



Magnétisme moléculaire

Michel Verdaguer*, professeur

Summary Molecular magnetism

The paper is a tribute to Olivier Kahn who was the man of the transition between magnetochemistry (magnetic measurements of chemical systems) and molecular magnetism (scientific domain which designs, synthesizes, characterizes both experimentally and theoretically, molecular systems with new but predictable magnetic properties). Following the model proposed by O. Kahn and his book « *Molecular magnetism* », the steps are illustrated by various realizations of O. Kahn and his coworkers, including the author: spin cross over and display devices, control of ferro- or antiferromagnetic coupling in binuclear complexes, ferrimagnetism, molecule-based magnets including room temperature magnets.

Mots-clés

Magnétisme moléculaire, transition de spin, ferromagnétisme, ferrimagnétisme, bleus de Prusse magnétiques.

Key-words

Molecular magnetism, spin cross over, ferromagnetism, ferrimagnetism, magnetic Prussian blues.

Il est difficile d'évoquer en un temps aussi bref l'œuvre scientifique d'Olivier Kahn. J'ai préféré choisir quelques exemples qui m'ont paru caractéristiques et particulièrement significatifs de son travail, de sa méthode et de sa créativité. Je montrerai également, sur un exemple pris dans mon propre travail, en quoi les modèles et la démarche qu'il a proposés sont à l'origine de bien des travaux en magnétisme moléculaire.

Olivier a mis beaucoup de lui-même dans son livre « *Molecular magnetism* », paru en 1993 [1]. Dans sa préface en particulier, il a clairement défini ce qui l'attirait dans ce domaine scientifique qu'il a si fortement marqué et contribué à créer.

« I have worked in the field of molecular magnetism for almost two decades and I have been more and more fascinated by the beauty of this area and by the diversity it presents... Molecular magnetism is essentially multidisciplinary. First it involves synthetic chemistry; one of its challenge is to design molecular systems that exhibit predictable magnetic properties. [...] Second it uses ideas from theoretical chemistry. To design compounds with expected magnetic behaviour, it is necessary to use strategies that derive from an understanding of the underlying mechanisms of the phenomenon. [...] Molecular magnetism also allows us to stress the limits of theoretical models used in other fields. [...] Last, molecular magnetism plays an important role in the emerging field of molecular electronics, i.e. the use of molecular systems in electronic circuits and devices ».

Pour ce qui concerne la beauté, on trouvera des exemples dans une récente livraison d'« *Accounts for chemical research* » où sont décrits des édifices moléculaires et supramoléculaires esthétiquement remarquables [1-3].

Pour ce qui est de l'usage de la chimie quantique et de la théorie de la symétrie en magnétisme moléculaire, j'ai retenu deux sujets: (i) le champ des ligands dans les systèmes à transition de spin; (ii) le modèle d'interaction d'échange dans

les composés polynucléaires d'éléments de transition.

Olivier Kahn était un scientifique enthousiaste et un remarquable directeur de recherche. Il a convaincu des générations d'étudiants, doctorants, stagiaires post-doctoraux et ses collègues qu'il était possible de travailler de manière rationnelle plutôt que de se reposer sur le hasard (« serendipity »); qu'il était possible de concevoir des systèmes moléculaires de manière à ce qu'ils présentent telle ou telle propriété magnétique (transition de spin, ferromagnétisme ou antiferromagnétisme), en choisissant avec soin la structure électronique des ions métalliques, la nature des ligands pontants et la symétrie d'ensemble du complexe.

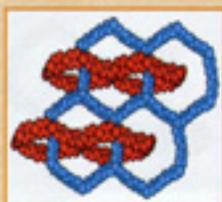
Le travail du chimiste est au centre du processus: « *Le chimiste crée son propre objet...* » disait Berthelot. Mais dans son activité multidisciplinaire, il est entouré de nombreux scientifiques, du théoricien à l'ingénieur, voisinant également avec des biologistes, des physiciens et des électroniciens, fussent-ils parfois « moléculaires ».

Les étapes suivies au cours d'une telle recherche sont schématisées sur la figure 1: partir de l'idée pour obtenir telle propriété, synthétiser et caractériser structures et propriétés magnétiques, proposer une explication phénoménologique et, enfin, aller aux fondements théoriques pour repartir vers de nouvelles idées, nourries par l'expérience. Il s'agit d'une démarche somme toute triviale mais qui, appliquée de manière systématique avec enthousiasme, permet de convaincre que « ça marche » et qu'il est gratifiant de construire le solide aux propriétés magnétiques attendues et de le transformer un jour en dispositif utile...

La molécule, élément de construction du solide

Au centre des objets sur lesquels repose la démarche scientifique est la molécule, la molécule considérée comme un élément de construction du

* Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, Unité associée au CNRS 7071, case 42, bât. F74, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél.: 01 44 27 30 59. Fax: 01 44 27 38 41. E-mail: miv@ccr.jussieu.fr



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

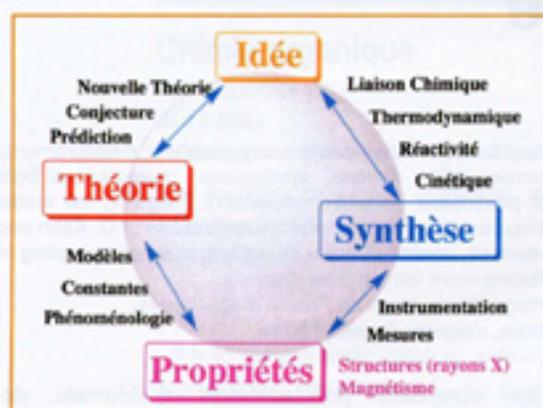


Figure 1 - Une démarche de recherche rationnelle et dialectique qui synthétise l'objet inédit en vue de propriétés nouvelles, à l'aide de modèles théoriques que l'on améliore au contact de l'expérience.

solide, comme une brique, élément de construction de l'édifice. Plus précisément, il s'agit de la molécule contenant des électrons non appariés, électrons célibataires qui confèrent ses propriétés magnétiques à la brique de départ. Plus précisément encore, ce sont les complexes des éléments de transition qui ont mobilisé l'essentiel de la recherche d'Olivier Kahn. La théorie du champ des ligands, la flexibilité de la chimie moléculaire, sont deux éléments essentiels d'une chimie riche et contrôlable [4].

Champ des ligands, transition de spin et dispositifs d'affichage

La figure 2 rappelle comment, en modulant la nature des molécules autour de l'ion de transition dans un complexe, l'expérimentateur peut faire varier à volonté les écarts en énergie entre orbitales d et donc les propriétés magnétiques et optiques : bas spin pour un champ fort, haut spin pour un champ faible et transition de spin entre les états bas spin et haut spin pour des champs des ligands intermédiaires. La couleur des composés peut également varier (rouge à basse température, blanc à la température ambiante par exemple).

Olivier Kahn a consacré de nombreux efforts à la rationalisation du phénomène, en particulier pour contrôler la température de transition ainsi que l'existence et l'importance du phénomène d'hystérésis, quand la température de transition entre haut

spin et bas spin, obtenue en diminuant la température, n'est pas la même que celle qui fait passer de bas spin à haut spin en remontant la température. L'hystérésis est le fondement de la bistabilité du système : il existe en effet un domaine de température où le système peut être soit haut spin, soit bas spin. Il a le souvenir, en quelque sorte, de son histoire thermique, blanc s'il vient du chaud, rouge s'il vient du froid : c'est un système « à mémoire ». Quand le domaine d'hystérésis est suffisamment large et situé à proximité de la température ambiante, il devient possible d'utiliser le phénomène dans des dispositifs d'affichage. La figure 3 décrit le système moléculaire (A) et le principe du dispositif (B et C) qui ont permis à Olivier Kahn de mettre au point, en collaboration avec les ingénieurs d'une société industrielle le système d'affichage de la figure 3, qui est une des premières applications des matériaux magnétiques moléculaires.

Une autre contribution particulièrement importante au domaine est l'élaboration d'un modèle simple de l'interaction d'échange entre deux électrons et son utilisation pour la synthèse de systèmes moléculaires de propriétés magnétiques prévisibles que nous abordons maintenant.

Un modèle de l'interaction d'échange (Kahn et Briat, 1976) [7, 8]

Il existe plusieurs modèles de l'interaction entre deux électrons 1, de spin S_1 , et 2, de spin S_2 , décrits

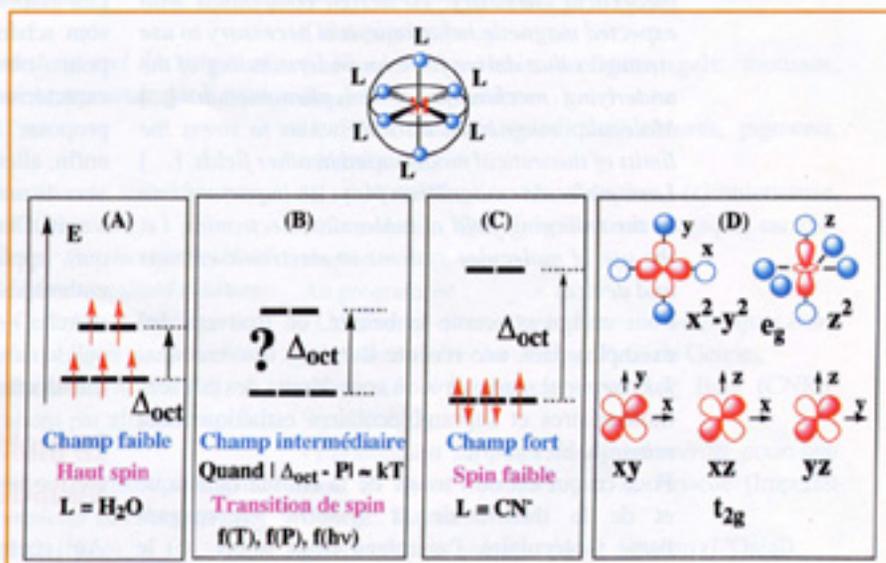


Figure 2 - Représentation simple dans le modèle du champ des ligands de l'énergie des orbitales d dans un complexe octaédrique. On contrôle le nombre d'électrons célibataires (et les propriétés magnétiques) à l'aide du champ des ligands.

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

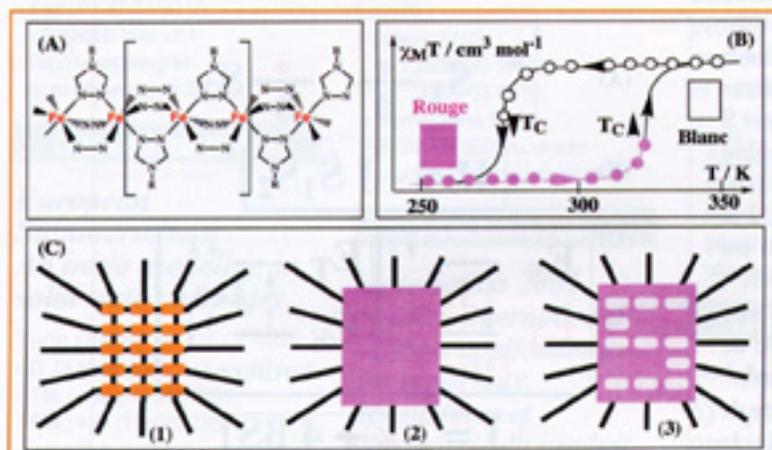
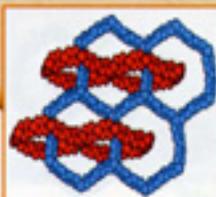


Figure 3 - De la transition de spin au dispositif : (A) catena-tris- μ -triazolefer(II) – une partie des ligands n'est pas représentée par souci de clarté ; (B) transition de spin et hystérésis en fonction de la température. Le produit de la susceptibilité magnétique χ_M par la température T , $\chi_M T$, permet de suivre aisément la transition ; (C) le dispositif : (1) ensemble de plots de température variable (par effet Joule ou Peltier) et fils de connexion ; (2) couche mince du système bistable à transition de spin – rectangle violet - ; (3) affichage du nombre 5 obtenu par chauffage des plots appropriés [5-6].

par deux fonctions d'onde localisées a et b , de même énergie α . Dans le cas d'une interaction forte, on utilise le modèle d'Hund et Mulliken ; dans le cas d'une interaction faible, le modèle d'Heitler et London prévaut. Kahn et Briat ont montré que ce dernier modèle est bien adapté à l'interaction dans des complexes binucléaires magnétiques du type T-M-B-M-T (M métal, P ligand pontant, T ligand terminal) au prix de quelques approximations (seuls les électrons célibataires sont pris en compte ; les électrons sont bien localisés, ils n'ont pas tendance à passer d'un des sites à l'autre ; la fonction d'onde qui les décrit est une orbitale magnétique, *i.e.* une orbitale moléculaire centrée sur une orbitale d et partiellement délocalisée sur les ligands, comme dans un complexe mononucléaire T-M-P).

La fonction d'Heitler et London est simplement la combinaison linéaire des produits $a(1)b(2)$ et $a(2)b(1)$: $\Psi_{\pm} = N_{\pm} [a(1)b(2) \pm a(2)b(1)]$.

Si on ajoute que selon Pauli, la fonction Ψ_{totale} ($= \Psi_{\text{spin}} \times \Psi_{\text{orbitale}}$) change de signe dans l'échange de deux électrons, il est facile de comprendre qu'en contrôlant la symétrie de la fonction orbitale, on contrôle la fonction de spin, donc les propriétés magnétiques (singulet, spins antiparallèles, ou triplet, spins parallèles).

Les équations définissant l'interaction sont les suivantes :

Intégrales monoélectroniques [équations (1)] :
 $S = \langle a(1) | b(1) \rangle$ Intégrale de recouvrement (> 0) ;
 $\alpha = \langle a(1) | h(1) | b(1) \rangle$ Intégrale de Coulomb (énergie de l'orbitale) (< 0) ;
 $\beta = \langle a(1) | h(1) | b(1) \rangle$ Intégrale de résonance (< 0) ;

où $h(1)$ est l'hamiltonien :

$$h = -\hbar^2/4\pi^2 m \nabla^2 - 1/r_{1A} - 1/r_{1B}$$

Intégrale d'échange biélectronique définie avec l'opérateur de répulsion interélectronique biélectronique e^2/r_{12} entre deux électrons séparés de r_{12} [équation (2)] :

$$k = \langle a(1)b(2) | e^2/r_{12} | a(2)b(1) \rangle$$

Intégrale d'échange (> 0).

Dans le cas de deux électrons sur deux sites, décrits par deux orbitales identiques, la différence en énergie entre singulet et triplet, au premier ordre en S est :

$$J = E_S - E_T = 2k + 4BS \\ = J_F (> 0) + J_{AF} (< 0) \quad (3)$$

Cette expression simplifiée de J est particulièrement importante : elle assure un lien direct et simple entre le signe et la valeur de J , observable physique, écart entre énergies des états singulet et triplet, constante de « couplage magnétique », et les intégrales fondamentales de nature électrostatique, orbitaire et donc la

structure du système. Elle est particulièrement utile : le terme positif $2k$ représente la contribution ferromagnétique qui favorise l'alignement parallèle des spins (triplet), tandis que le terme négatif $4BS$ est la contribution antiferromagnétique qui favorise l'alignement antiparallèle des spins (singulet) (figure 4). Le chimiste expérimentateur y trouve un guide sûr : l'orthogonalité des orbitales magnétiques ($S = 0$) assure le ferromagnétisme, $J = 2k$; leur recouvrement assure l'antiferromagnétisme, $J = 4BS$...

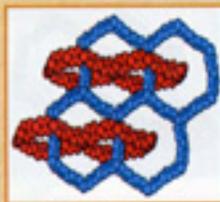
Quand plusieurs électrons sont présents sur chaque centre, n_A sur un site, n_B sur l'autre, J peut être décrit comme la somme des différents chemins d'échange orbitaires J_{ab} entre paires d'orbitales a et b sur chaque centre pondérée par le nombre de chemins [1, 9] :

$$J = \sum_{a,b} J_{ab}/n_A \times n_B \quad (4)$$

Le modèle a été étendu aux systèmes unidimensionnels en utilisant la même approche par Charlot et Girerd.

Échange ajustable dans des systèmes dinucléaires de cuivre(II) μ -oxalato (10)

La première démonstration de l'efficacité du modèle a été illustrée par des complexes dinucléaires de cuivre(II) à pont oxalate (Ox). En premier lieu, il existe des complexes tels que $[enCuOx]$ ($en = 1,2$ -éthanediamine) qui permettent d'illustrer le concept d'orbitale magnétique (*i.e.* une orbitale d



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

partiellement délocalisée sur les ligands, ici de type x^2-y^2 , eg^*). En second lieu, des complexes dinucléaires μ -oxalato peuvent être conçus pour montrer que la modification de l'intégrale de recouvrement S permet d'ajuster J de manière simple et prévisible puisque $J = 4BS$ ($\propto S^2 \propto B^2 \propto \Delta^2$). La référence [10] donne la démonstration avec trois complexes **1**, **2** et **3** de structures cristallographiques connues où les constantes expérimentales sont très différentes : $J_1 = -385 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -13 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -75 \text{ cm}^{-1}$. Le modèle de Kahn permet une explication simple de cette variation des valeurs de J avec le recouvrement des orbitales qui, pour des raisons simples de symétrie, varie ainsi : $S_1 = 4$; $S_2 = 0$; $S_3 = 1$; la valeur prévue pour $J_3 = J_1/4$, au lieu de la valeur expérimentale $J_1/5$, ce qui n'est pas mal... étant donné les approximations faites.

Une autre démonstration a été donnée sur trois autres complexes binucléaires de cuivre(II) avec trois ponts différents oxalate, oxamide et tétrathio-oxalate et la même géométrie plane [11]. Des calculs d'orbitales moléculaires simples montrent que comme $|J| \propto S^2 \propto \Delta^2$ (Δ , écart d'énergie entre les orbitales moléculaires simplement occupées du complexe) entre S^2 , on a pu non seulement justifier l'ordre $|J_{Ox}| = 385 < |J_{Oa}| = 480 < |J_{no}|$ parce que $\Delta_{Ox} < \Delta_{Oa} < \Delta_{no}$, mais également prévoir la place de J_{no} dans la série, avant même que le produit soit synthétisé.

Plus tard, dans sa quête de nouveaux systèmes et à la recherche des limites du modèle, O. Kahn rencontrera des systèmes où l'interaction n'obéit pas au modèle (avec le ruthénium(III), où le couplage spin-orbite rend impossible l'application simple des règles de symétrie précédentes). Ce travail sur les oxalates a eu un magnifique développement au Japon, en Suisse, en Angleterre et en France avec des systèmes bi- et tridimensionnels où l'interaction d'échange s'associe de manière spectaculaire à d'autres propriétés pour donner des systèmes optiquement actifs, des systèmes supraconducteurs et les premiers aimants chiraux. La conclusion essentielle à tirer ici est que le modèle marche bien pour contrôler les situations antiferromagnétiques dans le cas d'éléments de transition de la première série des éléments de transition.

Qu'en est-il pour le ferromagnétisme ?

Couplage ferromagnétique dans un système cuivre(II)-vanadyle(IV) [12-13]

Le modèle prédit qu'il y a ferromagnétisme quand l'intégrale de recouvrement entre orbitales

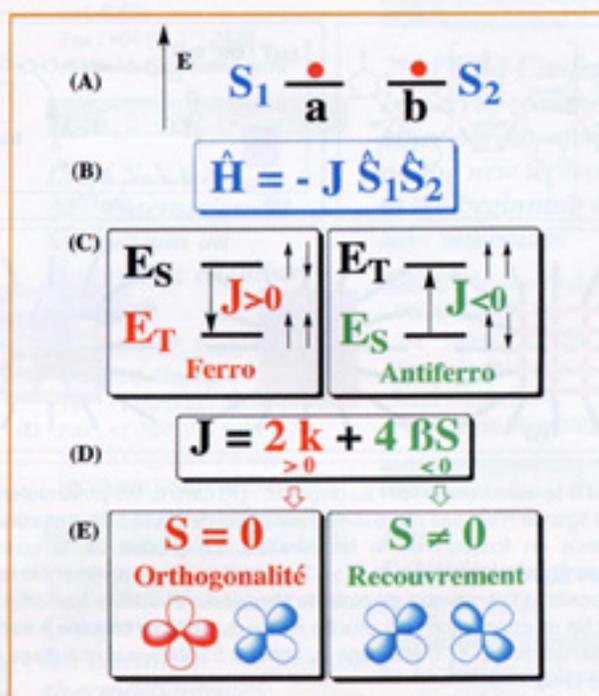
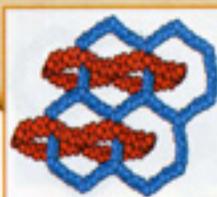


Figure 4 - (A) électrons, spin et orbitales ; (B) Hamiltonien de Heisenberg, Dirac et van Vleck (HDVV) ; (C) niveaux d'énergie pour un couplage ferromagnétique (gauche) et antiferromagnétique (droite) ; (D) formule de Kahn et Briat ; (E) interprétation orbitaire ; ferromagnétisme (orthogonalité - à gauche) et antiferromagnétisme (recouvrement - à droite).

magnétiques est nulle, *i.e.* quand les orbitales magnétiques sont orthogonales. Il est difficile d'imaginer et de créer une géométrie où la situation d'orthogonalité est réalisée avec un même métal de transition. En travaillant avec deux ions différents, l'utilisation d'un ligand comme $H_4(fsa)en$ ($H_4(fsa)en = N,N'-(2\text{-hydroxy-3-carboxybenzylidene})\text{éthanediamine}$) avec deux sites actifs A et B (figure 5A), permet de placer en A un cation A (Cu^{II} par exemple, d^9) et en B un cation B ($V^{IV}O$, d^1), pour obtenir le complexe **4** (figure 5A) [12]. Le seul élément de symétrie est le plan xy , défini par les atomes Cu, V et O. Les orbitales magnétiques sont $z^2 - x^2$, pour $VO(IV)$ (symétrique dans la réflexion par rapport au plan xy) et xz , pour $Cu(II)$ (antisymétrique). L'exemple peut apparaître comme une application triviale de la théorie de la symétrie (déjà connue dans le cas de la molécule triplet de dioxygène). En fait, il s'agit d'un système conçu et créé pour la circonstance avec les objets plus complexes de la chimie de coordination. De plus, O. Kahn a fourni une explication simple, graphique, de l'importance de la valeur de la constante de couplage ferromagnétique $J = 2k$ ($J = +118 \text{ cm}^{-1}$) [13]. Il introduit pour cela une quantité monoélectronique, la densité de recouvrement, définie en chaque point de l'espace

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



par le produit $\rho(i) = a(i) \times b(i)$. L'expression de l'intégrale d'échange k , biélectronique, est directement liée à ρ selon :

$$J = 2k = 2 \langle a(1)b(2) | e^2/r_{12} | a(2)b(1) \rangle \approx \langle e^2 \rho(1)\rho(2)/r_{12} \rangle$$

Par construction, pour des orbitales orthogonales $\langle \rho(i) \rangle = \langle a(i) \times b(i) \rangle = 0$. Quand ρ prend des valeurs locales importantes, le ferromagnétisme devient important. Ceci est précisément le cas dans $\text{CuVO}(\text{fsa})_{\text{en}}$, où ρ est important sur les deux ponts oxo (figure 5D, E). Au contraire, quand la densité de spin est délocalisée sur un ligand polyatomique (comme l'oxalate), l'orthogonalité des orbitales existe mais la densité de recouvrement et le couplage ferromagnétique sont faibles. La figure 5F représente le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires du complexe CuVO 4, et montre clairement qu'il n'y a pas de mélange entre les deux orbitales magnétiques.

Le modèle peut être étendu aux cas où il existe plusieurs électrons par centre, par exemple dans le complexe $\text{Cu(II)Cr(III)Cl}(\text{fsa})_{\text{en}}$, complexe 5 de la figure 5A [14]. L'ion Cr(III) est d^3 . On peut alors

utiliser l'équation (4) pour prévoir le signe et la valeur de J . La figure 6A donne la structure du complexe AB , les coordonnées et la symétrie – dans le cas d'une géométrie locale octaédrique de A et B. La figure 6B montre les trois chemins d'échange ferromagnétiques entre l'orbitale yz , de l'ion Cu(II) et les orbitales xy , xz , et $z^2 - y^2$, de l'ion Cr(III) . La constante J qui en résulte est positive et le spin de l'état fondamental du complexe est :

$$S_T = S_A + S_B = 1/2 + 3/2 = 2.$$

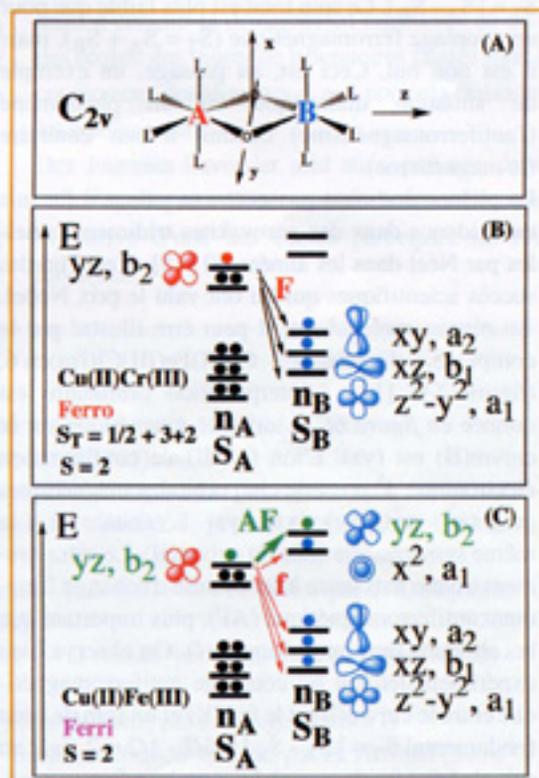
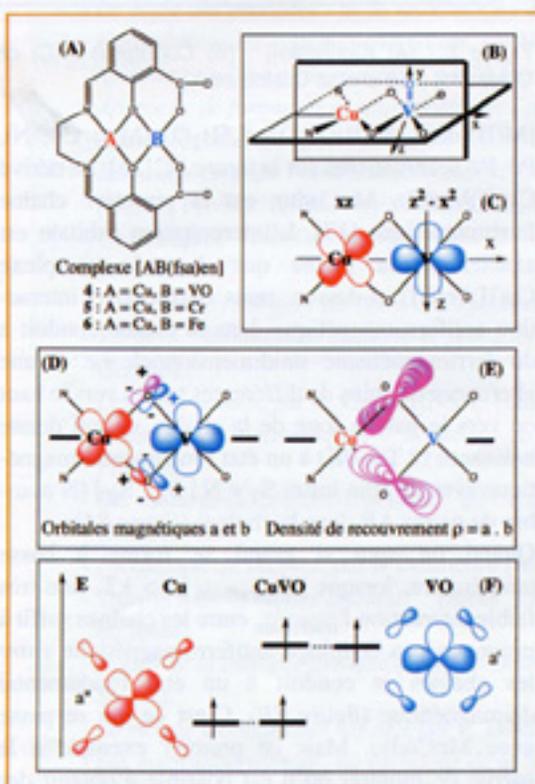
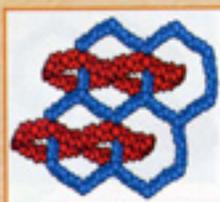


Figure 6 - Ferro et ferrimagnétisme dans les complexes $\text{A(II)B(III)}(\text{fsa})_{\text{en}} \text{C}_{2v}$: (A) géométrie et axes; (B) chemins orbitaux, orthogonalité et ferromagnétisme dans Cu(II)Cr(III) ; (C) chemins orbitaux, compétition entre recouvrement (fort antiferromagnétisme, AF) et orthogonalité (faible ferromagnétisme, f) et ferrimagnétisme résultant dans Cu(II)Fe(III) [14].

De nombreux exemples de couplage ferromagnétique obtenu à partir de cette stratégie d'orthogonalité des orbitales magnétiques sont connus aujourd'hui. L'un des plus beaux est celui donné par Rassat et ses collaborateurs dans un dinitroxy-adamantane où l'orthogonalité des orbitales p des radicaux nitroxy est assurée par la symétrie naturelle de l'adamantane. Cependant, une orthogonalité stricte est difficile à obtenir et d'autres outils deviennent nécessaires pour obtenir des systèmes magnétiques. L'un des plus efficaces proposés par O. Kahn est le ferrimagnétisme.



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

Une autre manière d'obtenir des états fondamentaux magnétiques : le ferrimagnétisme [14-15]

Une fois encore, l'idée initiale est très simple : si le recouvrement est la règle, si l'antiferromagnétisme prévaut, alors l'utilisation de deux spins de grandeur différente S_A and S_B sur les centres A et B, conduit à un état fondamental dont le spin S_T est non nul : $S_T = |S_A - S_B|$. Le spin total est plus faible que pour un couplage ferromagnétique ($S_T = S_A + S_B$), mais il est non nul. Ceci est, au passage, un exemple de situation dialectique où un phénomène (l'antiferromagnétisme) conduit à son contraire (le magnétisme).

Le phénomène n'est pas nouveau puisqu'il fut mis en évidence dans des perovskites tridimensionnelles par Néel dans les années 40 [15]. C'est l'un des succès scientifiques qui lui ont valu le prix Nobel. Au niveau moléculaire, il peut être illustré par le complexe dinucléaire $\text{Cu(II)Fe(III)Cl(fsa)}_n$ en 6, (figure 5A) [14]. L'interprétation orbitale est donnée en figure 6C. L'orbitale magnétique sur le cuivre(II) est (yz). L'ion fer(III) de configuration électronique d^5 possède cinq orbitales magnétiques (x^2 , $(x^2 - y^2)$, (xy), (xz), (yz). L'orbitale yz a la même symétrie que celle du cuivre(II). Le recouvrement donne naissance à un chemin d'échange fortement antiferromagnétique (AF), plus important que les chemins ferromagnétiques (f). On observe bien expérimentalement un couplage antiferromagnétique entre le cuivre(II) et le fer(III) et un spin de l'état fondamental $S_T = |S_A - S_B| = 5/2 - 1/2 = 2$, égal au spin de l'état fondamental du complexe ferromagnétique Cu(II)Cr(III) précédent.

Une étape supplémentaire : les systèmes ferrimagnétiques unidimensionnels (1D) [16-19]

Tous les exemples précédents sont des systèmes binucléaires de dimension zéro (0D). Le modèle peut être étendu à une, deux, ou trois dimensions (1D, 2D, 3D) si l'on observe que fondamentalement, l'interaction d'échange est une interaction à courte distance : souvent l'interaction peut être prévue en prenant en compte les seuls premiers voisins. C'est le cas des chaînes de cuivre(II), nickel(II), etc... Nous n'abordons ici qu'un cas, celui des chaînes ferrimagnétiques, car il montre la capacité qu'avait O. Kahn de trouver des réponses simples à des questions difficiles. Dans les années 80, guidés par les idées d'Olivier, deux de ses collaborateurs

découvrent une nouvelle classe de composés de coordination, construits à partir de précurseurs moléculaires bis-dithiooxalatométallates(II) $[\text{M}(\text{dto})]^{2-}$ (figure 7A) : les chaînes bimétalliques ordonnées

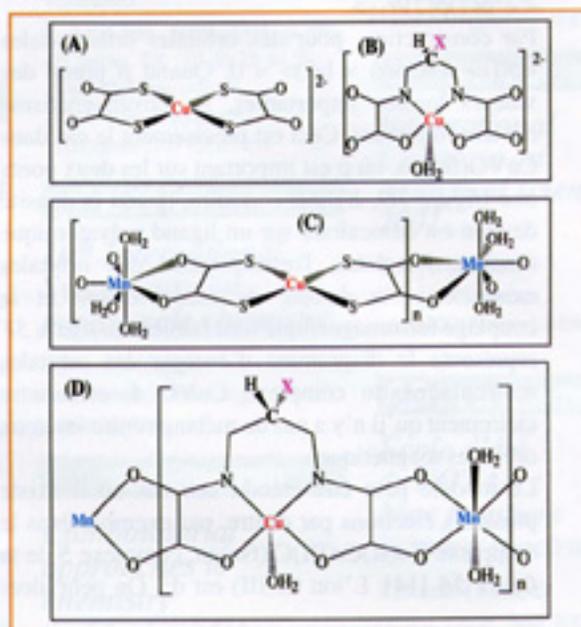
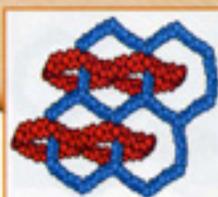


Figure 7 - (A) $[\text{Cu(II)(dto)}]$; (B) Cu(II)(pba) ; (C) chaîne CuMn(dto) ; (D) chaîne CuMn(pba-X) .

$[\text{M(II)(dto)}_2\text{Mn(II)(H}_2\text{O)}_3,4,5\text{H}_2\text{O}]$ (M = Cu, Ni, Pd, Pt) schématisées sur la figure 7C [16]. Le dérivé Cu(II)Mn(II) , MnCu(dto) , est la première chaîne ferrimagnétique [17]. L'interprétation orbitale est exactement la même que dans le complexe Cu(II)Fe(III) ci-dessus, mais désormais l'interaction antiferromagnétique dans la chaîne conduit à du ferrimagnétisme unidimensionnel, *i.e.* à une alternance de spins de différentes tailles vers le haut ou vers le bas, le long de la chaîne, ce qui donne naissance (à $T = 0\text{K}$) à un état fondamental magnétique avec un spin infini $S_T = N |S_A - S_B|$ (N nombre de paires AB dans la chaîne) (figure 8A).

Quand un spin si grand se forme à basse température, lorsque $|J_{\text{intra}}| \gg kT$, une très faible interaction J_{inter} entre les chaînes suffit à provoquer un couplage antiferromagnétique entre les chaînes et conduit à un état fondamental diamagnétique (figure 8B). C'est ce qui se passe avec MnCu(dto) . Mais ce premier exemple a le mérite de montrer qu'il est possible d'obtenir des chaînes ferrimagnétiques ordonnées et de surmonter les contraintes cinétiques et entropiques en utilisant (i) un ligand dissymétrique pour réagir avec deux ions de transition différents ; (ii) une « brique préformée », le complexe chélatant dianionique, *i.e.* le bis-dithiooxalato-cuprate(II), $[\text{Cu(dto)}_2]^{2-}$, qui joue le rôle de base de Lewis.



Naissance du premier aimant bimétallique ferrimagnétique : de l'ingénierie moléculaire à l'ingénierie de cristal [20]

En utilisant la même stratégie, O. Kahn et Y. Pei sont partis du complexe $[\text{Cu}(\text{II})(\text{pba})]^{2-}$ [$\text{pba} = 1,3$ propylène-bis-oxamate] (figure 7B) pour obtenir la chaîne ferrimagnétique $\text{Mn}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Cu}(\text{II})(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figure 7D), qui possède un état singulet pour les mêmes raisons que précédemment [19]. L'ingénierie moléculaire pour bâtir la chaîne bimétallique ordonnée marche bien, mais les interactions dans le cristal ne sont pas contrôlées et conduisent à un état non magnétique. C'est ici qu'une idée géniale dans sa simplicité permet à O. Kahn de proposer de déplacer la moitié des chaînes d'une demi-maille afin que l'interaction antiferromagnétique interchaîne $J_{\text{interchaîne}}$ s'exerce désormais entre un « grand spin » de l'une des chaînes et un « petit spin » des chaînes voisines.

Un simple coup d'œil à la figure 8C permet de réaliser que désormais tous les grands spins sont parallèles, de direction opposée à l'ensemble des petits spins : on a créé un système ferrimagnétique bidimensionnel... [20]. La deuxième idée géniale est de réaliser cette modification en remplaçant le ligand pba en son dérivé hydroxylé (pbaOH, figure 7B, $\text{X} = \text{OH}$): le réseau d'interactions hydrogène est changé et permet de réaliser – en partie du moins – le déplacement souhaité [20]. Ce faisant, le chimiste est passé de l'ingénierie moléculaire à l'ingénierie de cristal. La molécule a été conçue pour construire le solide. Le premier aimant bimétallique ferrimagnétique tridimensionnel est né ainsi, de manière rationnelle, à la suite du premier aimant à précurseur moléculaire obtenu, lui, par hasard [21]. Dans les deux cas, la température de transition vers un état magnétique ordonné à longue distance (température de Curie, T_C) est très faible, proche de 5 K, mais la conclusion majeure est que des molécules, convenablement choisies, peuvent conduire à des aimants. Pour augmenter cette température de Curie, un très important travail de synthèse de nouveaux systèmes bimétalliques 1D s'en est suivi dans le groupe d'Olivier et a fourni une moisson de résultats. En particulier, de grands efforts ont été consacrés au renforcement de l'interaction entre les chaînes, en supprimant par exemple les molécules d'eau de cristallisation entre les chaînes et les plans [18]. A ce point de l'histoire, il devient clair que (i) l'utilisation du modèle orbitalaire simple

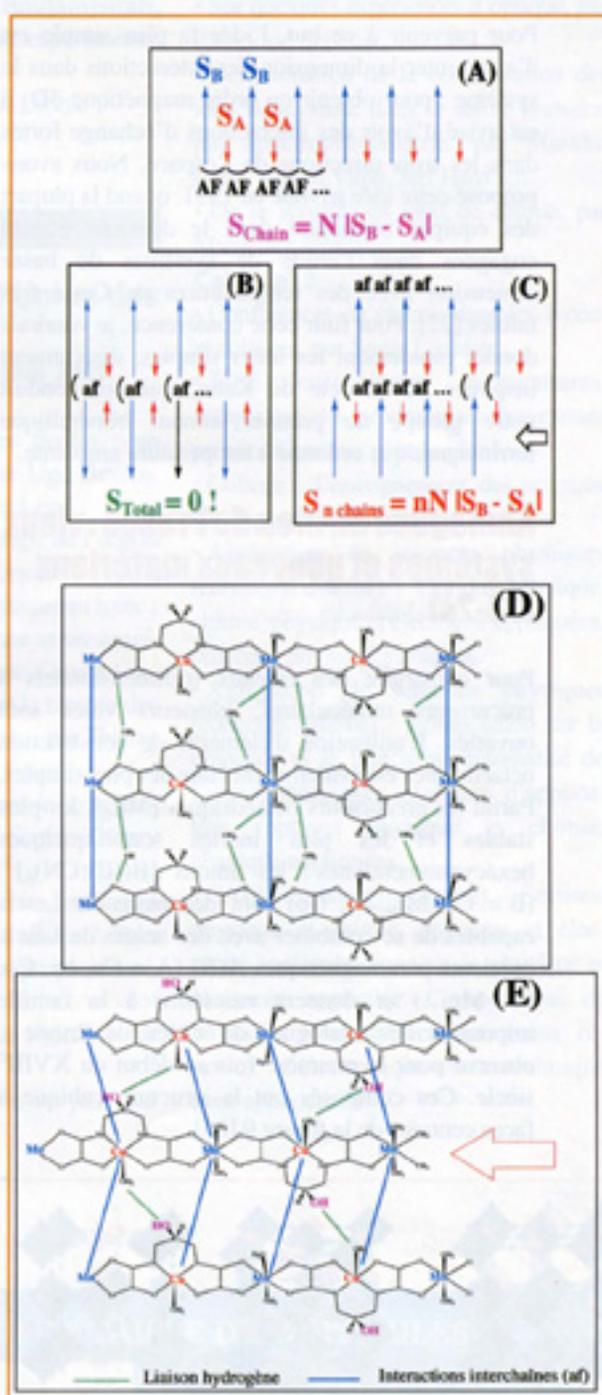
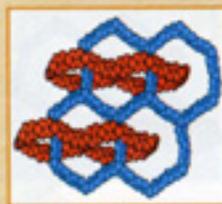


Figure 8 - (A) schéma de la structure de spins d'une chaîne ferrimagnétique ; (B) couplage antiferromagnétique entre chaînes ferrimagnétiques ; (C) plan ferrimagnétique obtenu par ingénierie moléculaire (voir texte). Interactions entre chaînes : (D) CuMnpba ; (E) CuMnpbaOH .

d'Olivier a conduit le chimiste à synthétiser des systèmes où les molécules, convenablement insérées dans le solide, donnent des aimants ; (ii) un défi demeure, celui de l'augmentation de la température de Curie, si l'on souhaite obtenir des matériaux plus susceptibles d'applications.



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

Pour parvenir à ce but, l'idée la plus simple est d'augmenter la dimension des interactions dans le système : pour obtenir un ordre magnétique 3D, il est avisé d'avoir des interactions d'échange fortes dans les trois directions de l'espace. Nous avons proposé cette idée triviale en 1991, quand la plupart des équipes travaillant dans le domaine étaient engagées dans l'étude de systèmes de basse dimension avec des températures de Curie très faibles [22]. Pour finir cette conférence, je voudrais donner rapidement les idées simples, directement inspirées du modèle de Kahn, qui ont conduit notre groupe au premier aimant bimétallique ferrimagnétique ordonné à température ambiante.

Analogues du bleu de Prusse : vieux systèmes et nouveaux matériaux 123-241

Pour construire des réseaux tridimensionnels à précurseurs moléculaires, plusieurs voies sont ouvertes. L'utilisation d'éléments de construction octaédriques est évidemment l'une des plus simples. Parmi les précurseurs octaédriques $[ML_6]$, les plus stables et les plus inertes sont quelques hexacyanométallates : les anions $[B(III)(CN)_6]^{3-}$ ($B = Cr, Mn, Fe, Co$) sont des bases de Lewis capables de se combiner avec des acides de Lewis divalents paramagnétiques $A(II)$ ($A = Cu, Ni, Co, Fe, Mn...$) et donnent naissance à la famille imposante des analogues du « bleu de Prusse », observé pour la première fois au début du XVIII^e siècle. Ces composés ont la structure cubique à faces centrées de la *figure 9* [25].

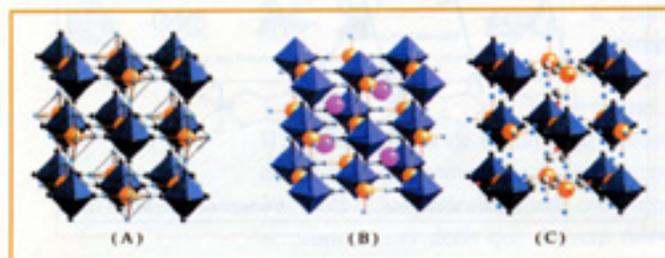


Figure 9 - Structure schématique des analogues du bleu de Prusse : (A) $A(III)_1[B(III)(CN)_6]_1$; (B) $C(II)_1A(II)_1[B(III)(CN)_6]_1$; (C) $A(II)_1[B(III)(CN)_6]_{2/3}.nH_2O$. Les sites B sont les octaèdres pleins bleus, les sites A sont les sphères jaunes, les sites C sont les sphères violettes. Carbone et azote sont les petites sphères noires et bleu clair.

Le caractère attractif des bleus de Prusse est dû à (i) la possibilité de développer des interactions orbitales dans les trois directions de l'espace ; (ii) la flexibilité de la structure, capable d'accueillir de très nombreux ions paramagnétiques différents et

donc à même de présenter une grande gamme de propriétés magnétiques ; (iii) la haute symétrie du système dont les alignements rectilignes A-NC-B permettent de contrôler efficacement la nature et la valeur de l'interaction d'échange entre A et B ; (iv) la possibilité de modifier le nombre de voisins magnétiques z autour de A avec la stoechiométrie [i.e. $z = 6$ pour A_1B_1 (*figure 9A, B*) et $z = 4$ pour $A_1B_{2/3}$ également noté A_3B_2 (*figure 9C*)] et donc la température de Curie, car on sait avec Néel que $T_C \propto z |J|$ [15].

Parmi les études pionnières de Anderson et Bozorth dans les années 50, Klenze dans les années 80, les résultats de Babel [26] ont conduit à un système ferrimagnétique $Cs(I)Mn(II)[Cr(III)(CN)_6]$ (en abrégé $CsMnCr$), dont la température de Curie $T_C = 90$ K est supérieure à la température de l'azote liquide, température qui est un palier important vers la voie des applications.

Le modèle de Kahn appliqué au système bleu de Prusse permet de réaliser que sur le site B, seules existent des orbitales de symétrie t_{2g} , tandis que sur le site A, il y a des orbitales t_{2g} et e_g . Deux sortes de chemins, d'échange sont possibles : antiferromagnétiques, $t_{2g}-t_{2g}$, ferromagnétiques $t_{2g}-e_g$. Nous savons déjà que la constante de couplage J est la somme de ces interactions en compétition (équation (4)).

Le nombre de ces chemins d'échange est donné sur la *figure 10* dans le cas d'une série d'analogues de bleu de Prusse de stoechiométrie $A(II)_3[Cr(III)(CN)_6]_2$, où A varie de Cu à V : la modulation de la structure électronique de A(II) permet de moduler le signe et la valeur de J : il n'y a que des chemins ferromagnétiques pour $Cr(III)Cu(II)$ et $Cr(III)Ni(II)$, que des chemins antiferromagnétiques pour $Cr(III)V(II)$, et compétition entre chemins ferro et antiferro dans tous les autres cas.

Le couplage ferromagnétique $Cr(III)Ni(II)$ est relativement fort car il y a une forte densité de recouvrement sur l'atome d'azote du cyanure. De fait, avec l'analogue $Cs(I)Ni(II)Cr(III)$, on atteint $T_C = 90$ K ($J = 25$ K) [27], même température qu'avec le composé ferrimagnétique de Babel $Cs(I)Mn(II)Cr(III)$. Si l'on souhaite aller au-delà, il faut augmenter la valeur de J antiferromagnétique, ce que l'on fait en supprimant progressivement les chemins ferromagnétiques dans la série $Cr(III)Mn(II)$, $Cr(II)$ and $V(II)$. L'augmentation dans la série est frappante : de $T_C = 66$ K avec $Mn(II)$, $T_C = 240$ K avec $Cr(II)$, jusqu'à la plus haute $T_C (= 315$ K) avec le dérivé de vanadium(II), proche de $V(II)_3[Cr(III)(CN)_6]_2$, en bref V_3Cr_2 , où seules des interactions antiferromagnétiques sont présentes [28].

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN

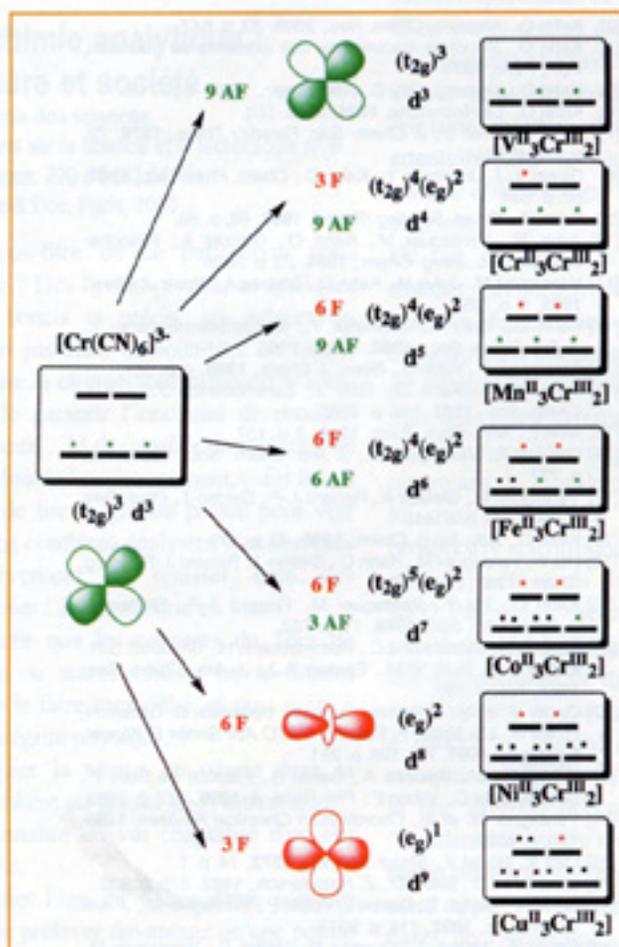
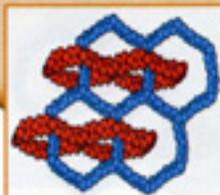


Figure 10 - Configurations électroniques de l'ion Cr(III) (à gauche) et des ions A(II) de la première série de transition (à droite) ; nombre de chemins d'échange dans la paire Cr(III)-A(II) (au centre). Les électrons dans les orbitales t_{2g} sont des points noirs, ceux dans les orbitales e_g sont des sphères blanches.

Quatre remarques peuvent être utiles ici : (i) il s'agit du premier aimant à précurseur moléculaire dont T_C soit supérieur à la température ambiante obtenu de manière rationnelle [29] ; le dérivé de Miller [30] est sans doute le premier aimant à précurseur moléculaire au-dessus de l'ambiante mais il n'a pas été obtenu par une approche rationnelle ; (ii) le ferrimagnétisme découle d'une non compensation des spins vanadium et chrome due à la stoechiométrie V_3Cr_2 ; (iii) la température de Curie peut encore être augmentée en améliorant la cristallinité du matériau, en augmentant le nombre de voisins... Ainsi, dans un échantillon de stoechiométrie proche de $K(I)_1V(II)_1Cr(III)_1$, Girolami a été capable d'obtenir une température record dans cette série avec $T_C = 376$ K, au-dessus de la température de l'eau bouillante [31]. L'aimantation est évidemment évanescence dans ce composé que l'on prévoit antiferromagnétique ! ;

(iv) comme toujours la réalité est bien plus complexe, et plus riche, que l'image par trop optimiste et simpliste donnée ci-dessus. Notre échantillon est amorphe, non stoechiométrique, sensible au dioxygène ; c'est un mélange d'ions V(II) et V(III), il présente une aimantation et un champ coercitif très faibles ($= 25$ G à 10 K)... Néanmoins, il est possible de mettre à profit la valeur de sa température de Curie, juste au-dessus de la température ambiante, pour utiliser le matériau dans des dispositifs tels qu'interrupteurs magnétiques, sondes thermiques, ou convertisseur d'énergie comme illustré sur la figure 11 : quand la température de l'aimant « moléculaire » est en-dessous de T_C , il est attiré par un aimant permanent fort (1) ; en ce point, il est chauffé (énergie lumineuse, solaire...) et sa température atteint T_C ; il n'est plus attiré et commence à osciller vers la position (3) ; ce faisant, sa température diminue dans l'atmosphère (source froide), repasse sous T_C et l'aimant moléculaire est à nouveau attiré vers l'aimant permanent (1) et ainsi de suite...

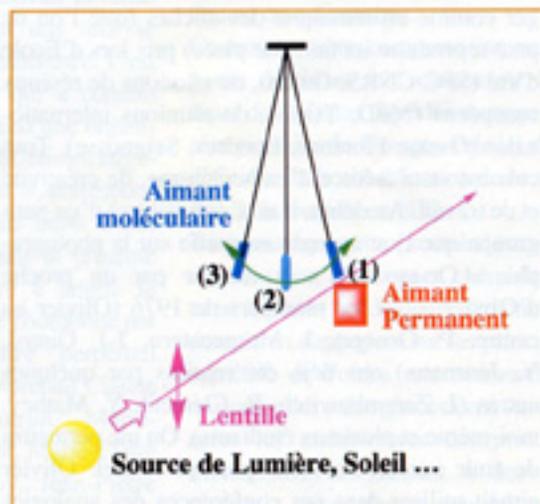
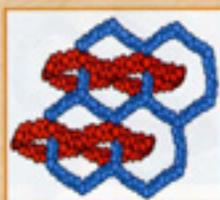


Figure 11 - Machine thermodynamique transformant la lumière en énergie mécanique.

Conclusion

Les années passées auprès d'Olivier Kahn ont pris une grande part dans ma formation et dans mon approche des problèmes scientifiques. Je ne savais pas grand chose du spin et du magnétisme moléculaire quand j'ai rejoint son groupe en octobre 1977 et je lui suis profondément reconnaissant de ce que j'ai appris au cours de ces douze années de travail commun. Je ne suis ni le premier ni le seul à avoir bénéficié de son enthousiasme. Il a en effet créé une véritable école de magnétisme moléculaire, en France, en Europe, dans le monde entier. Il n'est pas



MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

UN HOMMAGE À OLIVIER KAHN



- Orsay 1981 -

de livraison des grandes revues de chimie inorganique, européennes ou américaines, où l'on ne trouve des résultats de grande qualité de ses anciens collaborateurs, où souvent encore est associé son nom. Dans les dernières années, l'impact du magnétisme moléculaire est allé croissant en France et à l'étranger comme en témoigne des clichés (que l'on ne peut reproduire ici faute de place) pris lors d'École d'été (SFC-CNRS, Gujan), de réunions de réseaux européens (M3D, TOSS), de réunions internationales (Osaka, Florence, Londres, Seignosse). Tout cela est venu à force d'enthousiasme, de créativité et de travail. Au début, il ne s'agissait que d'un petit groupe que l'on aperçoit en partie sur la photographie « Orsay 1981 » – confiée par un proche d'Olivier –, où les pionniers de 1976 (Olivier au centre, P. Georget, I. Morgenstern, J.-J. Girerd, Y. Journaux) ont déjà été rejoints par quelques autres (J. Zarembowitch, R. Clément, Y. Mathey, moi-même et plusieurs étudiants). On me permettra de finir sur un souvenir plus personnel. Olivier aimait utiliser dans ses conférences des analogies montagnardes « ravins et sommets », « montagnard hardi ou paresseux », selon le besoin. Il n'y avait pas que de la fiction dans son propos : sur la photo suivante, on le voit, avec son fils Sylvain, descendre du refuge Albert I^{er} dans les rhododendrons du col de Balme et, dans un geste familier, prendre un enfant par la main et lui montrer le chemin.

Références

- [1] Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [2] O. Kahn, *Magnetism : a supramolecular function*, NATO ASI series C, Kluwer, Dordrecht, 1996, vol. 484.

- [3] Kahn O., *Accounts Chem. Res.*, 2000, 33, p. 647.
- [4] Kahn O., *Structure électronique des éléments de transition*, PUF, Paris, 1974.
- [5] Kahn O., Kröber J., Jay C., *Adv. Mater.*, 1992, 4, p. 718.
- [6] Kahn O., *La Recherche*, 1994, 25, p. 163.
- [7] Kahn O., Briat B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1976, 72, p. 268 et 1441.
- [8] Girerd J.-J., Journaux Y., Kahn O., *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 82, p. 534.
- [9] Kahn O., *Struct. Bonding (Berlin)*, 1987, 68, p. 89.
- [10] Julve M., Verdaguer M., Kahn O., Gleizes A., Philoche-Levisalles M., *Inorg. Chem.*, 1984, 23, p. 3808.
- [11] Verdaguer M., Julve M., Kahn O., Gleizes A., *Nouv. J. Chim.*, 1985, 9, p. 325.
- [12] Kahn O., Galy J., Journaux Y., Morgenstern-Badarau I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, p. 2165.
- [13] Charlot M.-F., Kahn O., *Nouv. J. Chim.*, 1980, 4, p. 567.
- [14] Journaux Y., Kahn O., Galy J., Zarembowitch J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, p. 7585.
- [15] Néel L., *Ann. Phys., Paris*, 1948, 3, p. 137.
- [16] Gleizes A., Verdaguer M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, p. 737.
- [17] Verdaguer M., Gleizes A., Renard J.-P., Seiden J., *Phys. Rev. B*, 1984, 29, p. 5144.
- [18] Kahn O., *Adv. Inorg. Chem.*, 1995, 43, p. 179.
- [19] Pei Y., Verdaguer M., Kahn O., Sletten J., Renard J.-P., *Inorg. Chem.*, 1987, 26, p. 138.
- [20] Kahn O., Pei Y., Verdaguer M., Renard J.-P., Sletten J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, p. 782.
- [21] Miller J.S., Calabrese J.C., Rommelmann H., Chittipedi S.R., Zhang J.H., Reiff W.M., Epstein A.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, p. 769.
- [22] Gadet V. et al., *Molecular magnetic materials*, D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio, NATO ASI Series E, Kluwer, Dordrecht, 1991, vol. 198, p. 281.
- [23] Verdaguer M., Bleuzen A., Garde R., Fabrizzi de Biani F., Desplanches C., Villain F., *Phil. Trans. A*, 1999, 357, p. 2959.
- [24] Verdaguer M. et al., *Coordination Chemical Reviews*, 1999, 190, p. 1023.
- [25] Ludi A., Güdel V., *Struct. Bonding*, 1973, 14, p. 1.
- [26] Griebler W.D., Babel D., *Z. Naturforsch.*, 1982, 87b, p. 832.
- [27] Gadet V., Mallah T., Castro I., Veillet P., Verdaguer M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, p. 9213.
- [28] Fertay S., Mallah T., Ouahès R., Veillet P., Verdaguer M., *Nature*, 1995, 378, p. 701.
- [29] Kahn O., *Nature*, 1995, 378, p. 677.
- [30] Manriquez J.M., Yee G.T., McLean R.S., Epstein A.J., Miller J.S., *Science*, 1991, 252, p. 1415.
- [31] Holmes S., Girolami G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, p. 5593.

