est appelée la susceptibilité magnétique molaire en champ nul. Lorsque H/kT devient très grand, les moments moléculaires sont tous orientés dans la direction du champ et une aimantation à saturation M_S est obtenue, donnée par :

$$M_S = N\beta g S$$

où N est le nombre d'Avogadro. Souvent M_S est exprimée en unité $N\beta$, c'est à dire en magnétons de Bohr par mole. Lorsque les molécules participant à la collection n'interagissent pas entre elles, M varie en fonction de H/kT selon :

$$M = N\beta g S B(S, H/kT)$$

* Laboratoire des sciences moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 33608 Pessac.
Tél. : 05.56.84.26.81. Fax : 05.56.84.26.49.

où $B(S, H/kT)$ est la fonction de Brillouin qui tend vers l'unité lorsque H/kT devient très grand. Ce qu'il faut bien retenir, c'est que l'aimantation à saturation pour une collection de molécules à couches ouvertes précise le contenu magnétique global de chaque molécule.

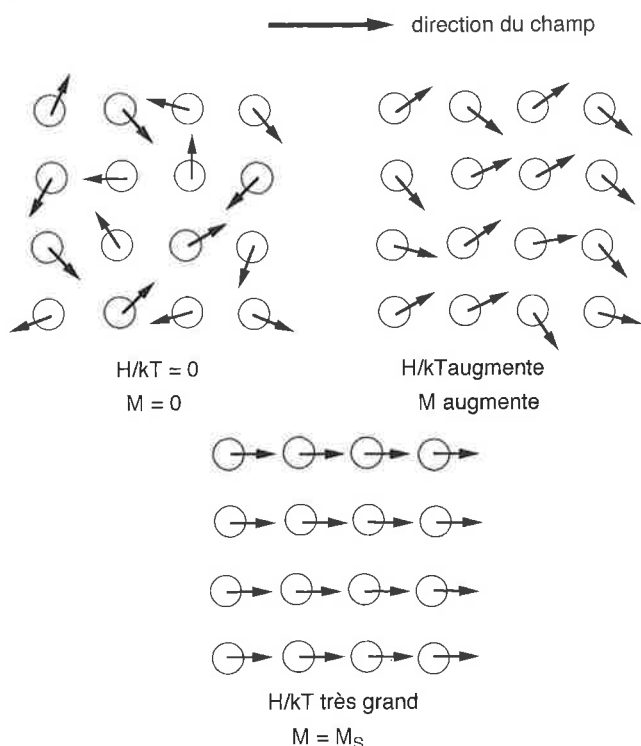


Figure 1 - Action d'un champ magnétique externe sur une collection de molécules paramagnétiques.

Densité de spin ; délocalisation et polarisation de spin. Diffraction de neutrons polarisés

Cherchons à voir maintenant comment ce contenu magnétique est distribué à l'intérieur de la molécule. Pour cela nous définissons la densité de spin en chaque point $\rho(x, y, z)$ telle que :

$$\int_{\text{espace}} \rho(x, y, z) dV = N\beta gS$$

Si on intègre sur tout l'espace la densité de spin, on retrouve l'aimantation à saturation. Le point important, c'est que si $N\beta gS$ est une grandeur essentiellement positive (ou nulle pour une molécule à couches fermées), la densité de spin peut être négative dans certaines zones de l'espace, par opposition à la densité électronique qui est essentiellement positive ou nulle. On peut aussi définir la population de spin p_i sur chaque atome noté i en intégrant la densité de spin sur le volume atomique. La somme des populations de spin atomiques est à nouveau égale à $N\beta gS$. Cette somme est donc positive. Cependant, certaines populations peuvent être négatives.

Les cartes de densité de spin $\rho(x, y, z)$ peuvent être obtenues expérimentalement par diffraction de neutrons polarisés. Nous n'entrons pas ici dans les détails de cette technique qui requiert d'avoir à sa disposition non seulement une source de neutrons mais aussi de très gros monocristaux. Disons simplement que la carte de distribution de spin pour une molécule à couches ouvertes représente sans doute la description la plus riche d'infor-

mation de l'état fondamental de cette molécule. Des exemples de telles cartes sont discutés dans le paragraphe suivant.

Délocalisation et polarisation de spin

Nous voudrions ici comprendre les facteurs régissant la distribution de spin dans une molécule avec un spin S . A cette fin nous considérons le cas du radical allyl CH_2CHCH_2 , et abordons le problème en utilisant le modèle des orbitales moléculaires. A partir des trois orbitales atomiques p_z centrées sur les atomes de carbone, on peut construire les trois orbitales moléculaires représentées sur la figure 2. Deux d'entre elles, ϕ_1 et ϕ_3 , sont symétriques dans la réflexion par rapport au miroir perpendiculaire au plan moléculaire ; ϕ_1 est liant et ϕ_3 est antiliant. La troisième orbitale moléculaire, ϕ_2 , est antisymétrique dans la même opération de symétrie et est non liante. La configuration fondamentale est $|\phi_1\phi_2\phi_3|$. L'électron célibataire est décrit par ϕ_2 qui admet l'atome de carbone central B comme point nodal. Il s'en suit que, à ce niveau d'approximation, l'électron célibataire est délocalisé sur les deux atomes de carbone terminaux A et C, et les populations de spin sont donc, en unité $N\beta$:

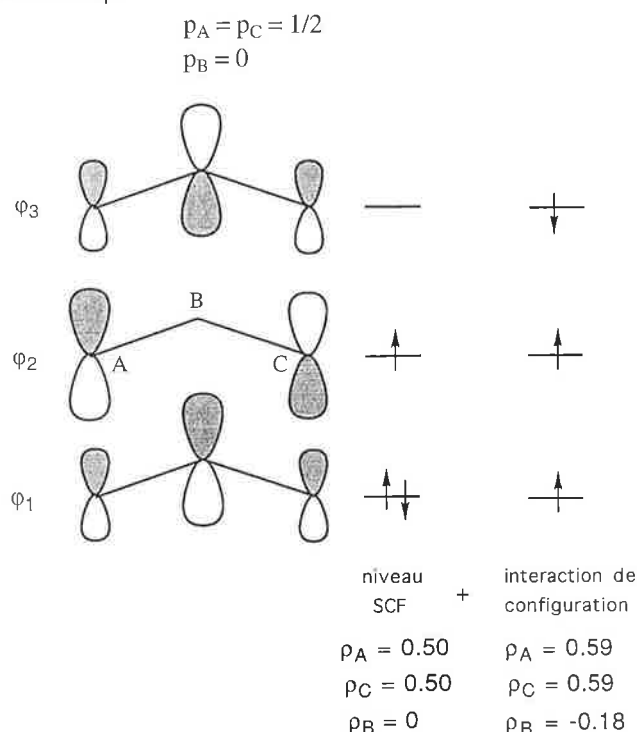


Figure 2 - Orbitales moléculaires et populations de spin pour le radical allyle (d'après réf. 1).

Une telle approche, basée sur le modèle des orbitales moléculaires au niveau SCF (Self Consistent Field) est insatisfaisante. Elle ne rend pas compte de ce que les spectroscopies de résonance magnétique révèlent, à savoir que l'atome de carbone central C porte une densité de spin négative. Pour comprendre pourquoi il en est ainsi, il faut aller au delà du modèle orbitalaire tel qu'il est utilisé pour les molécules diamagnétiques et prendre mieux en compte la corrélation électronique. L'idée de base est qu'il n'est pas correct de dire que les deux électrons, l'un avec le spin α , l'autre avec le spin β , occupant l'orbitale moléculaire ϕ_1

ont la même énergie. En effet, chacun de ces électrons interagit de façon répulsive avec l'électron de spin α sur φ_2 . Il est bien connu que deux électrons de même spin se repoussent moins que deux électrons de spins opposés. Pour prendre en compte cette situation, on dispose de différentes approches théoriques, au-delà du modèle orbitalaire au niveau SCF. Nous ne traiterons pas ici de ces approches et nous bornerons à insister sur l'inadéquation du modèle orbitalaire pour décrire de façon satisfaisante les molécules à couches ouvertes. Ce modèle rend compte de la délocalisation de spin qui conduit à ce que la densité positive est répartie dans différentes zones de l'espace. Par contre, il ne rend pas compte de la polarisation de spin qui conduit à des densités de spin négatives dans certaines zones de l'espace [1]. Dans le cas du radical allyle, les bonnes populations de spin sont :

$$p_A = p_C = 0.59$$

$$p_B = -0.18$$

Nous voudrions donner deux exemples de cartes de densités de spin, l'une correspondant à un radical organique, le phénylnitronyl-nitroxyde, l'autre à un complexe de coordination, l'anion hexacyanochromate. Dans le phénylnitronyl-nitroxyde, l'électron célibataire occupe une orbitale π^* presque également délocalisée sur les deux atomes d'oxygène et les deux atomes d'azote des groupes NO. L'atome de carbone sp_2 situé entre les deux atomes d'azote est un noeud pour cette orbitale π^* de sorte qu'il ne porte aucune densité de spin positive. Tant des mesures de diffraction de neutrons polarisés que des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité montrent que cet atome de carbone porte en fait une certaine densité de spin négative. Par ailleurs, dans le cycle phényl, on observe une alternance de très faibles densités de spin positives et négatives (voir figure 3) [2].

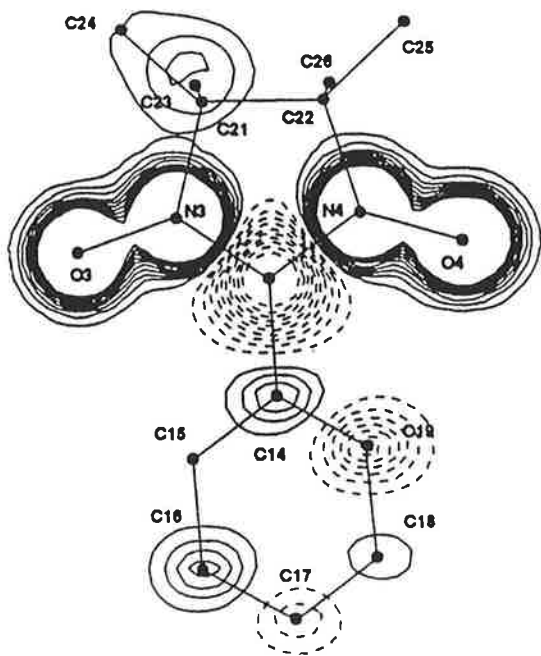


Figure 3 - Carte de densité de spin pour le radical phénylnitronyl-nitroxyde. Les contours de densité positive sont représentés en traits pleins et ceux de densité négative en tirets (d'après réf. 2).

Examinons maintenant le cas de l'anion hexacyanochromate $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. La configuration électronique de ce complexe du Cr^{3+} est $(t_{2g})^3$. Les trois orbitales t_{2g} occupées par

les trois électrons célibataires sont partiellement délocalisées vers les orbitales π^* des groupes cyano. La diffraction de neutrons montre effectivement la densité de spin positive dans ces orbitales π^* des CN^- . Elle montre également de la densité de spin négative dans les orbitales σ des CN^- , résultant d'un phénomène de polarisation de spin (voir figure 4).

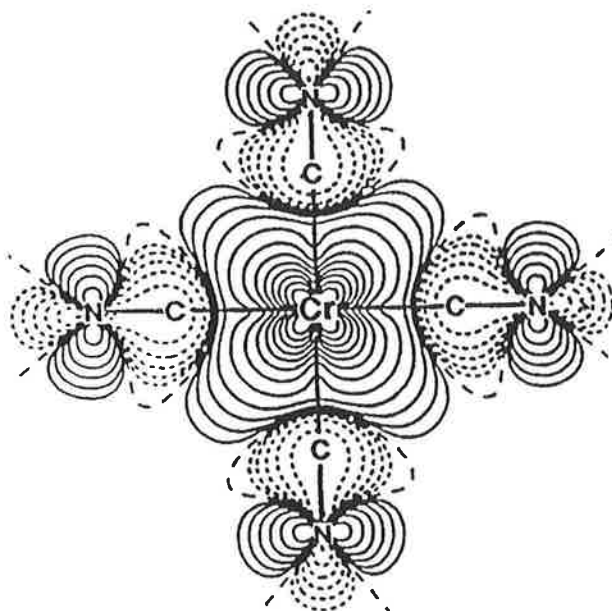


Figure 4 - Carte de densité de spin pour l'anion $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Les conventions pour les traits pleins et les tirets sont les mêmes que pour la figure précédente (d'après réf. 3).

Interaction magnétique entre deux porteurs de spin

Jusqu'ici, implicitement, nous avons fait porter notre attention sur les molécules ne contenant qu'un centre magnétique, soit un monoradical organique, soit un complexe de coordination mononucléaire. Nous nous intéressons maintenant à des molécules du type A-X-B où A et B symbolisent des centres magnétiques et X un pont chimique à couches fermées à travers lequel sont transmis les effets électroniques. Pour des raisons de simplicité, nous supposons que A et B ont chacun un électron célibataire, donc portent chacun un spin local $S_A = S_B = 1/2$. Si le pont X autorise une interaction entre A et B, S_A et S_B ne sont plus de bons nombres quantiques. Le seul bon nombre quantique de spin est le spin total S qui peut prendre les valeurs 0 et 1. Lorsque l'état $S = 0$ est le plus bas en énergie, l'interaction est dite antiferromagnétique. Dans les cas rares où l'état $S = 1$ est le plus bas en énergie, l'interaction est dite ferromagnétique. La nature et l'amplitude de l'interaction sont décrites par la différence d'énergie singulet-triplet $J = E(S = 0) - E(S = 1)$. J est négatif ou positif selon que l'interaction est antiferro- ou ferromagnétique [1].

Nous cherchons à voir les facteurs qui gouvernent J. Pour cela, dans un premier temps, nous négligeons les phénomènes de polarisation de spin. L'électron célibataire provenant de A est décrit par une orbitale φ_A . De même, l'électron célibataire provenant de B est décrit par l'orbitale φ_B . Ces orbitales φ_A et φ_B , appelées orbitales magnétiques, sont d'un type tout à fait

particulier ; elles représentent les orbitales simplement occupées dans l'état fondamental pour chacun des fragments moléculaires construits autour des centres magnétiques A et B. L'interaction entre A et B conduisant à une séparation en énergie singulet-triplet émane du recouvrement entre φ_A et φ_B . On peut ainsi définir une densité de recouvrement en chaque point selon :

$$\rho_{AB}(x,y,z) = \varphi_A(x,y,z) \varphi_B(x,y,z)$$

de sorte que l'intégrale de recouvrement peut s'écrire :

$$S = \int_{\text{espace}} \rho_{AB}(x,y,z) dV$$

Pour qu'il y ait interaction, il faut que $\rho_{AB}(x,y,z)$ soit importante dans certaines régions de l'espace, plus particulièrement dans la zone du pont X. Lorsqu'il en est ainsi, deux situations peuvent se rencontrer. Soit l'intégrale de recouvrement S n'est pas nulle ; cela se produit lorsque φ_A et φ_B ont les mêmes symétries de site. S non nulle favorise l'établissement d'une sorte de liaison chimique faible entre A et B avec appariement des électrons célibataires et stabilisation de l'état $S = 0$, donc interaction antiferromagnétique. Soit φ_A et φ_B n'ont pas la même symétrie ; elles sont dites orthogonales. L'intégrale de recouvrement S est nulle. La règle de Hund, étendue à l'échelle moléculaire, est alors valable, qui dit que lorsque plusieurs électrons occupent des orbitales orthogonales, l'état fondamental est celui de plus haut spin, l'état $S = 1$ dans le cas présent. L'interaction est alors ferromagnétique.

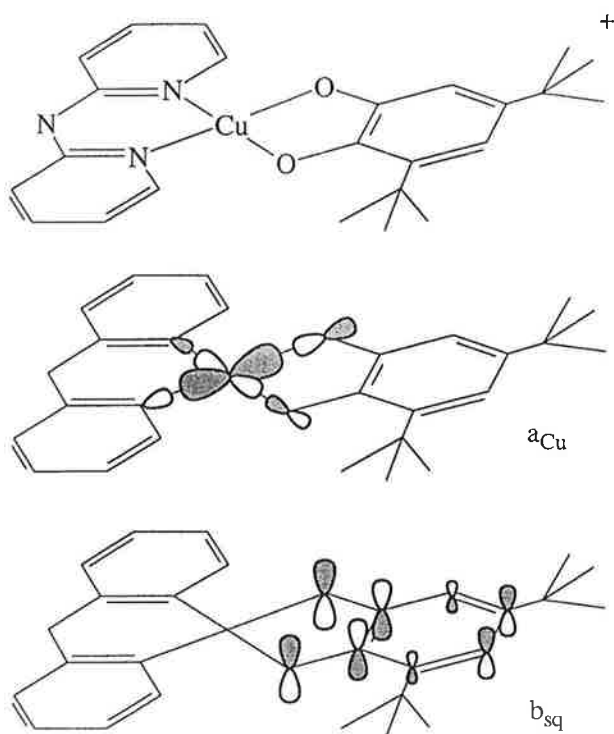


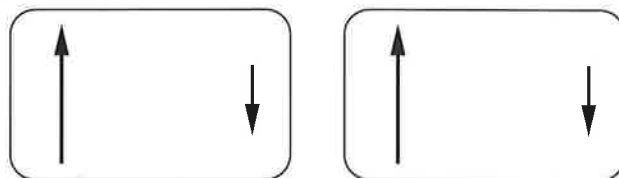
Figure 5 - Orthogonalité des orbitales magnétiques et interaction ferromagnétique dans le composé $[Cu(NHpyr_2)(DTBSQ)]$ avec $NHpyr_2 = di\text{-}2\text{-pyridylamine}$ et $DTBSQ = 3,5\text{-di-tert-butyl-o-semiquinone}$ (d'après réf. 1).

La figure 5 représente un cas typique de forte interaction ferromagnétique. Elle réfère à un cation quasi plan où un ion Cu^{2+} en symétrie carrée plane est lié à un radical *ortho*-semi-quinone. L'électron célibataire provenant du Cu^{2+} occupe une orbitale a_{Cu} de symétrie x^2-y^2 , pointant de l'atome métallique vers les quatre premiers voisins. Cette orbitale est située dans le plan moléculaire ; elle a la symétrie σ . L'électron célibataire

provenant du radical semiquinone occupe une orbitale b_{sq} de symétrie π^* . Elle est antisymétrique par rapport au plan moléculaire. On voit donc que a_{Cu} et b_{sq} à la fois sont orthogonales ($\langle a_{Cu} | b_{sq} \rangle = 0$) et se recouvrent fortement. C'est la situation idéale pour obtenir une importante interaction ferromagnétique, et de fait dans le composé, l'état $S = 1$ est fortement stabilisé par rapport à l'état $S = 0$ [4].

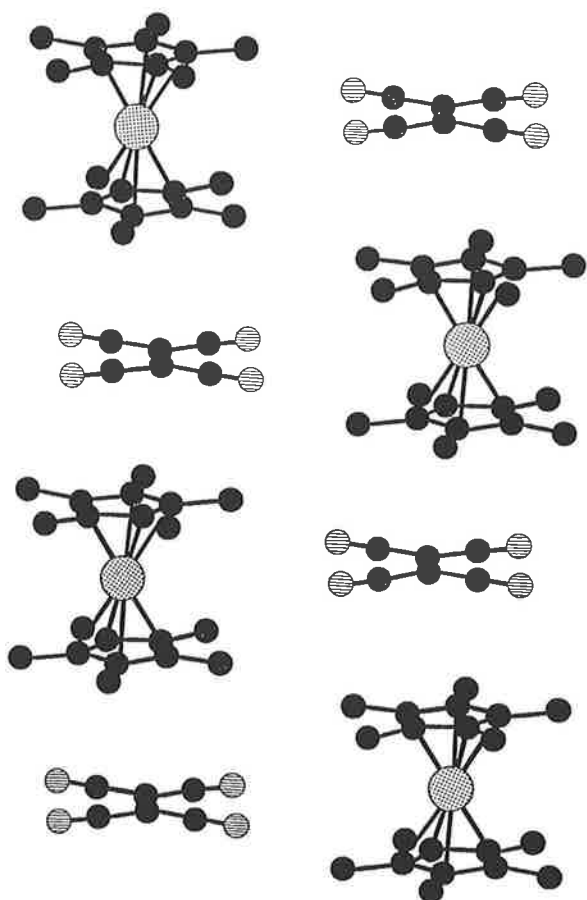
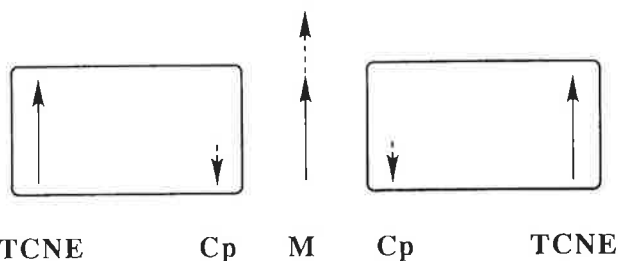
Polarisation de spin et interaction magnétique

Cherchons à voir maintenant ce que la polarisation de spin peut entraîner en termes d'interaction entre centres magnétiques. Parce que cela est plus simple, nous considérerons le cas où l'interaction est intermoléculaire plutôt qu'intramoléculaire. Nous avons vu qu'une entité moléculaire, même si elle ne contient qu'un centre magnétique, peut présenter des zones de forte densité de spin positive et de faible densité de spin négative. Nous avons également vu qu'en général la nature privilégie la situation où à une densité de spin positive est associée une densité de spin négative (the up-down situation). Cela est, entre autre, à la base de la création de la liaison chimique avec appariement des électrons dans une orbitale moléculaire liante. Supposons donc qu'on dispose de telles molécules avec une forte densité de spin positive à une extrémité et une faible densité négative à l'autre extrémité. Si on sait assembler ces molécules de façon telle que la forte densité positive d'une molécule interagisse avec la faible densité négative de la molécule voisine, on peut espérer obtenir une interaction ferromagnétique entre les spins moléculaires, ainsi qu'il est schématisé ci-dessous :



C'est ce mécanisme, suggéré pour la première fois par McConnell [6], qui semble expliquer un remarquable résultat obtenu par Miller en 1986. La réaction du decaméthylferrocène $[FeCp^*_2]$ sur le tétracyanoéthylène TCNE s'accompagne d'un transfert d'un électron de l'entité organométallique vers l'entité organique. Cela conduit à un composé de formule $[FeCp^*_2]^+[TCNE]^-$ présentant une structure de chaînes alternées (voir figure 6). Dans ce composé, les ions $[FeCp^*_2]^+$ et $[TCNE]^-$ portent chacun un spin local 1/2. L'étude des propriétés magnétiques révèle que tous ces spins locaux tendent à s'aligner de façon parallèle ; les interactions sont ferromagnétiques. A 4,8 K, le composé présente une transition vers un ordre ferromagnétique ; il acquiert une aimantation spontanée.

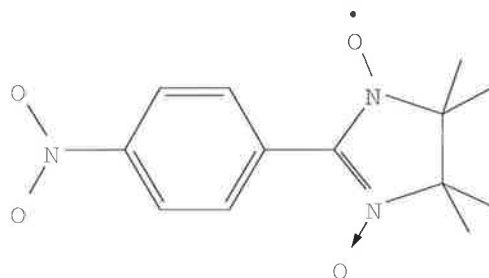
Dans le cation $[FeCp^*_2]^+$, l'électron célibataire est décrit par une orbitale localisée sur l'atome de fer. Il n'y a pas de délocalisation de spin, et les cycles pentaméthylcyclopentadienyl ne portent pas de densité de spin positive. Par contre, par polarisation de spin, ces cycles acquièrent une petite densité négative. C'est cette densité négative qui tend à orienter dans le sens positif la densité de spin sur les anions $[TCNE]^-$, comme il est schématisé sur la figure 7 [7].


 Figure 6 - Structure du composé $[\text{FeCp}^*_2]^+[\text{TCNE}]^-$ (d'après réf. 6).

 Figure 7 - Polarisation de spin et interaction ferromagnétique dans $[\text{FeCp}^*_2]^+[\text{TCNE}]^-$ (d'après réf. 7).

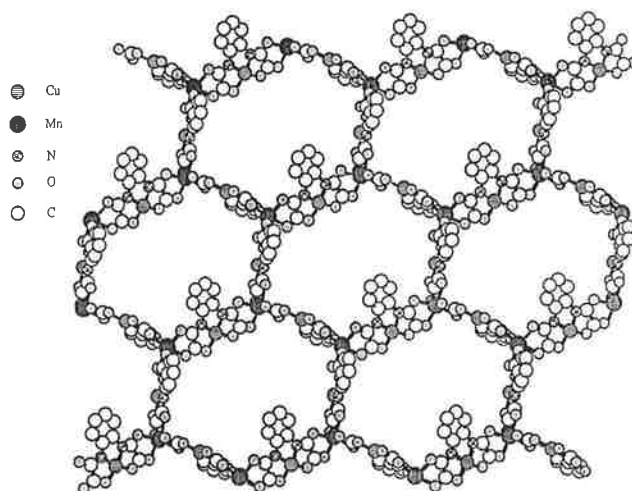
Des aimants moléculaires

Le composé dont on vient de parler, $[\text{FeCp}^*_2]^+[\text{TCNE}]^-$, est un véritable aimant moléculaire, un des tous premiers décrits. C'est aujourd'hui un champ de recherche très actif, en particulier en Europe et au Japon, que celui qui concerne la chimie et la physique de nouveaux édifices moléculaires présentant une aimantation spontanée en deçà d'une certaine température critique. Nous voudrions brièvement résumer les différentes stratégies explorées à ce jour.

Commençons par la stratégie tout organique qui consiste à assembler des radicaux organiques dans un réseau cristallin. Le premier véritable aimant de ce type est une des phases cristallines (la phase β) du *para*-nitrophenyl-nitronyl-nitroxide représenté ci dessous :



Toutes les interactions sont intermoléculaires, donc faibles, et la température critique est très basse, à savoir 0.6 K [8]. Aujourd'hui une dizaine de radicaux organiques montrent une transition ferromagnétique dans l'état solide.


 Figure 8 - Structure des plans anioniques $\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})_3]$ dans les aimants bidimensionnels $\text{cat}^+[\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})_3]]^-$ avec $\text{opba} = \text{ortho-phénylènebis}(\text{oxamate})$ et $\text{cat}^+ = \text{un cation monovalent situé entre les couches}$ (d'après réf. 10).

Nous nous sommes déjà fait l'écho de l'approche organométallique. Plusieurs composés à transfert de charge $[\text{MCp}^*_2]^+[\text{TCNE}]^-$ avec $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe présentent un ordre ferromagnétique avec des températures critiques dans le domaine 3 - 9 K. Un composé étonnant, amorphe, mal caractérisé, très sensible à l'air, de formule $\text{V}(\text{TCNE})_2 \cdot \text{solvant}$ est dans un état magnétiquement ordonné, probablement ferrimagnétique, à la température ordinaire [9].

L'approche inorganique moléculaire a également conduit à plusieurs aimants. Il s'agit généralement de composés bimétaboliques de basse dimensionnalité. L'ordre dans la phase magnétiquement ordonnée est le plus souvent ferrimagnétique. Dans quelques cas, il est ferromagnétique. Les températures critiques sont dans le domaine 4 - 50 K. Une famille de composés de ce type contient des plans bimétaboliques en forme de réseau nid d'abeilles du type de celui représenté sur la figure 8 [10].

Pour obtenir des systèmes ferrimagnétiques, on peut remplacer un des ions magnétiques par un radical organique. Cette approche a également été explorée avec succès, qui a conduit à des composés dont les températures critiques sont également dans le domaine 4 - 50 K. Un composé de ce type, de structure monodimensionnelle, est représenté dans la figure 9 [11].

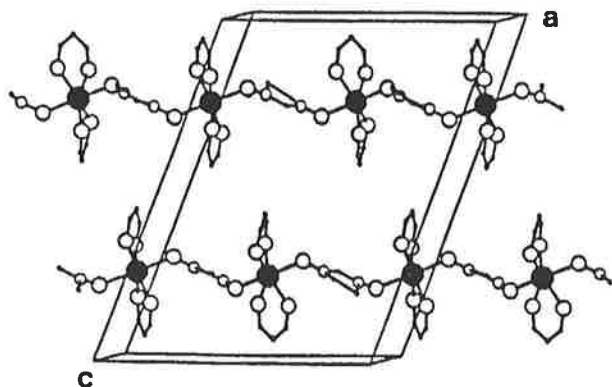


Figure 9 - Structure de la chaîne ferrimagnétique $Mn(hfa)_2(nit)$ avec hfa = hexafluoroacétylacétone et nit = 2-isopropyl-nitronyl-nitroxyde (d'après réf 11).

Signalons enfin une approche qui consiste à fabriquer des réseaux du type pérovskite à partir des précurseurs moléculaires que sont les anions hexacyanométallates. Cela conduit à des phases de la famille des bleus de Prusse. Ces phases peuvent présenter des interactions ferro- ou antiferromagnétiques selon la symétrie des orbitales magnétiques et des ordres ferro- ou ferrimagnétiques. Les températures critiques peuvent dépasser la température ambiante [12].

Transition de spin et bistabilité moléculaire

Un des défis les plus passionnants en chimie moléculaire réside en la synthèse de composés pouvant trouver place dans des dispositifs de traitement de l'information. Nous voudrions souligner dans cette section que certains composés à couches ouvertes manifestent un comportement physique tel qu'ils semblent devoir jouer un rôle privilégié dans l'émergence d'une approche moléculaire au stockage de l'information. Le prérequis pour qu'un édifice moléculaire puisse être impliqué dans un tel processus est que cet édifice présente un comportement bistable. La bistabilité est définie ici comme la propriété pour un édifice moléculaire de présenter deux états électroniques stables (en général l'un est l'état fondamental, l'autre un état métastable) dans un même domaine de perturbation. A chaque état, on peut associer une information binaire. L'exemple le plus spectaculaire de bistabilité moléculaire est probablement offert par le phénomène de transition de spin que nous allons présenter de façon succincte.

Considérons un ion Fe^{2+} de configuration $3d^6$ entouré de six ligands situés aux six sommets d'un octaèdre. La dégénérescence des orbitales $3d$ est levée en un niveau de basse énergie t_{2g} et un niveau de plus haute énergie e_g . Dans le plus grand nombre de cas, la différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g reste suffisamment faible pour que la règle de Hund soit obéie, et que l'état fondamental soit l'état à haut spin (HS) $^5T_{2g}$. Dans quelques cas le champ est fort, et l'état fondamental est l'état à couches fermées bas spin (BS) $^1A_{1g}$. Dans un nombre de cas plus rares encore, le système hésite quant à la nature de son état fondamental. On dit qu'il y a croisement de spin. On observe l'état BS $^1A_{1g}$ à basse température et l'état HS $^5T_{2g}$ à haute température, et on peut donc passer d'un état à l'autre par simple variation de température. Ce croisement entre les états bas spin

et haut spin peut également être obtenu par une variation de température ou par une irradiation lumineuse (voir figure 10). A l'échelle moléculaire, ce comportement est lié à ce que l'état HS est légèrement excité par rapport à l'état BS, mais possède une beaucoup plus grande entropie, de sorte que, lorsque la température est suffisamment élevée, on peut observer l'état d'énergie plus élevée ; ce qui est perdu en énergie quantochimique est compensée, et au delà, par le gain en entropie.

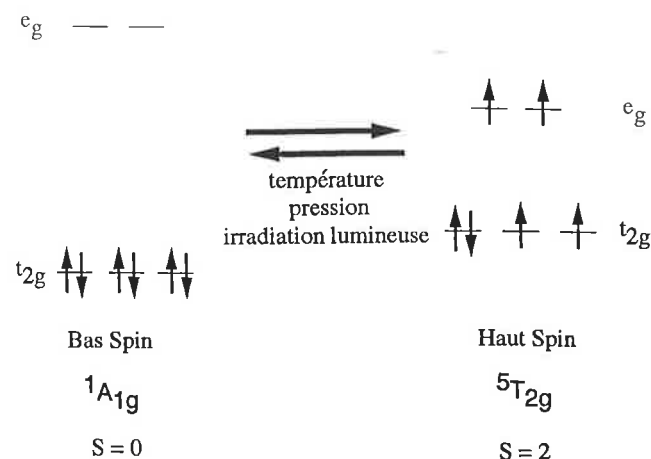


Figure 10 - Configurations électroniques et phénomène de croisement de spin pour un composé octaédrique du Fe^{2+} .

Examinons rapidement trois procédés de traitement de l'information à partir de tels composés à croisement de spin. Le premier procédé est basé sur l'effet LIESST (light induced excited spin state trapping). A basse température, on peut faire passer le système de l'état stable BS vers l'état métastable HS sous l'effet d'une irradiation lumineuse, via un état bas spin fortement excité (voir figure 11). A cette basse température, l'énergie thermique ne permet pas au système de franchir la barrière de potentiel entre les états HS et BS, de sorte que le système reste piégé dans cet état HS. Une autre radiation lumineuse, de plus faible énergie, permet le retour vers l'état BS. On a donc un commutateur optique. Celui-ci, cependant, ne fonctionne que lorsque la température est suffisamment basse pour que le système reste piégé dans l'état métastable HS [13].

Un second procédé, basé également sur un adressage optique, ne présente pas en principe cette limitation en température. L'idée est d'entourer l'ion Fe^{2+} de ligands photoisomérisables, de sorte que par photoisomérisation avec une certaine longueur d'onde on puisse passer d'un composé BS à un composé HS, et par photoisomérisation inverse, avec une autre longueur d'onde, on puisse retourner de l'état HS à l'état BS [14].

Le troisième procédé est basé sur un adressage thermique de composés présentant des transitions BS \leftrightarrow HS très coopératives. La coopérativité, c'est à dire l'interaction entre molécules actives à l'intérieur du réseau cristallin, conduit à un effet d'hystérésis. La transition BS \rightarrow HS dans le mode chauffage se produit à plus haute température que la transition HS \rightarrow BS dans le mode refroidissement. Entre ces deux températures de transition, le système est bistable ; il se présente sous l'état BS ou HS selon son histoire, c'est à dire selon l'information binaire qu'on lui a fournie. Des systèmes présentant de larges hystérésis thermiques autour de la température ordinaire ont été obtenus. Le plus souvent, ces systèmes présentent un ther-

mochromisme associé à la transition de spin. Ils sont violets dans l'état BS et blancs dans l'état HS, de sorte que l'on peut lire directement l'information qui a été stockée [15].

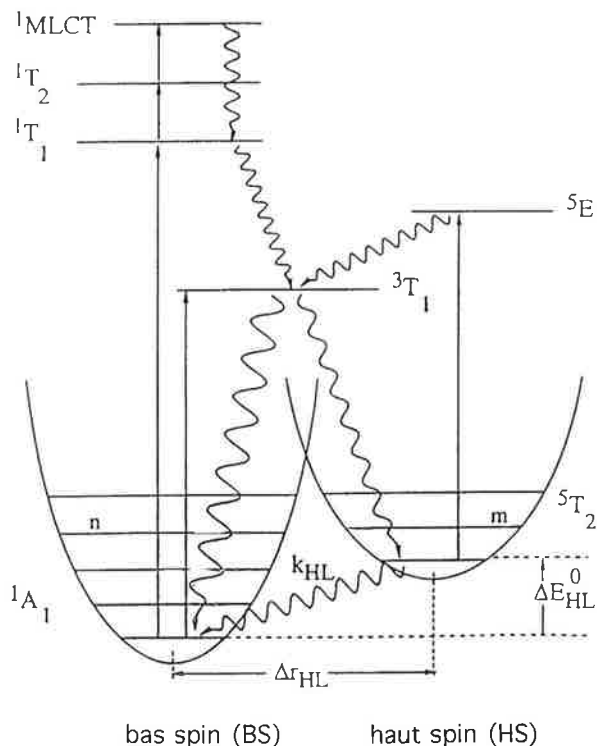


Figure 11 - Courbes de potentiel pour les états BS et HS d'un composé octaédrique du Fe^{2+} présentant un croisement de spin. Les flèches indiquent le mécanisme du LIESST et du LIESST inverse (d'après réf. 13).

En conclusion

Un nouveau champ de recherche, le magnétisme moléculaire, est récemment apparu, qui concerne la chimie et la physique des molécules à couches ouvertes. Ce champ est profondément pluridisciplinaire ; il réunit des chimistes de synthèse appartenant aux différentes communautés, organiciens, inorganiciens et organométalliciens, des physiciens et des théoriciens, et des chercheurs des sciences des matériaux et des sciences de la vie. Plus encore, on peut dire que le magnétisme moléculaire exige de chaque chercheur qu'il ouvre les fenêtres de sa discipline, et à tout le moins acquiert des connaissances de base issues d'autres disciplines. Cette pluridisciplinarité n'est pas l'aspect le moins attachant du domaine.

La chimie de coordination occupe évidemment une place de choix. Elle fournit les édifices moléculaires paramagnétiques les plus stables et les plus variés. Elle permet d'obtenir des systèmes polymétalliques au sein desquels les interactions entre centres métalliques peuvent être contrôlées en signe et en amplitude. Elle peut conduire à des structures polymériques présentant un ordre magnétique. Enfin, le phénomène de transition de spin n'a pas d'équivalent à ce jour dans le monde purement organique.

Aujourd'hui, les deux principaux axes de recherche en magnétisme moléculaire concernent les aimants moléculaires d'une part, les systèmes bistables d'autre part. De ces deux axes, nous nous sommes fait l'écho. Demain, d'autres défis peuvent apparaître. Nous pensons en particulier que la magnifique flexibilité de la synthèse en chimie moléculaire doit permettre la création d'objets présentant plusieurs propriétés physiques, et cela de façon synergique. D'ores et déjà, des études sont menées concernant la synergie entre propriétés magnétiques et optiques (et photophysiques), ou propriétés magnétiques et électriques.

En conclusion ultime, et de façon plus subjective, nous dirons que notre intense intérêt pour les molécules à couches ouvertes réside en ce que ce domaine de recherche combine la beauté de la construction moléculaire, l'attrance esthétique de la chimie supramoléculaire, et l'excitation d'une nouvelle physique [16].

Références

- [1] Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [2] Zheludev A., Barone V., Bonnet M., Delley B., Grand A., Ressouche E., Rey P., Subra R., Schweizer J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 2019.
- [3] Figgis B. N., Kucharski E. S., Vrtis M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 101.
- [4] Kahn O., Prins R., Reedijk J., Thompson J. S., *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, p. 3557.
- [5] McConnell H. M., *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, p. 1910.
- [6] Miller J. S., Calabrese J. C., Rommelmann H., Chittipeddi S. R., Zhang J. H., Reiff W. M., Epstein A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, p. 769.
- [7] Kollmar C., Kahn O., *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, p. 259.
- [8] Nakazawa Y., Tamura M., Shirakawa N., Shiomi D., Kinoshita M., Ishikawa M., *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, p. 8906.
- [9] Manriquez J. M., Yee G. T., McLean R. S., Epstein A. J., Miller J. S., *Science*, **1991**, *252*, p. 1415.
- [10] Stumpf H. O., Ouahab L., Pei Y., Grandjean D., Kahn O., *Science*, **1993**, *261*, p. 447.
- [11] Caneschi A., Gatteschi D., Renard J. P., Rey P., Sessoli R., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, p. 3314.
- [12] Ferlay S., Mallah T., Ouahès R., Veillet P., Verdaguer M., *Nature*, **1995**, *378*, p. 701.
- [13] Gütlisch P., Hauser A., Spiering H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, p. 2024.
- [14] Roux C., Zarembovitch J., Gallois B., Granier T., Claude R., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 2273.
- [15] Kahn O., Coddjovi E., *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **1996**, *354*, p. 359.
- [16] Kahn O. Ed., *Magnetism : A Supramolecular Function*, Kluwer, Dordrecht, **1996**.