



Du « gap de Haldane » aux aimants moléculaires

Véronique Gadet, Louis-Pierre Regnault, Jean-Pierre Renard
et Michel Verdaguer

Résumé Pour comprendre les propriétés du solide magnétique à trois dimensions (3D), le monde à une dimension (1D) peut sembler une étape possible. Modèles, hamiltoniens et résultats expérimentaux se sont multipliés avec succès sur les systèmes 1D depuis les années 1930, lorsqu'au début des années 80 apparaissent deux faits nouveaux : (i) une conjecture théorique prévoit – *d'abord dans l'incompréhension générale* – que les chaînes antiferromagnétiques de spins entiers doivent avoir des propriétés thermodynamiques très différentes des chaînes de spins demi-entiers. Questions : pourquoi ces propriétés n'ont-elles jamais été observées ? Peut-on les observer ? Dans quels systèmes ? ; (ii) l'obtention par les chimistes, de chaînes ordonnées uniformes de spins alternés 1/2 et 5/2, premiers systèmes ferrimagnétiques 1D pour lesquels n'existent ni modèles, ni hamiltoniens. Questions : peut-on décrire théoriquement ces systèmes ferrimagnétiques 1D ? Comment ? S'agit-il d'une étape vers des aimants moléculaires ? Les réponses impliquent une étroite coopération entre physiciens et chimistes, théoriciens et expérimentateurs, la maîtrise de concepts et de langages communs, des allers-retours nombreux entre modèles et expériences. L'article décrit la rencontre de physiciens et de chimistes autour de ces problèmes, leurs déboires et leurs succès et quelques (heureuses) conséquences...

Mots-clés **Magnétisme moléculaire, systèmes unidimensionnels, antiferromagnétisme, gap de Haldane, ferromagnétisme, ferrimagnétisme, bleus de Prusse magnétiques.**

Abstract **From Haldane's gap to molecular magnets**
To understand the properties of the three-dimensional (3D) magnetic solid, the one-dimensional (1D) world can be considered as a possible step. Models, hamiltonians, experimental results on 1D systems successfully accumulated since the 30's, when at the beginning of the 80's appeared two new events: (i) a theoretical conjecture predicts – *first in a general lack of understanding* – that antiferromagnetic chains of integer spins should have thermodynamical properties very different from half-integer spin chains. Questions: why these properties were never observed before? Is it possible to observe them? In which systems?; (ii) the synthesis by chemists of ordered chains, with regularly alternating spins 1/2 and 5/2, the first ferrimagnetic 1D systems for which there were no models neither hamiltonians. Questions: is it possible to describe theoretically these systems? How? Is that a step towards molecular magnets? The answers depend on a close cooperation between physicists and chemists, theoreticians and experimentalists, the mastering of common concepts and languages, numerous there and backs between models and experiments. The article describes the meeting of physicists and chemists around these problems, their disappointments and successes and some (happy) consequences...

Keywords **Molecular magnetism, one-dimensional systems, antiferromagnetism, Haldane's gap, ferromagnetism, ferrimagnetism, magnetic Prussian blues.**

Le monde du magnétisme unidimensionnel au tournant des années 80

Le magnétisme est un sujet interdisciplinaire d'une grande importance par ses applications : enregistrement magnétique, aimants et mémoires entre autres. C'est aussi un domaine de la science où le couplage entre théorie et expérience s'est révélé très riche grâce au développement de modèles relativement simples et proches de la réalité. Il existe une longue et belle tradition en France dans ce domaine (Pierre Curie, Paul Langevin, Louis Néel pour ne citer que quelques noms). En synthèse, les systèmes magnétiques unidimensionnels (1D), communément appelés chaînes de spins (*figure 1*), sont un intermédiaire naturel

entre l'entité dinucléaire formée de deux ions magnétiques couplés et le système tridimensionnel (3D) où les liaisons s'étendent dans toutes les directions de l'espace. On ne doit pas en espérer *a priori* de retombées spectaculaires en matière d'applications, même si récemment, l'apparition de chaînes à relaxation lente de l'aimantation ait pu faire naître des espoirs pour un stockage de l'information dans des bâtonnets magnétiques de taille moléculaire, avec une grande densité de stockage. On peut déplorer cette absence d'applications, mais cela ne saurait faire oublier la beauté formelle et l'importance conceptuelle de ces objets magnétiques. Les systèmes 1D présentent un intérêt particulier car leurs propriétés sont très différentes de celles rencontrées aux dimensions plus élevées : $D = 2$ et 3.

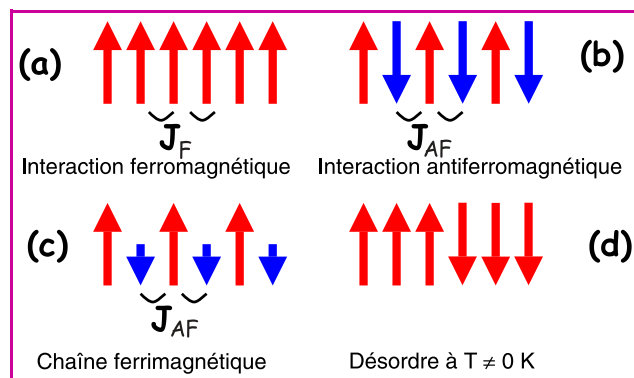


Figure 1 - Structure schématique de spin de chaînes magnétiques.

Un spin est schématisé par une flèche. a) Une interaction ferromagnétique ($J_F > 0$) aligne les spins de manière parallèle ; b et c) Une interaction antiferromagnétique ($J_{AF} < 0$) aligne les spins de manière antiparallèle : b) avec des spins identiques, le spin résultant est nul (chaîne AF), c) avec des spins alternés de grandeur différente, le spin résultant est non nul (chaîne ferrimagnétique) ; d) A une température $T \neq 0$ K, il n'existe pas d'ordre à longue distance en dimension $D = 1$ (voir texte).

Certains modèles ont de plus l'avantage d'être exactement solubles à $D = 1$. S'ils ne le sont pas, l'obtention de solutions approchées par les techniques de calcul courantes en physique statistique, telles que les développements en série à haute température ou les méthodes numériques, est bien plus aisée à $D = 1$ qu'à $D = 2$ ou 3 . Le modèle d'Ising dans lequel les spins n'ont qu'une composante corrélée suivant un seul axe z a ainsi été résolu à une dimension dès 1925. Dans les composés magnétiques réels, les interactions entre spins sont largement isotropes et en général bien décrites par l'hamiltonien de Heisenberg-Dirac : $H = -J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$ dans le cas simple d'une chaîne uniforme

avec interactions entre premiers voisins, J étant la constante de couplage entre deux spins voisins ; $J > 0$ correspond au ferromagnétisme (spins parallèles) et $J < 0$ à l'antiferromagnétisme (spins antiparallèles) (figure 1). La diagonalisation de H dans le cas antiferromagnétique (AF) est un problème difficile. En effet, la chaîne de spins AF est le siège de grandes fluctuations quantiques. L'existence de ces fluctuations est une caractéristique générale de l'antiferromagnétisme car, contrairement au ferromagnétisme, l'arrangement antiparallèle des spins ne permet pas de regrouper ces derniers en blocs de spin de plus en plus grand dont le caractère quantique disparaît. Plus rigoureusement, l'état dit « de Néel » dans lequel S_z prend alternativement les valeurs S et $-S$ n'est pas un état propre de l'hamiltonien. A $D = 3$, l'état fondamental d'un antiferromagnétique s'écarte peu de l'état de Néel ; la déviation de point zéro est petite, $(S - \langle S_z \rangle) / S \ll 1$, et donc les fluctuations quantiques sont faibles, ce qui n'est pas du tout le cas à $D = 1$.

Une autre caractéristique remarquable des chaînes est l'absence d'ordre magnétique à $T \neq 0$ K, contrairement aux systèmes 3D qui présentent une transition vers une phase ordonnée ferromagnétique (F) à la température de Curie T_C ou AF à la température de Néel T_N .

Avant 1970, les propriétés thermodynamiques statiques des chaînes AF, comme la susceptibilité magnétique, avaient été calculées de manière exacte ou approchée, principalement pour les valeurs du spin $S = 1/2$ et $S = \infty$ [1], ainsi que le spectre de leurs états excités [2]. Ce spectre forme un continuum s'étendant depuis l'état fondamental

sans gap d'énergie. La similarité de comportement entre la chaîne de spins classiques ($S \rightarrow \infty$) et de spins $1/2$ laissait alors supposer qu'il en était de même pour toute valeur du spin.

A partir de 1960, des expériences furent menées activement sur des composés magnétiques quasi-1D où les ions magnétiques sont couplés fortement suivant un axe et faiblement perpendiculairement à cet axe [1-2]. L'archétype de la chaîne AF est alors $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$, en abrégé TMMC, dans lequel les ions Mn(II) de spin $5/2$ sont couplés par une interaction intra chaîne 10^4 fois plus forte que l'interaction inter chaînes. La faiblesse de cette dernière fait que l'ordre magnétique tridimensionnel s'établit à très basse température, $T_N = 0,84$ K, ce qui ouvre une large fenêtre de températures où le comportement est purement 1D. Des sels d'ions Cu(II) formant des chaînes AF de spin $1/2$ sont aussi étudiés, ainsi que des composés de Ni(II) tels que CsNiF_3 proches de la chaîne ferromagnétique de spin 1. Les expériences confortent les théories existantes [1-2].

En 1982, le physicien théoricien F.D.M. Haldane énonce une conjecture dérangeante [3] : un « gap » doit s'ouvrir au bas de la bande d'énergie entre l'état fondamental singulet et le continuum d'états excités dans les chaînes AF de spin entier, au contraire de celles de spin demi-entier qui sont sans « gap ». Cet effet quantique nouveau allant à l'encontre des idées communément admises suscite d'abord de vives polémiques et est à l'origine d'un regain d'intérêt pour le magnétisme unidimensionnel. C'est la mise en évidence expérimentale du gap sur un composé de Ni(II) synthétisé par les chimistes de coordination qui démontre la validité de la conjecture de Haldane [4-5]. A peu près à la même époque, la synthèse de chaînes dites bimétalliques qui alternent de manière régulière deux ions magnétiques différents est effectuée [6]. C'est une première étape vers l'aimant moléculaire, mais aussi la création d'une nouvelle chaîne, la chaîne ferrimagnétique (figure 1c) dont la physique reste alors à explorer. Gap de Haldane et chaînes bimétalliques sont à l'origine d'un renouveau du magnétisme unidimensionnel, largement initié par une collaboration étroite et fructueuse entre chimistes et physiciens. Nous en présentons quelques aspects marquants dans cet article.

Objets nouveaux pour conjecture nouvelle : l'étrange histoire du gap de Haldane

Quand Haldane énonça sa conjecture, les spécialistes du magnétisme unidimensionnel refusèrent d'y croire et la prestigieuse revue américaine *Physical Review Letters* n'accepta pas de la publier. Il est vrai que le comportement de la chaîne AF de spins $1/2$ très similaire à celui de la chaîne de spins classiques ($S \rightarrow \infty$) ne plaidait pas en faveur d'effets quantiques extravagants. Or, Haldane conjecture une situation radicalement différente pour $S = 1$ (plus généralement pour S entier) et pour $S = 1/2$: l'état fondamental serait un singulet correspondant à un niveau d'énergie fondamental non dégénéré et le premier état excité, un état triplet séparé du fondamental par une bande d'énergie interdite Δ , i.e. le gap. Ceci a une conséquence immédiate dramatique : lorsque la température est abaissée en dessous de Δ/k_B , où k_B est la constante de Boltzmann, les niveaux excités se dépeuplent et seul le niveau fondamental singulet, donc non magnétique, est occupé. En bref, le magnétisme disparaît quand $T \rightarrow 0$, ce qui peut se constater

aisément par une mesure de la susceptibilité magnétique, cette dernière devant tendre vers 0 avec T pour toute orientation du champ magnétique de mesure. On verra plus loin que le fait qu'un effet aussi spectaculaire n'ait pas déjà été mis en évidence lors d'expériences n'invalidait pas la conjecture.

Des simulations numériques sur des anneaux finis de N spins 1, N allant jusqu'à 10, apportent en fait la première indication de la validité de la conjecture de Haldane dès 1983 [7]. Ce travail de pionnier de Rémi Jullien et de ses collaborateurs donne une première estimation du gap, $\Delta \approx |J|/4$, et met en évidence sa relative robustesse à l'anisotropie magnétique D de l'ion nickel (II). Celle-ci lève la dégénérescence du premier niveau excité (état triplet), une anisotropie uniaxiale le séparant en deux niveaux et une anisotropie orthorhombique en trois niveaux. L'évolution du niveau excité de plus basse énergie en présence d'anisotropie uniaxiale DS_{iz}^2 est montrée en fonction de $D/|J|$ dans la figure 2. On constate que le gap subsiste en présence d'une anisotropie modérée.

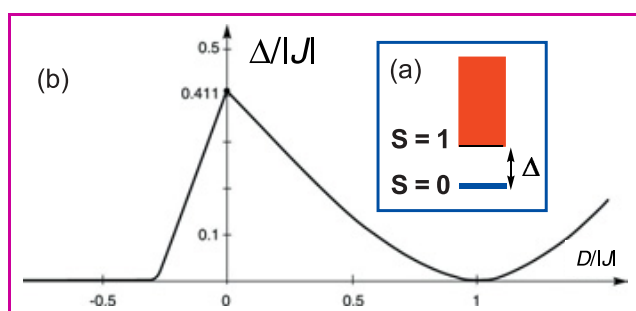


Figure 2 - Le « gap » de Haldane.

a) Représentation simple de la bande interdite Δ entre l'état fondamental singulet $S = 0$ (en bleu) et le niveau excité triplet de plus basse énergie ($S = 1$), surmonté du continuum des niveaux d'énergie (en rouge); b) Variation de $\Delta/|J|$ en fonction de $D/|J|$, en présence d'anisotropie locale uniaxiale DS_{iz}^2 .

Ce travail remarquable ne met pas fin à la polémique, émaillée par une série de commentaires et de réponses aux commentaires. En effet, les simulations numériques effectuées alors sur des anneaux de N spins 1/2 par J.C. Bonner convergeaient très lentement et nécessitaient donc des valeurs élevées de N . Heureusement, il n'en est pas de même pour les spins 1 car le gap limite à quelques spins la longueur de corrélation, distance sur laquelle l'ordre AF s'étend. Dès que N est supérieur à cette limite, on obtient une bonne approximation de la chaîne infinie. Ce n'est évidemment pas le cas des chaînes de spin 1/2 dont la longueur de corrélation diverge quand $T \rightarrow 0$ K. Les résultats de Jullien ont été confirmés et précisés ultérieurement par des simulations numériques plus poussées donnant la valeur définitive du gap, $\Delta = 0,41 |J|$.

Mais l'existence du gap de Haldane a été finalement démontrée de manière irréfutable par les expériences menées en 1987 dans le composé $Ni(C_2H_8N_2)_2NO_2ClO_4$, abrégé en anglais par NENP (nickel(II) 1,2-ethanediamine μ -nitrito perchlorate), réalisation quasi parfaite de la chaîne AF de spin 1, maintenant considéré comme l'archétype du système à « gap » de Haldane [4-5a] (figure 3).

Pourquoi ce long délai entre la prévision théorique et sa vérification ? Jusque-là, les chaînes de Ni(II) de spin 1 étudiées par les physiciens étaient principalement ferromagnétiques comme $CsNiF_3$ et les rares exemples antiferromagnétiques tels que $CsNiCl_3$ avaient des interactions inter chaînes

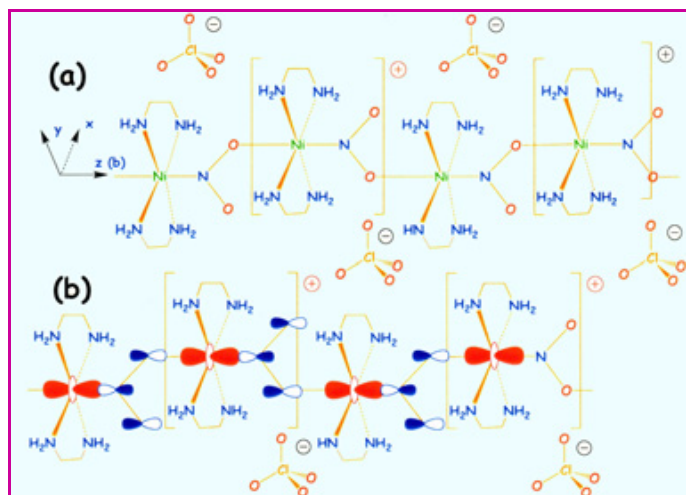


Figure 3 - a) Structure schématique du NENP, le premier composé à gap de Haldane; b) Interaction orbitaire dans la chaîne. Le couplage antiferromagnétique entre ions nickel (II) est assuré par le recouvrement entre orbitales d_{z^2} à travers l'ion nitrite [8].

suffisamment fortes pour induire une transition AF avant que le gap ne se manifeste. Le NENP avait été synthétisé et étudié dans le groupe d'Olivier Kahn en 1982 et les mesures de susceptibilité montraient une décroissance prononcée à basse température, caractéristique d'un gap qui avait été attribuée à tort à l'anisotropie locale D [8]. C'est le dialogue entre deux des présents auteurs, un physicien du magnétisme (J.-P. Renard) et un chimiste familier du NENP (M. Verdagner) qui permet d'identifier ce dernier comme chaîne de Haldane quasi idéale : quelles sont les conditions que doit remplir un système à gap de Haldane ? Comment un chimiste peut-il y répondre ? Quelles en seront les manifestations ?

Un système de Haldane doit satisfaire aux conditions suivantes :

- i) spins entiers, i.e. $S = 1, 2, 3, \dots$; en fait $S = 1$ car le gap est une fonction rapidement décroissante de S : $\Delta \sim 2|J|S \exp(-\pi S)$;
- ii) couplage AF entre spins, i.e. $J < 0$;
- iii) chaînes uniformes, i.e. $J_{i,i+1} \equiv J_{i+1,i+2}$ quel que soit i ;
- iv) faible couplage entre chaînes $|J_{\text{inter}}/J_{\text{intra}}| < 10^{-2}$;
- v) anisotropie locale modérée, i.e. $|D/J| < 1$.

Synthèse raisonnée de « chaînes de Haldane »

Pour observer les propriétés physiques attendues, il faut trouver un (ou plusieurs) composé(s) chimique(s) répondant à ce cahier des charges. Chaque condition ci-dessus – que le chimiste doit « traduire » – impose des contraintes au système. Dans l'ordre :

- i) Le spin 1 ? Ce peut être celui d'un ion paramagnétique d'un élément de transition de la première période (Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+} , Ni^{2+} ou Cu^{3+}). L'ion Ni^{2+} est celui dont les composés sont les plus stables et dont la chimie est la plus simple. Il est peu sensible à l'oxydation ou à la réduction dans les conditions ambiantes. Une configuration octaédrique régulière lui assure un spin 1 (avec deux électrons dans les orbitales e_g^*) ;
- ii) Le couplage antiferromagnétique, $J < 0$? Il nécessite l'utilisation d'un ou plusieurs ligands pontants entre les ions métalliques, permettant un recouvrement fort entre les

orbitales qui portent les électrons célibataires (ou « orbitales magnétiques »), ce qui est le plus souvent observé entre ions paramagnétiques pontés ;

- iii) Chaînes uniformes ? Le ligand pontant et la géométrie du pont doivent être choisis pour obtenir un couplage parfaitement uniforme le long de la chaîne : même ligand, même géométrie (halogénures, azoture, nitrite...);

- iv) Faible couplage entre chaînes ? L'obtention d'un « bon » caractère unidimensionnel nécessite l'éloignement des chaînes dans la phase solide, qui peut être assuré par des contre ions de grande taille, ce qui implique que la chaîne soit chargée ;

- v) Anisotropie locale modérée ? L'ion Ni^{2+} doit être entouré de six atomes identiques (ou « quasi identiques ») à des distances égales afin de minimiser la valeur de l'anisotropie locale (D) qui peut être importante dans les composés du nickel (II).

On comprend qu'il ait été difficile dans ces conditions d'observer expérimentalement les manifestations du gap avant la formulation de la conjecture... Ces conditions sont réunies dans le NENP (figure 3a). Le nickel (II) est dans un environnement octaédrique. Les six voisins sont quatre atomes d'azote de deux molécules d'éthanediamine, formant un plan carré et deux atomes d'oxygène, de part et d'autre du plan carré, appartenant aux ponts nitrite. Le ligand pontant nitrite assure une constante de couplage uniforme le long de la chaîne. Ce choix de ligands permet d'obtenir une chaîne chargée positivement : l'unité de répétition $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2]^+$ est cationique. Cela permet l'introduction des contre ions souhaités. Leur choix se fait de manière raisonnée : l'isolement maximal des chaînes les unes par rapport aux autres pousserait *a priori* à choisir des ions les plus volumineux possibles. L'expérience montre que des contre ions trop volumineux conduisent à « couper la chaîne » et mènent à un complexe binucléaire. Seuls des anions de taille moyenne (ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , I_3^-) permettent d'obtenir des chaînes relativement bien isolées.

NENP est l'archétype des chaînes de Haldane. Il est ensuite possible de varier la structure pour varier les paramètres physiques, J et D . Le remplacement de l'éthanediamine par la 1,3-propanediamine conduit à $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$, dit NINO pour rappeler ses origines barcelonaises. Le remplacement du pont nitrite par un azoture N_3 et l'éthanediamine par la propanediamine conduit à $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{N}_3\text{ClO}_4$, dit NINAZ (J plus fort, D différent). L'utilisation de trois ligands nitrite autour du nickel conduit à une unité de répétition anionique $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_3]^-$ et à l'utilisation d'un contre ion tétraméthylammonium $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ et conduit à $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_3][\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, ou TMNIN (J plus faible) [TMNIN = tétraméthylammonium tris- μ -nitrito nickelate(II)]. De très nombreuses autres chaînes ont suivi, en Espagne, au Japon... Même si NENP et TMNIN préexistaient à la conjecture, cette démarche raisonnée a fortement inspiré les chimistes travaillant dans ce domaine.

L'observation expérimentale du gap

Les propriétés thermodynamiques particulières des systèmes de Haldane aux basses températures sont une conséquence du gap. Lorsque T diminue, la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ d'une chaîne AF sans gap passe d'abord par un maximum et puis décroît faiblement jusqu'à T_N , température de mise en ordre AF 3D sous l'effet des interactions inter chaînes. En dessous de T_N , la susceptibilité parallèle à la direction d'aimantation $\chi_{\parallel} \rightarrow 0$ avec T , alors

que χ_{\perp} reste finie à $T = 0$. Dans le système de Haldane, $\chi \rightarrow 0$ avec T dans toutes les orientations, traduisant la disparition du magnétisme, les interactions inter chaînes devenant alors inefficaces pour établir un ordre 3D. Ceci est illustré dans le cas du NENP. On remarque que la susceptibilité dépend un peu de l'orientation du champ de mesure ; ceci est dû à l'anisotropie locale D . L'excellent accord entre expérience et théorie constaté sur la figure 4 est obtenu avec les paramètres d'échange $J/k_B = -44$ K et d'anisotropie $D/k_B = 9$ K.

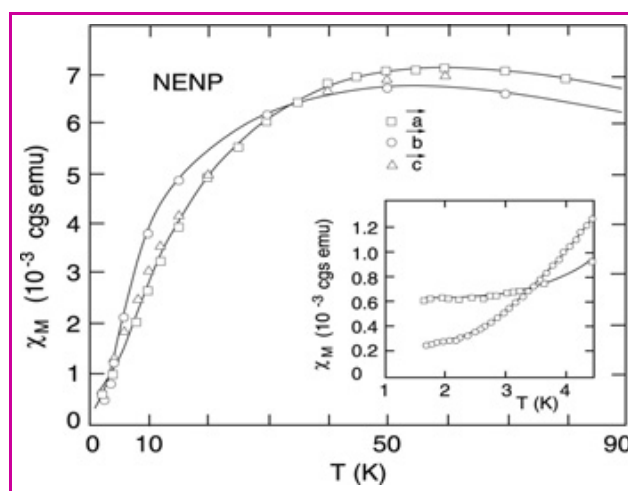


Figure 4 - Susceptibilité magnétique d'une chaîne AF de spin 1 pour deux orientations du champ magnétique appliqué, parallèle et perpendiculaire à l'axe d'anisotropie locale D . Comparaison entre les données expérimentales de NENP et les prévisions théoriques (courbes en trait plein) [5].

Le magnétisme disparu à basse température peut être restauré par l'application d'un champ magnétique H suffisamment intense. En l'absence d'anisotropie, ce dernier a pour effet de séparer l'état triplet excité en trois composantes d'énergies Δ et $\Delta \pm g\mu_B H$ où g est le facteur de Landé (effet Zeeman). A la valeur critique $H_{C1} = \Delta/g\mu_B$, le premier niveau excité croise le niveau fondamental, le gap est fermé et l'aimantation se met à croître. Elle croît jusqu'à un deuxième champ critique $H_{C2} = 4|J|/g\mu_B$ produisant l'alignement total des spins, *i.e.* la saturation de l'aimantation. Ce comportement spécifique d'un système à gap est illustré sur la figure 5 par la courbe d'aimantation $M(H)$ de $(\text{CH}_3)_4\text{NNi}(\text{NO}_2)_3$ (TMNIN) [9].

Par rapport à la mise en évidence indirecte du gap sur les propriétés statiques, la diffusion inélastique de neutrons a l'avantage d'en fournir une mesure directe. La diffusion des neutrons est en effet un outil particulièrement bien adapté à l'étude du magnétisme, aptitude résultant essentiellement du fait que le neutron, particule sans charge et porteuse d'un spin 1/2, peut être considéré comme un aimant microscopique qui interagit fortement avec les moments magnétiques associés aux électrons non appariés du système sondé. Pour le NENP, l'idée à la base des expériences était de mettre en évidence l'existence de la bande d'énergie interdite (le « gap » d'énergie) dans le spectre des excitations magnétiques et de caractériser la nature des états excités, en particulier de vérifier que le gap de Haldane était bien associé à un état excité triplet de spin $S = 1$.

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons ont été réalisées en première mondiale en 1985, avec le

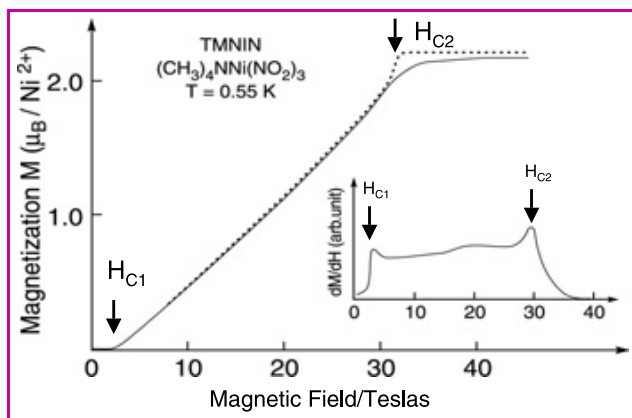


Figure 5 - Aimantation $M(H)$ de TMNIN en fonction du champ magnétique à 0,55 K.

La courbe en pointillés est la courbe théorique calculée pour $J/k_B = -12$ K et $g = 2.25$. La dérivée dM/dH montrée en encart présente deux pics pour les champs critiques H_{C1} et H_{C2} où l'aimantation varie brusquement et correspondant respectivement à la réapparition et à la saturation de l'aimantation [9].

spectromètre « trois axes » DN1 alors installé sur l'un des canaux du réacteur Siloé au CEA-Grenoble [4]. Des mesures complémentaires plus précises ont ensuite été effectuées sur les installations du réacteur à haut flux de l'Institut Laue-Langevin entre 1986 et 1991, mesures qui ont porté en particulier sur la caractérisation détaillée de l'évolution de la dynamique de spin du système soumis à un champ magnétique. Les résultats obtenus ont confirmé sans ambiguïté l'existence d'un état fondamental non magnétique (absence de fluctuations magnétiques de basses énergies) et l'existence de trois gaps, associés à la levée de la dégénérescence de l'état triplet excité sous l'effet de différents termes d'anisotropie locale, relativement forts dans le NENP. La figure 6 montre la courbe « historique » de dispersion des excitations magnétiques dans le NENP et l'existence de trois gaps dont la valeur moyenne, $\approx 1,5$ meV $\approx 0,4|J|$, correspond avec précision à la prédiction théorique. De façon surprenante, cette première mise en évidence incontestable de la conjecture d'Haldane, fruit d'une collaboration

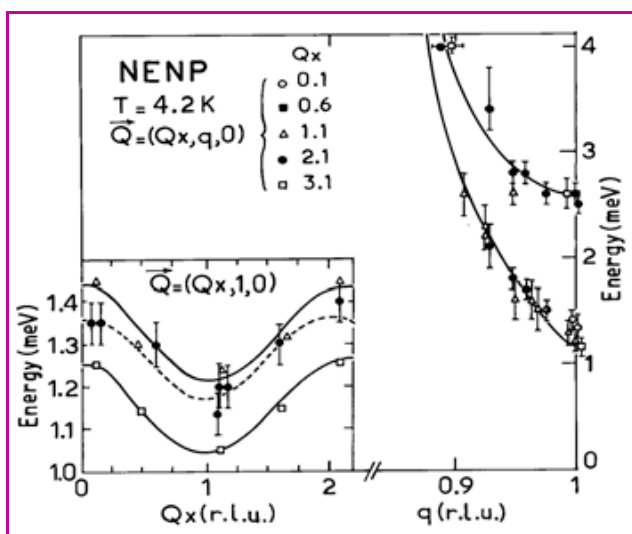


Figure 6 - Excitations magnétiques dans le NENP : dispersion intra chaîne (q) et dispersion inter chaîne (Q_x) montrant l'existence du gap, modulé par l'anisotropie (voir le texte).

exemplaire entre chimistes et physiciens, eut quelques difficultés à être publiée comme en témoigne le terme « presumption » substitué à « evidence » dans le titre de la publication [4] à la demande d'un rapporteur.

Nouveaux hamiltoniens pour des objets inédits : de la chaîne ferrimagnétique à l'aimant

La situation est inversée dans un autre domaine du monde unidimensionnel, les chaînes ferrimagnétiques. Ici, c'est la chimie qui précède la physique et qui lui pose des problèmes non encore résolus. En 1981, paraît dans le *Journal of American Chemical Society* un article annonçant, structures cristallographiques à l'appui, une nouvelle classe de composés de coordination, les chaînes bimétalliques ordonnées [6] : des ions métalliques Cu(II) et Mn(II), reliés par des ponts dithiooxalate (en abrégé dto) forment des chaînes régulières $-(\text{dto-Mn-dto-Cu})_n$ (le cuivre peut aussi être remplacé par du palladium ou du platine). La formule des chaînes est $[\text{CuMn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{dto})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$, en abrégé CuMndto (figure 7b). C'est un tour de force synthétique que d'ordonner régulièrement des ions différents dans une chaîne car il faut surmonter les obstacles cinétiques (les liaisons métal ligand se font et se défont...) et entropiques (éviter le désordre...). L'astuce d'Alain Gleizes, du laboratoire de chimie de coordination de Toulouse, a été d'avoir recours à un précurseur moléculaire, un élément préfabriqué en quelque sorte, $[\text{M}^{\text{II}}(\text{dto})_2]^{2-}$, et de l'utiliser comme pont entre deux ions manganèse (II) pour obtenir la chaîne neutre $[\text{CuMndto}]_n^0$. On transforme ainsi un complexe en ligand. L'utilisation du ligand pontant dissymétrique dto dans la brique $[\text{M}^{\text{II}}(\text{dto})_2]^{2-}$ avec quatre atomes de soufre autour du cuivre, laisse disponibles quatre atomes d'oxygène pour se lier au manganèse et permet de faire alterner de façon parfaitement régulière cuivre et manganèse (figure 7). D'un point de vue magnétique, le pont dithiooxalate laisse prévoir une interaction antiferromagnétique entre spins du cuivre et du manganèse, plus proches voisins, et donc une alternance régulière de spins des ions Mn(II) ($S = 5/2$, « up ») et des ions Cu(II) ($S = 1/2$, « down »). Il s'ensuit donc un spin résultant non nul pour une paire ($S_{\text{paire}} = 5/2 - 1/2$) et pour la chaîne de N paires, $S_{\text{chaîne}} = N(5/2 - 1/2)$ (figure 8). C'est du ferrimagnétisme moléculaire, en reprenant le mot de Louis Néel, défini à propos des perovskites.

Ces chaînes sont une étape importante vers la réalisation du rêve du groupe d'Olivier Kahn à Orsay de bâtir un aimant

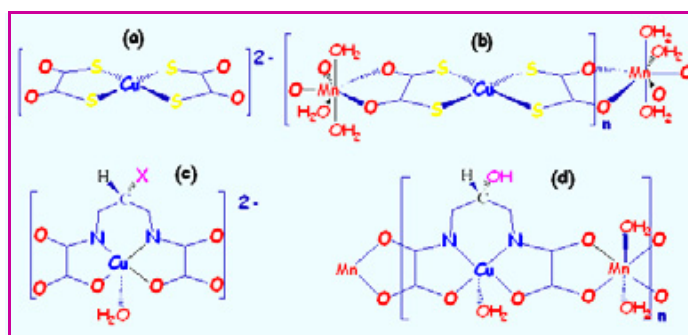


Figure 7 - Structure schématique des précurseurs moléculaires $[\text{Cu}(\text{dto})_2]^{2-}$ (a) et $[\text{Cu}(\text{pbaX})]^{2-}$ (c) et d'un fragment des chaînes bimétalliques ordonnées CuMndto (b) et (CuMnpba-OH) (d).

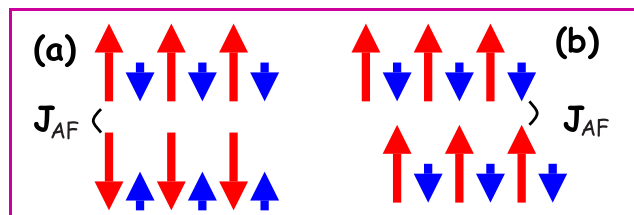


Figure 8 - Structure schématique de spin pour une interaction antiferromagnétique inter chaîne : a) état fondamental diamagnétique ; b) plan ferrimagnétique.

à partir de molécules. Un couplage ferromagnétique peut être obtenu dans un complexe binucléaire Cu-VO [10a], grâce à l'orthogonalité entre orbitales magnétiques. Il est plus délicat de généraliser cette situation d'orthogonalité à l'ensemble d'une chaîne. Une interaction antiferromagnétique entre deux ions voisins est beaucoup plus facile à réaliser. Quand les deux ions ont des spins différents, le spin global est non nul.

Mais quel doit être le magnétisme de la chaîne ? La théorie n'en a pas été faite. Le produit CuMndto est fragile, il se déshydrate facilement, les premières études magnétiques ne sont pas fiables. Chimistes et physiciens s'affairent donc, les uns pour produire des échantillons meilleurs ou différents, les autres pour interpréter les résultats et proposer de nouveaux hamiltoniens. Les premiers travaux dans les groupes de O. Kahn et M. Drillon sont des calculs numériques portant, comme dans le cas des chaînes de nickel, sur des anneaux de spins (ici, alternés 1/2 et 1, puis 1/2 et 5/2) [5b, 11]. Les calculs sont rapidement limités par la taille des anneaux et Joseph Seiden, l'un des théoriciens impliqués dans les discussions, propose une solution élégante et exacte [12]. La chaîne isotrope de spins quantiques \mathbf{s} et de spins classiques \mathbf{S} alternés suivant la séquence $\mathbf{S}_i, \mathbf{s}_i, \mathbf{S}_{i+1}, \mathbf{s}_{i+1}, \dots$, où les spins premiers voisins sont couplés par échange J , est décrite par l'hamiltonien $H = \sum_i H_i$, avec,

en présence d'un champ magnétique \mathbf{B} appliqué suivant l'axe z :

$$H_i = -J(\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_{i+1}) \cdot \mathbf{s}_i - g\mu_B B[(S_{z_i} + S_{z_{i+1}})/2 + s_{z_i}]$$

s_z ne peut prendre que les deux valeurs 1/2 et -1/2, tandis que le spin classique est un vecteur de longueur S pouvant prendre toutes les orientations dans l'espace. Pour $B = 0$, J. Seiden calcule analytiquement en toute rigueur la fonction de partition $Z = \text{Tr} \exp[-H/k_B T]$ en sommant sur les degrés de liberté quantiques et en intégrant sur toutes les orientations des spins classiques. Il en déduit l'énergie libre, les corrélations de paires de spins et donne une expression de la susceptibilité magnétique en champ nul. Le calcul, qui ne tient pas compte de l'anisotropie magnétique et du caractère quantique de S , s'applique bien aux chaînes bimétalliques de Cu(II) ($s = 1/2$) et Mn(II), car ces deux ions sont faiblement anisotropes et le grand spin $S = 5/2$ de Mn(II) est quasi-classique [5b]. Ce modèle et les calculs numériques montrent que la caractéristique du magnétisme des systèmes ferrimagnétiques 1D est l'existence d'un minimum dans la courbe de variation thermique du produit $\chi_M T$ (susceptibilité magnétique molaire) (figure 9). Ils permettent d'évaluer la constante de couplage J entre cuivre et manganèse ($J \approx -60$ K) à partir de l'expérience [11-12]. De nombreux autres chaînes et modèles ont suivi [5b].

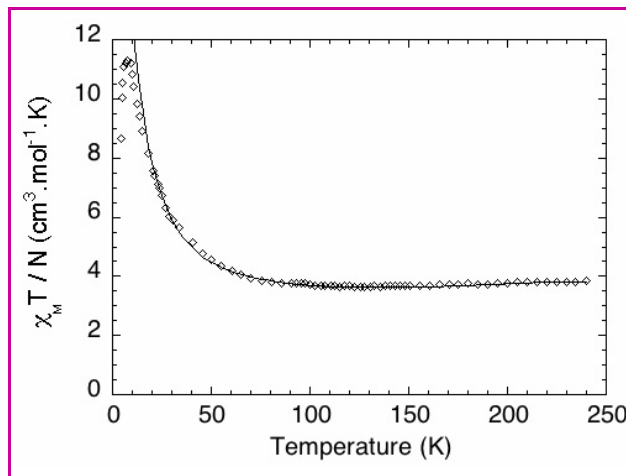


Figure 9 - Variation thermique du produit $\chi_M T$ de la chaîne CuMndto (χ_M , susceptibilité magnétique) : \diamond résultats expérimentaux [11] ; ligne continue, modèle de Seiden [12].

Malheureusement, ces succès synthétiques et théoriques dans l'unidimensionnel, bel exemple d'une collaboration fructueuse entre physiciens et chimistes, théoriciens et expérimentateurs, se heurtent à un problème difficile : les chaînes ne sont jamais parfaitement isolées dans le solide. A basse température, lorsque la longueur de corrélation des spins grandit dans la chaîne, une très faible interaction antiferromagnétique entre les chaînes suffit à entraîner un couplage des chaînes et un état fondamental diamagnétique du système ($S_{\text{total}} = 0$) (figure 8a). C'est le cas de la chaîne CuMndto (ce qui a retardé l'élucidation de son magnétisme...) et de la chaîne Mn(II)(H₂O)₂[Cu(II)(pba)(H₂O)]₂ H₂O (CuMnpba), (pba = 1,3-propylène-bis-oxamate) synthétisée suivant les mêmes principes (figure 7b et d).

Les lecteurs de *L'Actualité Chimique* savent déjà comment Olivier Kahn a résolu ce problème de manière élégante [10, 13]. Puisque couplage antiferromagnétique inter chaîne il y a, il convient de faire en sorte qu'il s'exerce entre plus proches voisins de deux chaînes différentes ayant des spins différents [Cu(II) et Mn(II)] et non entre spins identiques [deux Mn(II) ou deux Cu(II)]. Il « suffit » de décaler les chaînes (figure 8b) ! Cette idée simple de modification de la structure de spin trouve son prolongement chimique dans la modification du réseau de liaisons hydrogène entre les chaînes, grâce à une variation subtile de la brique moléculaire, en ajoutant un groupe « OH » sur le ligand pba [10a]. On obtient alors des plans ferrimagnétiques. Le premier aimant bimétallique ferrimagnétique est ainsi né [13]. Ce faisant, le chimiste est passé de l'ingénierie moléculaire (briques et chaînes ordonnées) à l'ingénierie de cristal (organisation des chaînes en plans).

Il ne subsiste plus, apparemment, qu'un problème : la température de transition vers l'état magnétique ordonné à longue distance, $T_{\text{Curie}} = 4,6$ K, est bien trop faible pour des applications ! Elle reflète bien sûr la faiblesse des interactions entre chaînes et entre plans ferrimagnétiques, difficile à augmenter. Mais surtout, la stratégie unidimensionnelle utilisée néglige deux éléments importants :

- a) il n'existe pas d'ordre à longue distance dans un composé unidimensionnel à une température différente de 0 K ! ;
- b) pour obtenir un aimant, il faut un ordre tridimensionnel.

Le premier élément est en quelque sorte un pied de nez du monde unidimensionnel à ceux qui croient y voir un

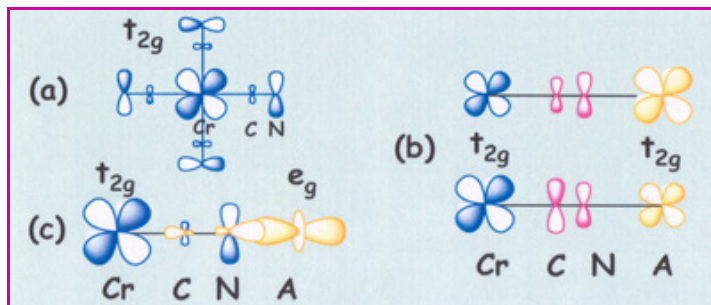


Figure 10 - Interaction d'échange dans les analogues magnétiques de bleu de Prusse.

a) Orbite magnétique de symétrie t_{2g} dans le complexe $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$; b) Orbitales moléculaires obtenues par recouvrement des orbitales magnétiques t_{2g} des ions $\text{Cr}(\text{III})$ (à gauche) et $\text{A}(\text{II})$ (à droite), à l'origine de l'antiferromagnétisme; c) Orthogonalité des orbitales t_{2g} de l'ion $\text{Cr}(\text{III})$ et e_g de l'ion $\text{A}(\text{II})$, à l'origine du ferromagnétisme.

raccourci vers la compréhension du monde 3D : le monde 1D a ses propres lois, spécifiques ! L'absence d'ordre se comprend aisément grâce à un argument thermodynamique du physicien Lev Landau. On sait que ce qui détermine l'état fondamental d'un système est la variation d'enthalpie libre $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Le système évolue de manière à ce que $\Delta G < 0$. Dans une chaîne ordonnée, ferromagnétique par exemple (figure 1a), l'évolution que constitue le renversement d'une moitié de la chaîne coûte l'énergie J correspondant à la constante de couplage (figure 1d). Le terme enthalpique $\Delta H = J (> 0)$ est donc défavorable à cette évolution. Par contre, le renversement peut se produire en N endroits de la chaîne. Comme l'entropie est $\Delta S = k_B \cdot \ln N$ (k_B , constante de Boltzmann), il existe une température T en dessous de laquelle le terme entropique $-T \cdot \Delta S = -k_B T \cdot \ln N$, négatif, devient supérieur en valeur absolue au terme enthalpique J , puisque N peut tendre vers l'infini. L'état désordonné de la figure 1d devient l'état fondamental. Par contre, si $T = 0 \text{ K}$, le terme entropique est strictement nul, le terme enthalpique l'emporte. L'ordre règne (figure 1a). Il n'existe d'ordre magnétique à longue distance à $T \neq 0 \text{ K}$, quelle que soit l'anisotropie, que dans le monde à trois dimensions [14].

Cette idée simple n'a cheminé que lentement chez les chimistes moléculaires, très préoccupés par les chaînes [15]. Ici encore, ce sont des discussions entre les auteurs de cet article que sont nées à la fin des années 80, les idées de construction directe de réseaux tridimensionnels à l'aide de précurseurs moléculaires capables de créer des interactions fortes dans les trois directions de l'espace [15, 5c]. Parmi les « briques » possibles, le complexe hexacyanochromate $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ possède quelques avantages. C'est une brique moléculaire très stable et inerte. Sa géométrie est parfaitement octaédrique. Il comporte trois électrons (d^3) dans des orbitales de symétrie t_{2g} , délocalisées dans les trois directions de l'espace (figure 10a). Il a un spin total $3/2$, spin maximal pour un complexe $[\text{B}(\text{CN})_6]$. C'est une base de Lewis qui réagit facilement avec des acides de Lewis paramagnétiques de type A^{2+} ($\text{A} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Les systèmes obtenus, analogues du fameux bleu de Prusse, dont on a fêté le tricentenaire de la découverte en 2004, ont une structure cubique à faces centrées, pouvant présenter des stœchiométries différentes. La figure 11 représente un dérivé $\text{A}_1[\text{Cr}(\text{CN})_6]_1$ où A et Cr possèdent chacun un nombre Z de plus proches voisins magnétiques, $Z = 6$. Dans le solide, les enchaînements $\text{Cr}-\text{CN}-\text{A}$ sont pratiquement linéaires et l'on peut donc contrôler de manière relativement facile le recouvrement (figure 10b) et l'orthogonalité des orbitales

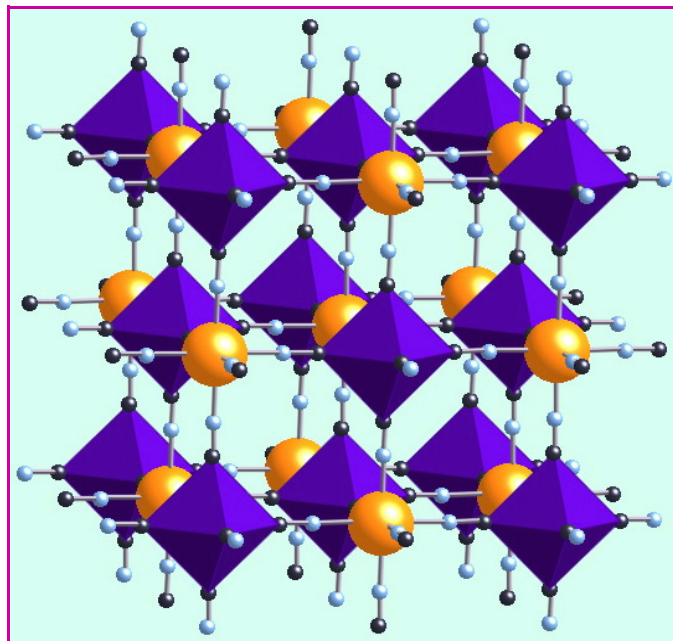


Figure 11 - Structure cubique à faces centrées d'un analogue du bleu de Prusse $\text{A}_1[\text{B}(\text{CN})_6]_1$: B au centre des octaèdres bleus, entouré d'ions cyanure (carbone, sphères noires et azote, sphères bleu clair); A , sphères jaunes.

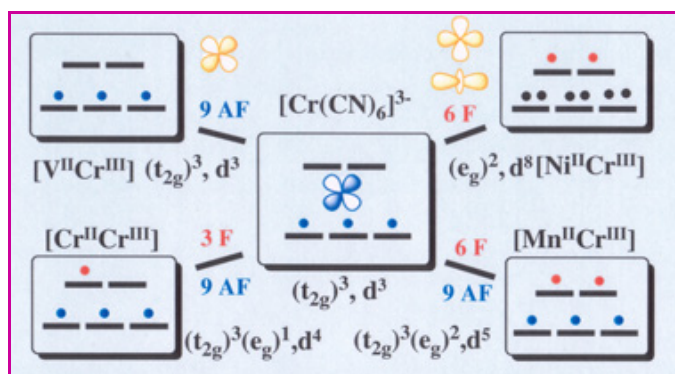


Figure 12 - Optimisation des interactions ferro- et antiferromagnétiques pour quelques paires $\text{Cr}-\text{A}$ d'analogues magnétiques du bleu de Prusse.

magnétiques t_{2g} et e_g (figure 10c). Si l'on retient, avec le modèle de champ moléculaire de Néel, que toutes choses égales par ailleurs, la température de Curie $T_C \propto Z |J|$, il « suffit » de trouver la valeur maximale de J en jouant sur la structure électronique des ions A pour obtenir une température de Curie élevée. Les interactions d'échange magnétiques entre $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ et quelques ions A^{2+} sont illustrées dans la figure 12. Chaque paire d'électrons (un électron sur le chrome, l'autre sur A) contribue à l'interaction d'échange (orthogonalité = interaction ferromagnétique J_F ; recouvrement = interaction antiferromagnétique J_{AF}). La somme des contributions conduit à $J = \sum_{\text{paires}} (J_F + J_{AF})$. Pour les ions $\text{Ni}(\text{II})$, les orbitales magnétiques sont deux orbitales e_g , qui sont toutes deux orthogonales aux orbitales t_{2g} . Toutes les interactions entre les électrons du nickel (II) et du chrome (III) sont donc ferromagnétiques. L'expérience le confirme dans le composé $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, présentant un ordre ferromagnétique en dessous de $T_C = 90 \text{ K}$ [16]. Les ions $\text{Mn}(\text{II})$, d^5 , possèdent des électrons célibataires à la fois dans des orbitales

t_{2g} et e_g . Il y a donc coexistence d'interactions ferromagnétiques F ($t_{2g} - e_g$) et d'interactions antiferromagnétiques AF ($t_{2g} - t_{2g}$), la constante de couplage J est la somme des deux contributions. L'expérience et le calcul montrent que dans ce cas, l'interaction est antiferromagnétique. Le composé $\text{CsMn}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, obtenu par D. Babel, présente un ordre ferrimagnétique en dessous de $T_C = 90 \text{ K}$ [5c]. Si l'on souhaite obtenir des températures plus élevées, il suffit d'augmenter la valeur absolue de la constante de couplage antiferromagnétique J , en diminuant les contributions ferromagnétiques, et le nombre d'électrons e_g , ce qui est fait avec le chrome (II), d^4 , ($T_C = 240 \text{ K}$ pour $\text{Cr}^{\text{III}}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$), et mieux encore avec le vanadium (II), d^3 , où il n'existe plus que des interactions antiferromagnétiques ($T_C = 315 \text{ K}$ pour $\text{V}^{\text{II}}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$) (figure 12). La température ambiante est atteinte [17]. Avec le composé $\text{KV}^{\text{II}}_1[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_1$ synthétisé par Greg Girolami [5c], en jouant sur la stœchiométrie, on atteint $T_C = 376 \text{ K}$, au-dessus de la température d'ébullition de l'eau.

Conclusion

Dans son fameux papier de 1983, Haldane a été le premier à démontrer comment les fluctuations quantiques d'un système quasiment isotrope pouvaient, suivant la valeur du spin, donner naissance ou pas à une excitation magnétique cohérente et « massive ». Le composé de coordination NENP a été la première chaîne antiferromagnétique de spin 1 sur lequel le gap d'Haldane a pu être mis en évidence quantitativement. Il a ouvert le domaine des systèmes quantiques « à gap ». A la suite de ces travaux, beaucoup d'autres systèmes à gap de spin ont été synthétisés et étudiés à la fois théoriquement et expérimentalement. Ainsi, la chaîne de Heisenberg de spin 1/2 avec interactions antiferromagnétiques entre spins premiers et deuxièmes voisins (chaîne dite « J_1 - J_2 ») offre un cas de dimérisation spontanée lorsque $J_2/J_1 > 0,25$, avec ouverture d'un gap dû au renforcement des fluctuations quantiques par la frustration.

Le cas le plus intéressant est probablement celui de l'échelle de spin antiferromagnétique isotrope à n montants. Pour ce système, l'état fondamental et le spectre des excitations magnétiques dépendent de la parité de n . Pour n impair, le comportement est celui de la chaîne de Heisenberg de spin 1/2, alors que pour n pair le comportement est celui de la chaîne d'Haldane, avec un gap $\sim 2|J|S \exp(-n)$.

L'intérêt pour ces systèmes s'est considérablement renforcé après la prédiction théorique suivant laquelle l'injection de porteurs de charge dans une échelle de spin 1/2 à deux montants pourrait donner naissance à un mécanisme d'appariement mettant en jeu les corrélations magnétiques, peut-être similaire à celui mis en jeu dans les supraconducteurs à haute température critique [18]. De fait, une supraconductivité avec $T_{\text{critique}} \approx 10 \text{ K}$ a été trouvée sous une pression de 30 kbar dans le système à échelle de spin $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{13,6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

D'un autre côté, après la première chaîne ferrimagnétique $\text{CuMn}^{\text{II}}\text{dtdo}$ de Gleizes, le système $\text{CuMn}(\text{pbaOH})$ de Kahn et l'analogue VCr du bleu de Prusse de Ferlay ont été les premiers systèmes moléculaires bimétalliques conçus de manière rationnelle à s'ordonner magnétiquement, l'un à basse température, l'autre à la température ambiante. Ces avancées en matière d'aimants moléculaires ont connu des développements récents dans deux directions : celle des aimants multifonctionnels et celles des molécules aimants ou chaînes aimants. Dans le premier cas, il s'agit d'exploiter

la flexibilité de la chimie moléculaire pour condenser dans un même matériau plusieurs fonctions ; ainsi, un aimant pourra-t-il voir augmenter son aimantation sous irradiation, ou pourra-t-on photo-induire une transition diamagnétique-ferrimagnétique : c'est le photomagnétisme. Tel autre aimant sera conçu pour être optiquement actif (aimant chiral), faisant naître des propriétés magnéto-optiques nouvelles grâce à l'interaction de l'activité optique et de l'aimantation.

Dans le cas des « molécules aimants » ou « chaînes aimants », les systèmes moléculaires (molécules ou chaînes) sont conçus pour présenter une grande barrière d'anisotropie uniaxiale magnétique (fort spin S , forte levée de dégénérescence en champ nul D) entre une orientation des moments magnétiques « up » et « down ». Lorsque l'on refroidit le système sous champ magnétique, les moments magnétiques des molécules restent alignés en l'absence de champ, sans interaction entre les molécules. On peut observer l'effet tunnel quantique magnétique macroscopique dans ces systèmes [13b, 19]. Le phénomène de relaxation lente de l'aimantation peut être envisagé pour stocker de l'information magnétique au niveau moléculaire, l'effet tunnel pour le calcul quantique.

Les travaux relatés ici vont des systèmes à gap de Haldane, à état singulet fondamental, aux aimants à précurseurs moléculaires, à état fondamental ordonné à longue distance, en passant par les chaînes ferrimagnétiques. Ils participent du mouvement plus général qui conduit de la molécule au matériau à propriété prévisible, autant que faire se peut de manière rationnelle. Notre contribution n'aurait pas été telle sans un aller-retour constant et confiant entre chimie et physique, théorie et expérience, apprentissage et élaboration de concepts et de langage communs, ni sans les relations amicales qui se sont progressivement tissées entre les protagonistes [20].

Avant de conclure, nous souhaitons souligner l'apport de nombreux collaborateurs dont les noms figurent en références. Nous leur sommes particulièrement redevables et reconnaissants. Parmi eux, nous voudrions saluer les précurseurs qu'ont été Joseph Seiden, Jean Rossat-Mignod et Olivier Kahn, trop tôt décédés. Nous leur dédions ces souvenirs scientifiques, qui auraient été moins lumineux sans leur talent.

Références

- [1] De Jongh L.J., Miedema A.R., Experiments on simple magnetic model systems, *Adv. Phys.*, **1974**, *23*, p. 1.
- [2] Steiner M., Villain J., Windsor C.G., Theoretical and experimental studies on one-dimensional magnetic systems, *Adv. Phys.*, **1976**, *25*, p. 87.
- [3] Haldane F.D.M., Continuum dynamics of the 1-D Heisenberg antiferromagnet: Identification with the $O(3)$ nonlinear sigma model, *Phys. Lett. A*, **1983**, *93*, p. 464.
- [4] Renard J.-P., Verdaguer M., Regnault L.-P., Erkelens W.A.C., Rossat-Mignod J., Stirling W.G., Presumption for a quantum energy gap in the quasi one-dimensional $S=1$ Heisenberg antiferromagnet $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$, *Europhys. Letters*, **1987**, *3*, p. 945.
- [5] *Magnetoscience: molecules to materials*, J.S. Miller, M. Drillon (eds), Wiley-VCH, Weinheim : a) Renard J.-P., Regnault L.-P., Verdaguer M., Haldane quantum spin chains, **2001**, *1*, p. 49 ; b) Georges R., Borrás-Almenar J.J., Coronado E., Curély J., Drillon M., One-dimensional magnetism: An overview of the models, **2001**, *1*, p. 1 ; c) Verdaguer M., Girolami G., Magnetic Prussian Blues, **2004**, *V*, p. 283.
- [6] Gleizes A., Verdaguer M., Ordered magnetic bimetallic chains: a novel class of one-dimensional compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 7373.
- [7] a) Botet R., Jullien R., Kolb M., Finite-size-scaling study of the spin-1 Heisenberg-Ising chain with uniaxial anisotropy, *Phys. Rev. B*, **1983**, *28*, p. 3914 ; b) Botet R., Jullien R., Ground-state properties of a spin-1 antiferromagnetic chain, *Phys. Rev. B*, **1983**, *27*, p. 613.
- [8] Meyer A., Gleizes A., Girerd J.-J., Verdaguer M., Kahn O., Crystal structures, magnetic properties, and orbital interaction in catena- μ -nitrito

- (1,2-diaminoethane) nickel(II) perchlorate and triiodide, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, p. 1729.
- [9] Takeuchi T., Hori H., Yosida T., Yamagishi A., Katsumata K., Renard J.-P., Gadet V., Verdaguer M., Date M., Magnetization process of Haldane materials TMNIN and NINAZ, *J. Phys. Soc. Japan*, **1992**, 61, p. 3262.
- [10] Un hommage à Olivier Kahn, *L'Act. Chim.*, juin 2001 : a) Verdaguer M., Magnétisme moléculaire, p.9 ; b) Gatteschi D., Des aimants moléculaires aux molécules magnétiques, p. 21.
- [11] Verdaguer M., Gleizes A., Renard J.-P., Seiden J., Susceptibility and magnetization of $\text{CuMn}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2 \cdot 7.5 \text{H}_2\text{O}$: first experimental and theoretical characterization of a quasi-one dimensional ferrimagnetic chain, *Phys. Rev. B*, **1984**, 29, p. 5144.
- [12] Seiden J., Propriétés statiques d'une chaîne isotrope alternée de spins quantiques 1/2 et de spins classiques, *J. Physique Lettres*, **1983**, 44, p. L947.
- [13] Pei Y., Verdaguer M., Kahn O., Sletten J., Renard J.-P., Ferromagnetic transition in a bimetallic molecular system, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, p. 7428.
- [14] Renard J.-P., Magnetic phase transitions in low-dimensional systems, *Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials*, NATO ASI Series B, P. Delhaes, M. Drillon (eds), Kluwer, Dordrecht, **1987**, 168, p. 125.
- [15] Gadet V., Bujoli-Dœuff M., Force L., Verdaguer M., El Malkhi K., Deryo A., Besse J.-P., Chappert C., Veillet P., Renard J.-P., Beauvillain P., Towards high T_C ferro- and ferri-magnetic bi- and tri-dimensional materials from molecular precursors, *Magnetic Molecular Materials*, NATO ASI Series E, D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio (eds), Kluwer, Dordrecht, **1991**, 198, p. 281.
- [16] Gadet V., Mallah T., Castro I., Verdaguer M., Veillet P., High T_C Molecular-based ferromagnets: $\text{CsNiCr}(\text{CN})_6$ a ferromagnetic system with $T_C = 90\text{K}$, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 9213.
- [17] Ferlay S., Mallah T., Ouahès R., Veillet P., Verdaguer M., A room-temperature organometallic magnet based on Prussian Blue, *Nature*, **1995**, 378 (6558), p. 701.
- [18] Dagotto E., Riera J., Scalapino D., Superconductivity in ladders and coupled planes, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, p. 5744.
- [19] Gatteschi D., Sessoli R., Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 268.
- [20] Ce mouvement de rapprochement entre physiciens et chimistes en magnétisme moléculaire se poursuit au niveau européen avec le réseau d'excellence « Magmanet » (coordinateur : Dante Gatteschi, Florence). L'un des objectifs est la construction d'un espace européen de recherche dans ce domaine. Un autre objectif non négligeable est l'information de l'opinion publique sur les recherches menées à la frontière de la connaissance. Nous souhaitons que notre article, dans le cadre de l'initiative bienvenue de la célébration de l'Année mondiale de la physique par *L'Actualité Chimique*, puisse être considéré comme une contribution à cet effort de diffusion vers un public averti.



De gauche à droite : V. Gadet, M. Verdaguer, J.-P. Renard et L.-P. Regnault.

Véronique Gadet

est professeur de chimie en classe préparatoire PC au Lycée Chaptal à Paris. Elle a effectué une thèse sur « les matériaux magnétiques moléculaires : du gap de Haldane à l'aimant » à l'Université Pierre et Marie Curie.

Louis-Pierre Regnault¹

est directeur de recherche au Centre d'Études Nucléaires et à l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble. Il dirige le laboratoire de diffusion neutronique au CEA-Grenoble depuis 1995 et est responsable de la ligne CRG IN22 à l'ILL.

Jean-Pierre Renard²

est directeur de recherche émérite du CNRS à l'Institut d'Électronique Fondamentale, de l'Université Paris-Sud. Il y a créé et dirigé l'équipe Magnétisme et microstructures et a reçu la Médaille d'argent du CNRS pour ses travaux sur le magnétisme en 1990.

Michel Verdaguer (auteur correspondant)³

est professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie. Pour ses travaux en magnétisme moléculaire, il a reçu les prix Paul Pascal de l'Académie des sciences en 1997 et Pierre Süe de la SFC en 2003.

¹ Courriel : regnault@ill.fr

² Courriel : jean-pierre.renard@ief.u-psud.fr

³ 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.
Courriel : miv@ccr.jussieu.fr
<http://www.ccr.jussieu.fr/cim2/activites/m3/m3.html>

La verrerie hermétiquement étanche sans graisse et ultra propre

Bagues d'étanchéité PTFE Glindemann®

Informations techniques : www.glindemann.net, Echantillons libres : dglinde@aol.com.

Une alternative économique et étonnamment efficace aux manchons et bouchons en PTFE pour joints coniques en verre. Les fuites sont extraordinairement faibles : Taux de fuite d'air $< 10^{-8} \dots 10^{-6}$ mBar * Litre / sec. Taux de fuite de solvant $< 0.1 \dots 0.03$ mg/jour. Température $-200 \dots +300$ °C. Utiles pour le stockage hermétique de produits chimiques et d'échantillons dans des pots en verre ou bien des appareils. S'adaptent aux pinces en plastique pour joints. La verrerie chimique pharmaceutique et organo-métallique et l'échantillonnage de chimie environnementale sont quelques-unes des nombreuses applications.



50 bagues en PTFE sur un tube pour un joint de 29 mm.
L'anneau ne se déforme pas et est réutilisable.
Prix : environ 25 Euros par paquet de 50 bagues PTFE.

Distributeurs et numéros de catalogue : (Aldrich, Carl Roth (Roth-Sochiel), Fisher Scientific, Quadrolab (Sodipro), VWR)
www.glindemann.net
GLINDEMANN cherche un distributeur français en France.

