

Olivier Kahn, ciseleur de molécules magnétiques

Corine Mathonière*, maître de conférences

Avant toute chose, j'aimerais évoquer les activités universitaires d'Olivier Kahn. Olivier était un pédagogue exceptionnel. Aujourd'hui, je représente les nombreux étudiants qu'Olivier avait convaincu de la beauté de la chimie inorganique moléculaire. Beaucoup ont poursuivi une carrière académique dans les différentes universités ou laboratoires français, et même étrangers. Tous ont aujourd'hui un souvenir ému de ses cours à l'université d'Orsay et de Bordeaux. Grâce à un langage souvent imagé, il rendait simples les théories de la chimie quantique et de la symétrie, si utiles pour décrire ces objets qu'il aimait tant : les molécules à couche ouverte. Conférencier reconnu, Olivier aimait transmettre son savoir oralement mais aussi par les écrits. Au cours de sa trop brève carrière, il a publié plus de 300 articles et revues scientifiques, ainsi que des livres destinés à une plus large audience. En 1993 paraît *Molecular Magnetism* [1], livre où il définit et illustre ce nouveau champ disciplinaire de la chimie moléculaire. Le grand succès que connaît ce livre a influencé de nombreux chercheurs dans le monde. D'autres ouvrages plus anciens et destinés aux étudiants témoignent également de ses talents de pédagogue. Je citerais en particulier *Structure*

électronique des éléments de transition paru en 1976, qui montre avec justesse ce que pouvait être un de ses cours [2].

Ses cours et ses conférences révélaient sa passion pour la science et suscitaient l'enthousiasme. Souvent, ses étudiants désiraient faire un stage dans son groupe de recherche. Au laboratoire, son optimisme et son énergie créaient une ambiance conviviale à Orsay, puis à Bordeaux. Il proposait à tous des sujets ambitieux, et malgré de nombreuses tâches administratives et de nombreux voyages, il savait rester à la disposition de chacun, sans faire de différence entre étudiant et chercheur. Lorsqu'une idée ne conduisait pas au résultat escompté, il en proposait d'autres pour finalement toujours obtenir un joli résultat.

Son domaine de recherche : le magnétisme moléculaire

Depuis 1975, date de la création du Laboratoire de chimie inorganique à Orsay, il a largement contribué à la naissance du magnétisme moléculaire. Sa démarche consistait à traiter un même problème d'un double point de vue : théorique et expérimental. Il parlait souvent de l'interdisciplinarité dans ce domaine de recherche, où se retrouvent chimistes, physiciens et théoriciens. Ses travaux ont porté à la fois sur la chimie et la théorie. De 1975 à 1985, il a jeté les bases d'une ingénierie moléculaire en traduisant de manière simple des concepts existant déjà en physique. Puis les molécules ont ensuite été synthétisées par des collègues d'Orsay et ont validé la justesse du modèle proposé par Olivier Kahn. Au milieu des années 1980, le design de molécules à propriétés magnétiques prévisibles est désormais possible [3]. Au cours des années 1990, des cartes de densité de spin obtenues par diffraction des neutrons polarisés ont permis de confirmer expérimentalement des éléments jusque là proposés [4]. Sur la *figure 1* est représentée la carte de densité de spin pour une chaîne bimétallique contenant les ions Mn^{2+} et Cu^{2+} liés par un ligand organique, soumise à un champ magnétique. Des zones de densité positive (en trait plein) autour de l'ion Mn, et négative

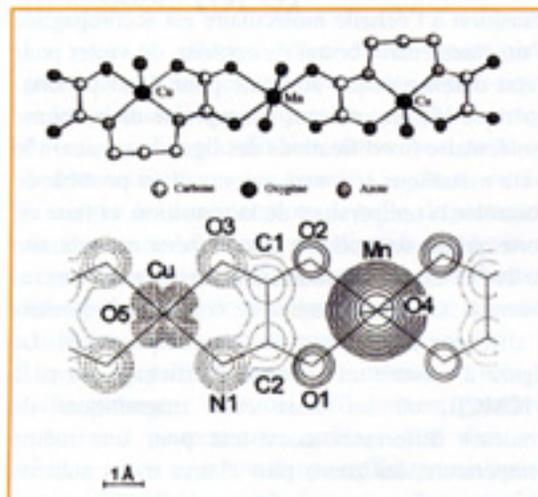
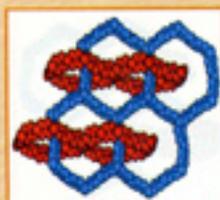


Figure 1 - Structure et carte de densité de spin pour un composé moléculaire à base d'ions Mn^{2+} et Cu^{2+} déduite d'expériences de diffraction de neutrons polarisés.

* Université de Bordeaux I, ICMCB-CNRS UPR 9048, 87, avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.
Tél. : 05 56 84 26 82. E-mail : mathon@icmcb.u-bordeaux.fr



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

(en trait hachuré) autour de l'ion Cu, apparaissent en alternance tout au long de la chaîne. L'interaction anti-ferromagnétique entre les deux métaux, résultant de l'alignement antiparallèle des moments magnétiques de chaque ion métallique, est directement mise en évidence. De plus une telle carte fournit des informations sur la délocalisation de la densité de spin portée par le ligand organique, ici le pont oxamato. L'exemple de la *figure 1* montre que la délocalisation est plus importante du côté de l'ion Cu que du côté de l'ion Mn, reflétant le caractère plus covalent des liaisons Cu-N(O) que Mn-O.

Olivier Kahn a toujours eu une intuition remarquable pour choisir les bons systèmes chimiques, puis les modifier et obtenir la propriété désirée. C'est en cela qu'il pouvait être défini comme ciseleur de molécules magnétiques. Son activité dans la synthèse de nouveaux matériaux moléculaires a été intense à Orsay, comme à Bordeaux. Il cherchait à donner à ces matériaux un statut différent de celui de curiosités de laboratoire en leur conférant un effet mémoire. Il y est parvenu en optimisant des familles de composés à transition de spin et d'aimants moléculaires. Enfin, une des spécificités des matériaux moléculaires réside en la grande flexibilité de leur synthèse. Il est possible de construire des molécules où se conjuguent deux types de propriétés électroniques, et cela de façon synergique, les deux propriétés s'influencent mutuellement. Olivier Kahn était impliqué dans la recherche de matériaux présentant une telle synergie, entre propriétés magnétiques et optiques. La suite de cet article est consacrée à quelques exemples de molécules à effet mémoire et de systèmes photomagnétiques synthétisés dans les groupes d'Orsay et Bordeaux.

Bistabilité moléculaire et effet mémoire

La bistabilité à l'échelle moléculaire se traduit par la possibilité pour une molécule d'être dans deux états électroniques distincts dans un certain domaine de perturbation, la perturbation pouvant être la température, la pression, la lumière. Le passage d'un état à l'autre se manifeste par une réponse avec un effet d'hystérèse, c'est-à-dire que la réponse est

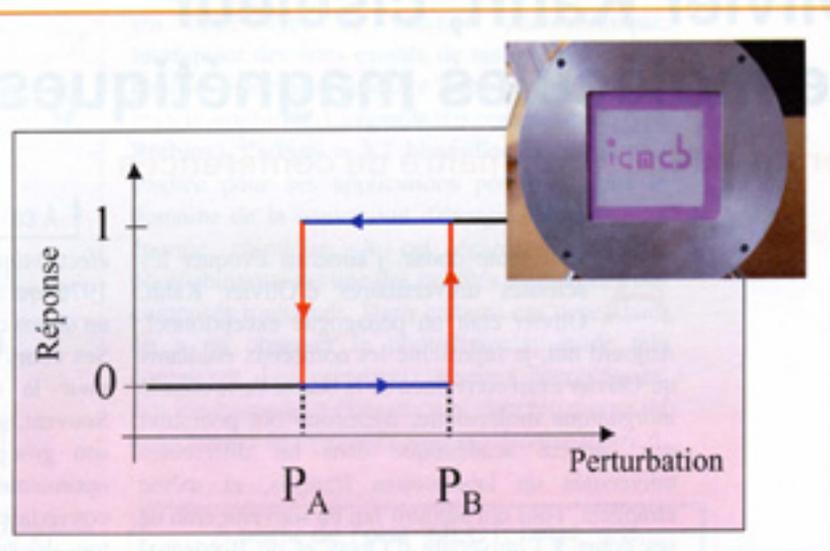


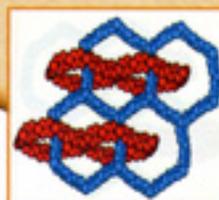
Figure 2 - Courbe réponse = f(perturbation) pour un système bistable. En encadré : dispositif d'affichage réalisé à l'ICMCB avec un composé à transition de spin.

différente selon que la perturbation varie dans un sens croissant ou décroissant (*figure 2*). Une large hystérèse peut être obtenue pour les systèmes très coopératifs, c'est-à-dire une large plage de valeurs de perturbations dans lesquels les deux états sont accessibles. Certains composés de l'ion Fe^{2+} entouré de molécules conjuguées contenant des atomes d'azote présentent ce phénomène de transition entre un état paramagnétique ($S = 2$) et un état diamagnétique ($S = 0$). Dans ce cas, la réponse correspond à la mesure du moment magnétique du composé en fonction de la température. Olivier a exploité ce phénomène déjà connu en chimie, et a obtenu une série de composés pour lesquels cette transition à l'échelle moléculaire est accompagnée d'un changement brutal de couleur, du violet pour l'état diamagnétique au blanc pour l'état paramagnétique [5]. En utilisant la souplesse de la chimie moléculaire (modifications des ligands entourant le cœur métallique et contre-anions), il est possible de contrôler la température de la transition, et faire en sorte qu'elle se produise à la température ordinaire de 20 °C. En collaboration avec des laboratoires industriels, Olivier a imaginé de véritables dispositifs d'affichage incorporant de tels composés [5]. La *figure 2* montre un exemple d'affichage conçu à l'ICMCB, où les deux états magnétiques de couleurs différentes coexistent pour une même température, les zones plus claires ayant subi un traitement thermique au-dessus de 20 °C et ayant transité dans l'état haut spin de couleur blanche.

Olivier Kahn fut à l'origine d'un des tous premiers aimants moléculaires [6], matériaux qui présentent une aimantation spontanée en deçà d'une certaine température, la température de Curie. Il a contribué

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



à la préparation de matériaux avec des températures de Curie de plus en plus élevées. En 1986, ces températures n'excédaient pas 10 K. En 1999, la température de l'azote liquide est atteinte pour des matériaux formant un réseau covalent tridimensionnel à base d'ions Mn^{2+} et Mo^{3+} . Parallèlement, d'autres groupes ont démontré que certains matériaux moléculaires se comportaient comme de véritables aimants à température ambiante [7]. Ces matériaux sont caractérisés par leur aimantation, c'est-à-dire la propriété qui mesure l'orientation des moments magnétiques de chaque molécule par rapport au champ magnétique externe appliqué. Si on annule le champ magnétique externe, certains matériaux conservent leur aimantation et il faut appliquer un champ magnétique en sens inverse pour annuler cette aimantation. Ceci confère là encore un effet mémoire au matériau, la courbe représentant la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique externe fait apparaître une boucle d'hystérèse. Cette propriété est connue depuis longtemps pour les matériaux magnétiques conventionnels. Récemment, elle a été obtenue pour des matériaux moléculaires, alors que ceux-ci possèdent une densité magnétique bien inférieure [8, 9].

Des aimants moléculaires façonnés comme les anneaux d'un collier

L'originalité des matériaux moléculaires comparés aux autres matériaux magnétiques tient, bien sûr, dans leurs méthodes de préparation issues de la chimie moléculaire organique, inorganique et organométallique. Les synthèses sont souvent réalisées à température ordinaire et en solution. Cette chimie conduit parfois à des objets d'une rare beauté. Olivier Kahn et deux de ses collaborateurs sont parvenus à synthétiser un aimant moléculaire résultant de l'interpénétration de deux réseaux formés de nids d'abeilles perpendiculaires, contenant des ions Cu^{2+} , Mn^{2+} et des ligands organiques [10]. Ce système magnifique dont l'architecture est représentée sur la *figure 3* a fait la couverture de la revue américaine *Science* en 1993. C'est une des plus belles molécules d'Olivier Kahn, dont il aimait dire qu'au-delà de sa beauté esthétique, ses propriétés physiques originales lui donnaient une citoyenneté.

Plus récemment, nous avons obtenu, à l'aide de la flexibilité de la chimie moléculaire, des composés similaires avec des comportements magnétiques différents et prédictibles : aimants doux, aimants durs, aimants à température de compensation [11]. Ceci illustre les potentialités de la chimie moléculaire, où de faibles modifications chimiques bouleversent les propriétés physiques, et ce de manière contrôlée.

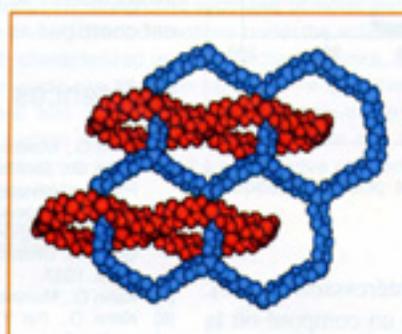
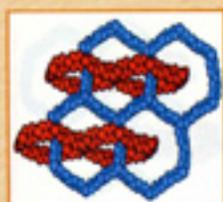


Figure 3 - Structure simplifiée d'un aimant moléculaire à réseaux entrelacés à base d'ions Mn^{2+} et Cu^{2+} .

Synergie entre optique et magnétisme

Nous ne sommes qu'au début des aventures de ces matériaux moléculaires. Ils devraient permettre le stockage de l'information au niveau moléculaire sans phénomène de fatigabilité. Ils ouvrent de nouvelles perspectives pour l'électronique moléculaire et

la miniaturisation des composants électroniques. Olivier Kahn a illustré la faisabilité de ces projets, même si le chemin vers l'application dans notre vie quotidienne est encore long. De par leur nature moléculaire, ces matériaux possèdent une faible absorption optique dans le domaine visible. La modulation des propriétés magnétiques d'un composé sous l'effet d'une irradiation lumineuse à une longueur d'onde donnée est un axe de recherche d'actualité. L'objectif est d'inscrire puis d'effacer une information magnétique par traitement optique. Ceci est réalisé depuis quelques années pour les composés à transition de spin contenant l'ion Fe^{2+} où le système d'un état diamagnétique bascule dans un état paramagnétique sous effet d'une irradiation lumineuse [12]. La *figure 4* représente la variation des propriétés magnétiques (sous la forme du produit $\chi_M T$, χ_M étant la susceptibilité magnétique molaire et T la température) pour un composé synthétisé au laboratoire en fonction de la température [13]. Le composé est d'abord refroidi, subit une transition thermo-induite aux alentours de 170 K, correspondant au passage de l'état haut spin (avec $\chi_M T = 3 \text{ uem mol}^{-1} \text{ K}$) à l'état bas spin (avec $\chi_M T = 0 \text{ uem mol}^{-1} \text{ K}$). Il est ensuite irradié à 10 K pendant quelques secondes, passe de nouveau dans l'état haut spin : c'est la transition photo-induite. L'échantillon est à nouveau réchauffé dans l'obscurité, l'information photo-inscrite est effacée à 78 K [14]. D'autres composés de la famille des aimants moléculaires présentent également des



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

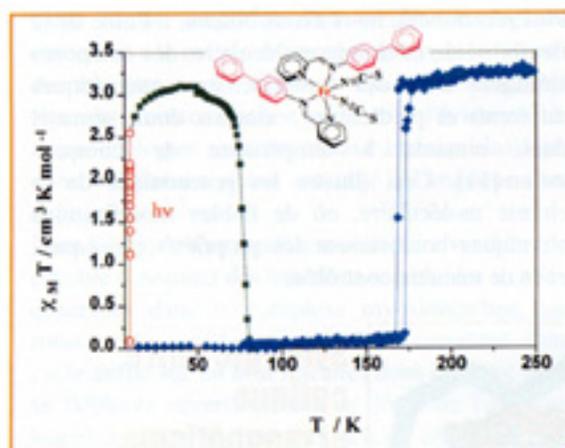


Figure 4 - Propriétés magnétiques et photomagnétiques d'un composé à transition de spin.

effets photomagnétiques intéressants [15]. Récemment, nous avons obtenu un composé où la lumière le fait passer d'un état paramagnétique à un état ferromagnétique. Ces résultats montrent qu'un interrupteur photomagnétique est envisageable à partir de ces édifices.

Conclusion

Ainsi, Olivier nous a montré le chemin, en nous donnant les outils matériels et intellectuels pour mener à bien ces travaux. L'héritage scientifique et culturel qu'il nous a laissé est pour nous, ses anciens élèves, une source d'inspiration et de création inestimable. Nous avons le devoir de poursuivre certaines voies qu'il n'a pas eu le temps de mener à terme : citons par exemple la chimie et la physique des composés contenant des éléments de transition

4d-5d et 4f-5f encore peu explorées [16, 17], mais aussi l'élaboration de nouveaux composés photomagnétiques où seront mieux contrôlés les processus de relaxation.

Remerciements

Je tiens à remercier tous mes collègues et ceux qui ont séjourné dans le groupe des Sciences Moléculaires au sein de l'ICMCB depuis 1995, qui ont contribué au développement de ces recherches.

Références

- [1] Kahn O., *Molecular magnetism*, Wiley VCH, New York, 1993.
- [2] Kahn O., *Structure électronique des éléments de transition*, Presses Universitaires de France, Paris, 1976.
- [3] Kahn O., *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 24, p. 834.
- [4] Kahn O., Mathonière C., Srinivasan B., Gillon B., Baron V., Grand A., Ohström L., Ramasesha S., *New J. Chem.*, 1997, 21, p. 1037.
- [5] Kahn O., Martinez C.J., *Science*, 1998, 279, p. 44.
- [6] Kahn O., Pei Y., Verdaguer M., Renard J.-P., Stetten J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, p. 782.
- [7] Ferlay S., Mallah T., Ouahès R., Veillet P., Verdaguer M., *Nature*, 1995, 378, p. 701.
- [8] Kurmoo M., Kepert C., *New J. Chem.*, 1998, p. 1515.
- [9] Vaz M.G.F., Pinheiro L.M.M., Stumpf H., Alcantara A.F.C., Golhen S., Ouahab L., Cador O., Mathonière C., Kahn O., *Chem. Eur. J.*, 1999, 5, p. 1486.
- [10] Stumpf H.O., Ouahab L., Pei Y., Grandjean D., Kahn O., *Science*, 1993, 261, p. 447.
- [11] Cador O., Vaz M.G.F., Stumpf H., Mathonière C., Kahn O., *Syn. Met.*, 2001, sous presse.
- [12] Decurtins S., Gütlich P., Köhler C.P., Spiering H., Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 105, p. 1.
- [13] Létard J.-F., Guionneau P., Rabardel L., Howard J.A.K., Goetsch A.E., Chasseau D., Kahn O., *Inorg. Chem.*, 1998, 37, p. 4432.
- [14] Létard J.-F., Capes L., Chastanet G., Moliner N., Létard S., Real J.-A., Kahn O., *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 313, p. 115.
- [15] Sato O., Iyoda T., Fujishima K., Hashimoto K., *Science*, 1996, 272, p. 704.
- [16] Larionova J., Mombelli B., Sanchiz J., Kahn O., *Inorg. Chem.*, 1998, 37, p. 679.
- [17] Mörtl K., Sutter J.-P., Golhen S., Ouahab L., Kahn O., *Inorg. Chem.*, 2000, 39, p. 1626.