# (Nano)magnétisme moléculaire

Michel Verdaguer, Anne Bleuzen, Rodrigue Lescouëzec, Valérie Marvaud et Cyrille Train

#### Résumé

Le magnétisme moléculaire est une discipline récente qui conçoit, réalise, étudie de nouveaux objets moléculaires magnétiques à propriétés prévisibles et veille à leurs applications. L'article est un survol des efforts de recherche dans le domaine du nanomagnétisme moléculaire. Les molécules-aimants ou les chaînes-aimants, découvertes récemment, présentent à la fois des propriétés d'aimants durs classiques et l'effet tunnel quantique magnétique. Cet effet a été caractérisé expérimentalement pour la première fois sur ces molécules-aimants. Ces systèmes ouvrent une voie vers le stockage d'une information magnétique sur une molécule et vers le calcul quantique électronique. Les matériaux magnétiques moléculaires multifonctionnels sont une ouverture à la fois vers le plus petit et vers le plus complexe. L'intérêt et les limites de l'approche moléculaire « bottom-up » vers le nanométrique sont brièvement discutés.

### Mots-clés

Anisotropie magnétique, effet tunnel quantique magnétique, interaction d'échange, matériaux magnétiques multifonctionnels, molécule-aimants, nanomagnétisme, photomagnétisme.

#### **Abstract**

#### Molecular (nano)magnetism

Molecular magnetism is a recent discipline which designs, synthesizes, studies and uses new molecular magnetic objects with predictable properties. The paper is an overview of some research endeavours in the field of molecular nanomagnetism. The recently appeared single molecule magnets and single chain magnets present both properties of classical hard magnets and the magnetic quantum tunneling effect. The last effect was experimentally discovered on those single molecule magnets. Multifunctional magnetic molecular materials open a perspective not only towards the smallest but towards the more complex. Interest and limitations of the « bottom-up » molecular approach towards nanodimensions are briefly discussed.

### **Keywords**

Exchange interaction, magnetic anisotropy, magnetic quantum tunneling effect, multifunctional magnetic materials, single molecule magnets, nanomagnetism, photomagnetism.

# Maîtriser le spin

Dans le domaine du magnétisme, parallèlement à l'essor du travail sur les nanoparticules magnétiques constituées d'oxydes ou de métaux tridimensionnels (voir l'article de B. Chaudret), le magnétisme moléculaire est un domaine en plein développement [1-4].

On peut définir le magnétisme moléculaire comme la discipline scientifique qui conçoit, réalise, étudie et exploite des systèmes magnétiques moléculaires possédant des propriétés nouvelles mais prévisibles. De manière plus générale, il s'agit de la chimie, de la physique et (en partie) de la biologie des systèmes moléculaires à couches ouvertes, possédant des électrons « célibataires ». Le magnétisme moléculaire associe étroitement, de manière pluridisciplinaire, chimistes moléculaires, physiciens du magnétisme, spectroscopistes, physiciens et chimistes quantiques, ingénieurs. Les lecteurs de L'Actualité Chimique ont pu se familiariser avec ce domaine grâce au numéro spécial en hommage à Olivier Kahn [5].

La spécificité des systèmes magnétiques moléculaires est la présence, sur la molécule, d'électrons célibataires, dotés d'un spin, d'un moment magnétique qui est indissolublement source et sonde des propriétés (figure 1).

Tous les ingrédients nécessaires à d'importantes applications dans le domaine nanométrique sont déjà réunis dans

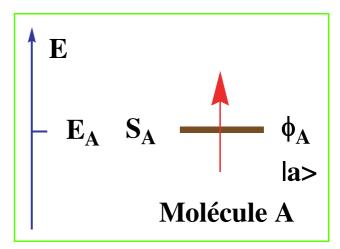


Figure 1 - L'électron célibataire (doté d'une charge électrique, d'un moment magnétique élémentaire, d'un spin S) est décrit dans une molécule A par une fonction d'onde  $\phi_A$  ou |a>). Il est à la fois la source des propriétés magnétiques et la sonde qui permet de les étudier...

cette situation d'un spin porté par une molécule dont la taille peut varier entre un et plusieurs centaines de nanomètres: un spin élémentaire est capable de prendre deux orientations sous l'influence du champ magnétique. Le phénomène peut être modulé par des stimuli extérieurs: température, lumière, pression en vue du stockage et de la transmission de l'information, calcul, affichage et commutation, etc.

Le travail du chimiste dans ce domaine est de concevoir et de synthétiser des molécules dont l'état fondamental possède un spin de valeur élevée, de coupler les spins entre eux, d'associer cette propriété magnétique à d'autres propriétés en fonction des applications recherchées (couleur, solubilité, anisotropie...). Cette démarche est illustrée par le schéma de la figure 2. Le nanomagnétisme peut être approché de deux manières : par le haut (« top-down ») ou par le bas (« bottom-up »). La démarche « top-down » est souvent celle des

physiciens, des métallurgistes, des chimistes du solide, qui partent du solide tridimensionnel macroscopique et en réduisent la taille vers le micrométrique, puis le nanométrique. La démarche du chimiste moléculaire est, à l'opposé, la démarche « bottom-up » qui va du domaine subnanométrique au nanométrique. Comme toujours, les choses sont plus complexes : le développement de techniques d'élaboration de couches minces mono- ou oligoatomiques qu'utilisent les physiciens pour créer - sous vide - des objets magnétiques nanostructurés originaux peut être considéré comme relevant de l'approche « bottom-up », tandis que les techniques de contrôle de la croissance de particules de solides tridimensionnels (nanoparticules métalliques ou d'oxydes) sont une variante de l'approche « top-down ». Il est significatif que l'élaboration de ces nouveaux objets contribue à gommer la traditionnelle distinction entre le chimiste « qui crée son propre objet » et le physicien qui l'étudie. Le physicien transforme lui aussi la matière et le chimiste ne se prive pas de l'étudier!

L'élaboration de nano-objets magnétiques moléculaires par l'approche « bottom-up » utilise les méthodes traditionnelles de la chimie moléculaire, le plus souvent en solvant, notamment aqueux, dans des conditions douces de température et de pression, normales ou supercritiques. Les composés obtenus sont dotés de propriétés qui les distinguent nettement de leurs homologues métalliques ou oxydes : faible densité, transparence, solubilité facilitant la mise en forme, extrême diversité liée à des structures d'une infinie variété, fréquente biocompatibilité et capacité de recyclage. Certaines de ces qualités peuvent devenir des inconvénients (faible densité en élément magnétique, solubilité...) qui s'ajoutent à la fragilité, à l'évolution dans le temps (vieillissement) et souvent à la faiblesse des propriétés mécaniques des composés moléculaires. Cela suppose de devoir/ savoir maîtriser les liaisons fortes, qui assurent la stabilité des molécules, et les interactions relativement faibles entre molécules, qui assurent la stabilité des solides moléculaires.

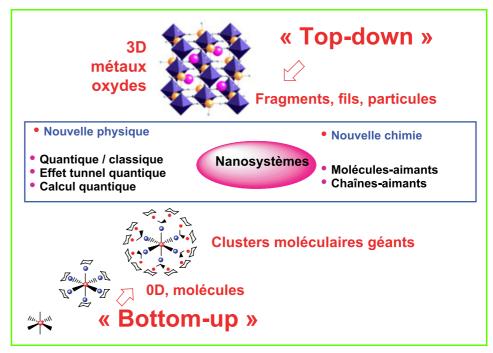


Figure 2 - Les approches « top-down » et « bottom-up » du nanomonde. Le nanomagnétisme moléculaire part du bas, en contrôlant l'assemblage des éléments magnétiques, du subnanométrique au nanométrique, et au-delà grâce aux interactions entre les porteurs de spins géants. Dans le domaine nanométrique, naissent une nouvelle chimie, entre molécule et solide, et une nouvelle physique, entre quantique et classique.

La spécificité du magnétisme moléculaire est de devoir/ savoir contrôler les interactions le plus souvent très faibles, dites interactions d'échange, entre les électrons célibataires (non appariés) qui sont inférieures ou du même ordre de grandeur que les plus faibles des interactions intermoléculaires :  $1-1\,000\,\text{cm}^{-1} \approx 12.10^{-3}-1,2\,\text{kJ.mol}^{-1}$ , comme nous le verrons plus loin. Ces électrons non appariés n'interviennent pas ou peu dans la liaison chimique : ce sont des électrons essentiellement non liants ou antiliants. L'interaction d'échange est une interaction à courte distance, qui permet de prévoir a priori les propriétés magnétiques du composé à partir de l'environnement immédiat du porteur de spin. Elle est souvent plus importante que les interactions magnétiques dipolaires qui s'exercent à longue distance, à travers l'espace. Elle est par exemple à l'origine du ferromagnétisme des métaux de transition comme le fer, le cobalt et le nickel à l'état massif.

Ainsi, la synthèse de matériaux magnétiques moléculaires, nanométriques ou non, utilise le vaste arsenal des méthodes de la chimie moléculaire, organique et inorganique, construisant d'abord la molécule de manière solide, puis l'organisant à l'échelle supramoléculaire grâce à des interactions plus subtiles. Son originalité vient du contrôle des interactions entre électrons célibataires et donc du choix des composants du système, des précurseurs, des ponts entre composants magnétiques, pour construire les édifices de structure et de propriétés magnétiques requises. Pour l'élaboration de nano-objets magnétiques, dans l'approche « bottom-up », le nanomagnétisme moléculaire fait croître ses objets à partir d'éléments de taille subnanométrique (ions de transition et petites molécules) dans des ensembles moléculaires ou supramoléculaires de plus en plus volumineux et complexes, porteurs de moments magnétiques de plus en plus importants. L'anisotropie du système moléculaire (qui privilégie une direction ou un plan, tant sur le plan structural que magnétique) est un autre paramètre à contrôler avec soin.

Le spin moléculaire, quelle que soit sa taille, dote le système d'une propriété et d'une fonction magnétiques. Parallèlement, on peut moduler structure et structure électronique moléculaires pour élaborer des systèmes multifonctionnels associant à la fonction magnétique d'autres fonctions utiles : électriques, optiques, thermiques, mécaniques...

Nous n'envisageons ci-après que quelques applications liées à la solution de problèmes sociaux contemporains : environnement, santé, stockage de l'information, calcul quantique. Nous utilisons, sans les développer, les avancées fondamentales de la connaissance qui ont résulté ou résulteront de l'apparition de nouveaux systèmes magnétiques moléculaires. A elles seules, ces recherches fondamentales justifieraient le développement de cette recherche pluridisciplinaire : bistabilité et commutation, systèmes anisotropes à haut spin associés à l'effet tunnel quantique magnétique et au calcul quantique par spin électronique, dynamique de spins des systèmes de basse dimension (transition de spin Peierls, gap de Haldane...) [6], exploration du domaine mésoscopique entre systèmes classiques et quantiques, notamment pour tous les régimes de renversement de l'aimantation..., mise en évidence de nouveaux effets physiques en synergie dans les matériaux multifonctionnels (photomagnétisme, effet dichroïque magnétochiral...).

# **Quelques orientations** riches d'applications

## Systèmes à transition de spin et bistabilité

Le contrôle du champ électrostatique autour d'un ion de transition dans un complexe mononucléaire grâce à l'environnement des molécules appelées ligands (champ des ligands), permet de fixer les propriétés magnétiques du complexe : un champ fort lève fortement la dégénérescence des niveaux énergétiques des orbitales d, conduit à l'appariement des électrons dans les orbitales les plus basses en énergie (et donc à un spin minimum ou bas spin). Avec un champ des ligands faible, l'éclatement en énergie des orbitales est moindre, ce qui conduit à la distribution des électrons sur un maximum d'orbitales (et à un spin maximum ou haut spin) (figure 3A-C).

La connaissance des propriétés des éléments de transition permet de choisir les configurations électroniques qui présentent ce phénomène, et la connaissance des molécules permet de créer une situation originale intermédiaire où le complexe moléculaire peut basculer aisément d'une situation à une autre sous l'effet de faibles contraintes extérieures, comme des variations de température ou de pression ou l'irradiation par de la lumière. Il s'agit du phénomène de « transition de spin » [1, 7]. Le passage haut spin/ bas spin s'accompagne de changements structuraux, électroniques et optiques importants : le complexe change par exemple de couleur. Les interactions intermoléculaires avec les complexes voisins introduisent un phénomène collectif nouveau et conduisent dans certains cas à une hystérésis du phénomène [la transition dans le sens haut spin  $\rightarrow$  bas spin n'intervient pas pour la même valeur de la contrainte extérieure (température, pression) que la transition dans le sens inverse bas spin  $\rightarrow$  haut spin]. On est ainsi conduit à un domaine de bistabilité où le même système moléculaire existe dans deux états différents dans les mêmes conditions extérieures (même température, même pression...) : le système possède une « mémoire » de son histoire (thermique, pression...) (figure 3D). On peut alors envisager de stocker une information, d'utiliser le phénomène dans un dispositif d'affichage, etc. (figure 3E-F). Des ensembles nanométriques dispersés dans des milieux hétérogènes (biologiques le cas échéant) peuvent par exemple servir de nanocapteurs de température...

## Maîtrise de l'interaction d'échange entre centres magnétiques voisins - Complexes à spin élevé, du quantique au classique

L'une des forces du magnétisme moléculaire repose sur la compréhension du mécanisme d'interaction entre les élec-

> trons, qui donne naissance aux propriétés magnétiques : tandis que l'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck permet de décrire l'interaction isotrope entre deux spins  $S_a$  et  $S_b$  sous la forme d'un produit scalaire ( $\mathbf{H} = - \mathbf{J} \mathbf{S}_{\mathbf{a}} \mathbf{S}_{\mathbf{b}}$ ), les principes fondateurs de la mécanique quantique (Hund, Pauli) permettent de prévoir quand les moments magnétiques de deux électrons localisés dans une molécule seront antiparallèles (↑↓) et donneront un état fondamental diamagnétique, ou seront parallèles (11) et donneront naissance à un état fondamental triplet. On peut plus généralement prévoir la nature de l'interaction entre deux centres paramagnétiques voisins, grâce à des modèles orbitalaires et à de simples considérations de symétrie : les moments magnétiques de deux spins voisins sont parallèles (interaction ferromagnétique) quand les orbitales sont orthogonales (cas du dioxygène), et sont antiparallèles (interaction antiferromagnétique) quand les orbitales se recouvrent, ce qui est le cas du dihydrogène... La constante d'interaction

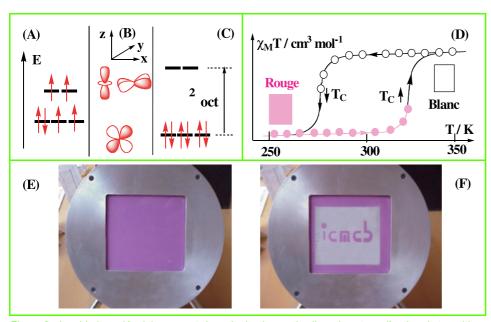


Figure 3 - La chimie moléculaire permet de varier le champ des ligands autour d'un ion de transition, de contrôler le passage haut spin (A)/bas spin (C), source de bistabilité (D). Un tel complexe à transition de spin inséré dans un dispositif électronique conventionnel (éléments chauffants et réfrigérants correctement adressés) devient un afficheur (J.-F. Letard, ICMC Bordeaux).

(ou de couplage) J entre les spins Sa et Sb est positive si le couplage est ferromagnétique, négative s'il est antiferromagnétique (figure 4). Quand les nombres d'électrons célibataires sur les deux centres - et leurs spins - sont différents et que les spins sont antiparallèles (1), le magnétisme résultant est non nul. C'est la version moléculaire du ferrimagnétisme, mis en évidence par L. Néel. Le recouvrement étant la chose du monde la plus répandue et la mieux partagée, le ferrimagnétisme est une approche singulièrement efficace qui fait naître le magnétisme d'une interaction antiferromagnétique! [1, 5a, 6, 8].

Le contrôle de l'interaction entre voisins magnétiques dans des édifices possédant plusieurs porteurs de spins (éléments de transition ou radicaux organiques) permet d'obtenir des complexes moléculaires dont l'état de spin de l'état fondamental est supérieur au spin le plus élevé existant « naturellement » dans la classification

périodique des éléments, S = 7/2 pour l'ion gadolinium(III). Il existe désormais des molécules dont les spins vont de manière contrôlée d'un spin S = 0 à un spin S = 51/2, avec des valeurs qui peuvent être entières ou demi-entières. Paul Rey et son équipe ont par exemple obtenu un spin S = 7 en combinant trois types de porteurs de spins, ions fer(III) et nickel(II), ligands nitroxydes, tous couplés de manière ferromagnétique [9]. Il n'y a pas de limitation a priori de la valeur du spin, si ce n'est la chimie des édifices correspondants. Il est ainsi possible d'explorer de manière systématique le domaine qui va du spin quantique (1/2) au spin classique (∞). Le nanomagnétisme moléculaire trouve là un terrain de prédilection (figure 5).

## Un domaine naissant : chimie et physique des molécules-aimants [11]

Cette maîtrise des interactions a ouvert la voie à un tout nouveau domaine où le magnétisme moléculaire peut apporter une pierre significative à l'édifice des nanosciences : celui des « molécules-aimants », domaine qui se développe rapidement. Le phénomène a été mis en évidence il y a quelques années [5b, 11]. Il se présente lorsque des molécules identiques portent chacune un spin élevé et possèdent de plus une forte anisotropie uniaxiale (placé dans un champ magnétique extérieur, le moment magnétique des molécules s'oriente plus facilement dans l'une des directions de l'espace, celle d'aimantation « facile », figure 6A). Refroidi en présence d'un champ magnétique, puis placé en champ nul, le système moléculaire garde une aimantation rémanente (moments magnétiques parallèles à la direction du champ) et montre une vitesse de relaxation de l'aimantation extrêmement lente, due à une barrière d'anisotropie proportionnelle au carré du spin (figure 6B), avant d'atteindre l'état où les orientations des spins se distribuent à nouveau dans toutes les directions de l'espace ! La constante de proportionnalité est la constante d'anisotropie D (ou de dégénérescence en champ nul). Elle peut être calculée à partir des constantes d'anisotropie des constituants magnétiques de la molécule et son existence anticipée grâce à la symétrie moléculaire (anisotropie structurale).

Cela signifie que, sans interaction entre les molécules, une telle assemblée de molécules possède un ordre magnétique à longue distance et des propriétés d'aimant et d'aimant dur, comme l'indique la figure 7B avec l'exemple du com-

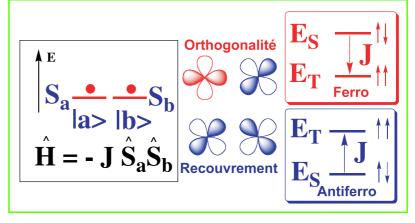


Figure 4 - Il est possible de contrôler la nature de l'interaction J entre deux spins voisins S<sub>a</sub> et S<sub>b</sub> grâce à la symétrie et au recouvrement des orbitales |a> et |b> des électrons non appariés. L'interaction d'échange est d'essence orbitalaire.

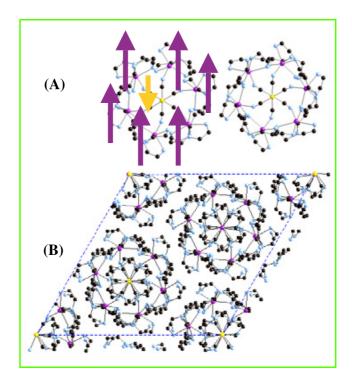


Figure 5 - (A) des molécules dotées de spin élevé (S = 27/2) sont obtenues grâce à l'interaction antiferromagnétique entre les six ions manganèse(II) périphériques (S = 5/2, flèches violettes) et l'ion chrome(III) central (S = 3/2, flèche jaune); (B) les ligands périphériques et les contre-ions (non représentés) qui assurent la neutralité électrique isolent les molécules les unes des autres. Les molécules s'organisent dans le cristal à distance nanométrique (d'après V. Marvaud [4b, 10]).

plexe « Mn12 » [un cœur d'ions manganèse(III) et (IV) isolés de l'extérieur par des ions acétate]. C'est un effet macroscopique, observé sur une assemblée de molécules avec une barrière d'environ 70 Kelvins. Cette barrière est d'origine moléculaire. Cela signifie que le jour où seront disponibles, grâce aux efforts conjugués des physiciens et des ingénieurs, des têtes d'écriture et de lecture magnétiques suffisamment sensibles et localisées, il peut devenir possible de stocker une information magnétique sur une molécule, à condition que celle-ci soit suffisamment anisotrope et que son spin soit suffisamment élevé. Il est même possible de quantifier le « suffisamment » : une barrière d'anisotropie robuste à la

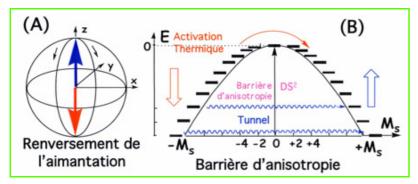


Figure 6 - Un ensemble de molécules à spin élevé anisotrope (A) peut se comporter comme un « aimant » sans interaction entre les molécules grâce à la barrière d'anisotropie DS<sup>2</sup> existant dans l'état fondamental (B) entre la position spin down (à gauche,  $M_S = -S$ ) et la position spin up (à droite,  $M_S = +S$ )...

On peut « renverser le spin » de deux manières : triviale (par activation thermique, en pa par les intermédiaires de  $M_S = \pm S$  à 0) ou plus subtile, par effet tunnel (flèches ondulées bleues). Une grande barrière permet le stockage de l'information. Le contrôle de l'effet tunnel ouvrirait la voie à l'utilisation de ces systèmes pour le calcul électronique quantiqu

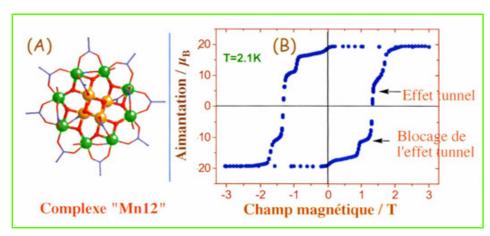


Figure 7 - (A) Le complexe « Mn12 » et (B) son cycle d'hystérésis à basse température. Le système se comporte à la fois comme un aimant dur classique et met en évidence, pour la première fois, l'existence d'un effet tunnel quantique magnétique (d'après D. Gatteschi, [5b, 11]).

température ambiante (i.e.  $\Delta E = 400 \text{ K} = DS^2$ ) peut être construite à partir d'un spin S = 20 et d'une anisotropie |D| = 1 K

(D < 0), ce qui n'est pas hors de portée. Le plus difficile sans doute est d'obtenir un état fondamental de spin élevé peuplé à la température ambiante, ce qui nécessite des constantes d'interaction très fortes entre composants magnétiques de la molécule (i.e. J ≈ 400 K). Des espèces à pont oxyde entre les ions métalliques, comme les polyoxométallates [12], sont de nature à relever ce nouveau défi. Il restera alors à fixer et à organiser ces moléculesaimants sur une surface, suffisamment éloignées les unes des autres (pour éviter les inévitables interactions magnétiques dipolaires à travers l'espace), mais pas trop (pour ne pas perdre en densité de stockage), pour obtenir des éléments de mémoire à l'échelle moléculaire, ayant potentiellement une forte densité de stockage. L'étape de fixation de molécules sur une surface a été réalisée avec des molécules « ordinaires » et ne présente donc pas de difficultés conceptuelles ou matérielles : des « pieds » pour permettre la fixation moléculaire, des chaînes latérales, non magnétiques et d'encombrement adapté, peuvent répondre à cette partie du cahier des charges, d'organisation ou d'auto-organisation supramoléculaire de molécules sur une surface.

L'application possible de systèmes moléculaires pour le stockage massif de l'information magnétique nécessite évidemment la levée d'autres verrous technologiques relatifs notamment à la précision et à la vitesse d'écriture et de lecture... et donc un travail pluridisciplinaire passionnant entre chimistes, physiciens et technologues (figure 8).

Cette application (lointaine) des moléculesaimants en matière de stockage de l'information, pour spectaculaire qu'elle soit, ne doit pas masquer d'autres applications possibles. Par exemple, ces nano-aimants, fixés sur des membranes perméables, peuvent intervenir en chimie analytique et de l'environnement dans la séparation d'espèces magnétiques et non magnétiques en solution : les ions paramagnétiques seraient d'abord retenus en présence d'un champ magnétique et séparés du flux des espèces diamagnétiques, avant d'être libérés en l'absence de champ. Associé à des processus élec-

> trolytiques permettant de faire varier degré d'oxydation, structure électronique et donc magnétisme, le procédé peut être d'application extrêmement générale. Ces mêmes moléculesaimants, aisées à fonctionnaliser, peuvent servir de nanovecteurs de médicaments vers des cibles atteintes par guidage magnétique...

## Le calcul quantique à l'aide de spins électroniques : un domaine futuriste?

Une autre perspective, complètement différente, celle du calcul électronique quantique, est attachée à ces systèmes moléculaires anisotropes à spin élevé, grâce à l'utilisation de la dégénérescence des niveaux d'éner-

gie dans l'état fondamental de spin. Elle est née de la mise en évidence expérimentale sur ces objets d'un effet prédit

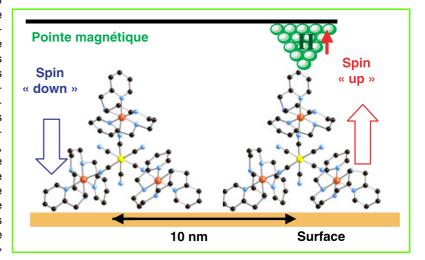


Figure 8 - Représentation schématique, futuriste et naïve... de l'adressage d'une molécule unique par une pointe magnétique « nanoscopique » ultrasensible. Sur un ensemble de molécules refroidies sous champ (spin « down ») s'applique un champ magnétique local H qui renverse le moment magnétique d'une molécule. La molécule représentée (« CrNi3 ») a été synthétisée au laboratoire CIM2 [4b, 10].

théoriquement depuis longtemps mais jamais clairement observé : l'effet tunnel quantique magnétique macroscopique, illustré pour la molécule Mn12 en figure 7B. Une explication très simplifiée est la suivante (voir aussi [5b et 11]): en champ magnétique appliqué nul, dans l'état fondamental de spin S, l'anisotropie D (< 0) lève la dégénérescence des différents niveaux d'énergie  $M_S$  (-  $S \le M_S \le + S$ ) (figure 6B). Chaque paire de niveaux ± M<sub>S</sub> reste dégénérée ; pour renverser l'aimantation, au lieu de vaincre la barrière d'anisotropie par activation thermique, on peut passer d'un état + M<sub>S</sub> à un état - M<sub>S</sub> par effet tunnel. Celui-ci nécessite la combinaison des niveaux d'énergie ± MS donc leur exacte coïncidence en énergie. Les niveaux d'énergie ± M<sub>S</sub> ont une certaine largeur, modulée par le champ magnétique dipolaire des autres molécules, le couplage hyperfin entre spins électroniques et spins nucléaires et d'autres paramètres physiques encore à élucider [11]. L'application d'un champ magnétique extérieur, par effet Zeeman, élève l'un des niveaux et abaisse l'autre ; il supprime donc l'effet tunnel. Cela conduit aux spectaculaires courbes d'hystérésis en marches d'escalier de la figure 7B : les marches correspondent au renversement rapide de l'aimantation par effet tunnel pour certaines valeurs du champ magnétique, régulièrement espacées, tandis que les paliers correspondent à la suppression de l'effet tunnel. Pour le calcul « quantique », certains théoriciens comme D. Loss à Bâle, postulent que le renversement de l'aimantation dans un niveau M<sub>S</sub> convenablement excité et peuplé par une onde électromagnétique (dans le domaine de l'infrarouge lointain) de + M<sub>S</sub> (mémoire à l'état 0) à - M<sub>S</sub> (mémoire à l'état 1) peut être extrêmement rapide (de la picoseconde à la femtoseconde) quand les niveaux ± M<sub>S</sub> coïncident en énergie. Le renversement devient bloqué quand on impose aux deux niveaux des énergies différentes, permettant ainsi soit le passage extrêmement rapide d'une

« mémoire » d'un état 0 à un état 1, soit son blocage. De telles expériences d'excitation par infrarouge se poursuivent avec succès au laboratoire Louis Néel à Grenoble sur la molécule-aimant « Fe8 » (W. Wernsdorfer, B. Barbara, communication personnelle). L'existence de divers niveaux MS et des excitations sélectives vers ces niveaux peuvent permettre de rêver à la réalisation de plusieurs processus parallèles! Ici encore, les verrous technologiques pour la mise en œuvre pratique sont nombreux et extrêmement difficiles à surmonter. Mais il est significatif que la seule existence de ces nouveaux objets magnétiques moléculaires ouvre de telles perspectives, d'ores et déjà explorées.

# Nanobâtonnets magnétiques

On a cru quelque temps que ces propriétés de relaxation lente de l'aimantation seraient limitées à des espèces de dimension zéro (complexes polynucléaires anisotropes à haut spin). Très récemment, sont apparues en Italie (Sessoli), au Japon (Miyasaka), en France (Clerac, Lescouezec) et en Espagne (Julve, Lloret), de nouvelles espèces dans le zoo infini des espèces magnétiques moléculaires : ce sont des chaînes contenant souvent des ions cobalt(II), d'anisotropie uniaxiale (dite aussi de type Ising) qui se comportent comme des nanobâtonnets magnétiques présentant des phénomènes analogues à celles des molécules-aimants précédentes, mais à spin beaucoup plus élevé. Ces nouveaux objets anisotropes accroissent encore les chances d'applications possibles dans les domaines précédemment cités. La figure 9 illustre la structure et les propriétés magnétiques de l'un de ces systèmes, réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle franco-espagnole et d'une collaboration européenne [13].

#### Entre molécule et solide : chaînes, plans, fractales...

Entre molécules-aimants et aimants à précurseurs moléculaires se situe un ensemble considérable de systèmes de dimensions intermédiaires (1D, 2D) ou fractales. Nous ne citerons que deux exemples de cette chimie en plein développement : la synthèse de systèmes moléculaires nanostructurés, carrés, cages, étoiles... Dans le cas des dendrimères, ils peuvent être conçus comme des porteurs de spins ou comme des squelettes-éponges capables de complexer un nombre bien déterminé d'ions magnétiques. différent à chaque génération : le spin total, les propriétés d'anisotropie et l'aimantation changent de manière contrôlée à chaque génération de dendrimères. De la même manière, et avec un œil sur les propriétés magnétiques des espèces biologiques (ferritine, etc.), se développe la synthèse d'entités ambivalentes à cœur oxyde, proche des oxydes traditionnels et à périphérie moléculaire, où des ligands moléculaires bloquent le développement tridimensionnel de l'oxyde, ajustent la charge globale et assurent des propriétés inédites de solubilité pour la mise en forme de ces nanooxydes moléculaires.

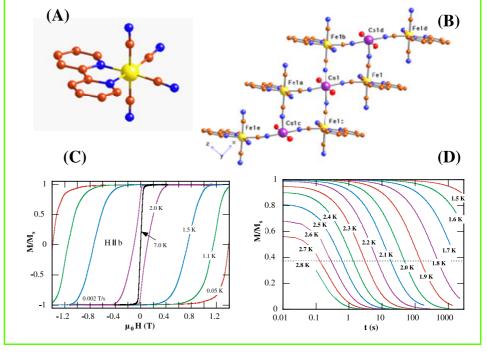


Figure 9 - Nanofils magnétiques ou chaînes-aimants. (A): précurseur moléculaire anisotrope [Fe(III)(CN)<sub>4</sub>(bipyridine)]<sup>-</sup>; (B): structure d'une chaîne bimétallique Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>Co<sup>II</sup> à ponts cyanure. Mesures d'aimantations relatives à l'aide d'un microSQUID ; (C) : on observe une forte rémanence et une forte coercivité à très basse température, analogues à celles d'un aimant dur ; (D) : le système est porté à saturation de l'aimantation et replacé rapidement en champ nul. On mesure alors l'aimantation rémanente en fonction du temps : la relaxation est de plus en plus lente quand la température diminue ([13], M. Julve et W. Wernsdorfer, communications personn

# Des aimants à partir de molécules [14-18]

Un autre domaine d'application possible des matériaux magnétiques moléculaires est celui des aimants tridimensionnels à précurseurs moléculaires. Ils sont obtenus dans des conditions douces de température et de pression, souvent en phase aqueuse, grâce (i) au choix raisonné de la structure géométrique de la molécule initiale et de ses composants, ions métalliques et ligands ; (ii) à un contrôle attentif de la structure résultante du solide ; (iii) à la maîtrise de la nature et de l'intensité de l'interaction entre les ions paramagnétiques ou des radicaux organiques : dans les aimants purement organiques, où les électrons célibataires sont uniquement portés par des orbitales s ou p, les interactions et les températures d'ordre magnétiques sont faibles (T<sub>C</sub> = 1,48 K pour un adamantane-dinitroxyde, synthétisé par le groupe de A. Rassat). Les interactions et les températures d'ordre sont beaucoup plus élevées pour des systèmes bimétalliques très symétriques du type bleu de Prusse où une synthèse rationnelle permet d'atteindre puis de dépasser la température ambiante avec des températures de Curie supérieures à la température d'ébullition de l'eau (T<sub>C</sub> = 376 K) [6, 8,14-15]. Ces systèmes ne concurrenceront pas les aimants permanents classiques oxydes, métaux ou alliages qui sont d'une grande utilité quotidienne, mais leur faible densité, leur transparence, leur couleur variable, l'électrochromisme de certains d'entre eux, leur température de Curie variable, proche de la température ambiante ou supérieure, sont autant d'atouts qui peuvent donner lieu à des applications spécifiques : dispositifs d'affichage, sondes thermiques, interrupteurs magnétiques, machines thermodynamiques de transformation d'énergie solaire en énergie mécanique, etc. C'est le seul cas où l'obtention de particules nanométriques nécessitera l'approche « top-down ». Une revue récente, dédiée aux découvreurs du bleu de Prusse pour le tricentenaire de la découverte [16] fait le point sur les méthodes de synthèse utilisées par divers groupes de recherche (Bleuzen, Catala, Choudury, Chow, Dujardin, Gacoin, Mallah, Mann, Mingotaud, Vaucher, Zhou) pour parvenir à des matériaux de taille nanométrique (jusqu'à 5 nm) et pour contrôler leur organisation à diverses échelles par interaction contrôlée entre particules : précipitation contrôlée, synthèse en micelles inverses, couches de Langmuir Blodgett, utilisation de divers « moules » où les nanoparticules croissent dans les espaces laissés vacants, cristaux de silice colloïdale, etc. La figure 10 montre des cristaux cubiques de taille submicrométrique d'un

analogue photomagnétique fer-cobalt du bleu de Prusse (voir ci-après), obtenus par contrôle de la vitesse de précipitation.

## Vers des matériaux magnétiques multifonctionnels [17-20]

L'intervention des matériaux magnétiques moléculaires dans le domaine des nanosciences se manifeste aussi avec les potentialités de matériaux magnétiques moléculaires multifonctionnels dont l'apparition est permise par la flexibilité de la chimie moléculaire.

Dans un certain nombre de systèmes, les chimistes ont obtenu la coexistence des propriétés magnétiques et de propriétés de (supra)conduction ou optiques. La flexibilité de la construction des matériaux moléculaires permet en effet d'envisager des édifices comportant deux types de sousréseaux : l'un support des propriétés magnétiques, l'autre vecteur des propriétés électriques ou optiques. L'archétype de ces systèmes bifonctionnels est un système d'anneaux hexagonaux plans de taille nanométrique, anioniques, bimétalliques, para-, ferro- ou ferri-magnétiques à ponts oxalate, qui permet l'intercalation d'empilements cationiques (supra)conducteurs de molécules organiques de type TTF et BEDT-TT, ou encore de molécules actives en optique non linéaire. Les plans ont un espacement variable, également à distance nanométrique. L'un des enjeux est de créer des interactions significatives entre les deux sous-réseaux moléculaires, de contrôler l'une des propriétés (conduction) par l'autre (magnétisme) ou de les faire agir en synergie. Une double nanostructuration est envisageable, dans les plans et perpendiculaire aux plans.

Dans d'autres systèmes, les chimistes exploitent la photosensibilité des matériaux afin d'ajuster leurs propriétés magnétiques. Le principe est simple : pour les systèmes à transition de spin par exemple, un photon permet d'exciter à basse température un complexe bas spin en un complexe haut spin métastable (effet LIESST, pour « light induced excited spin state trapping »); de même, l'excitation d'un ligand photosensible (quelle que soit la température) peut modifier le champ des ligands autour de l'ion métallique et provoquer la transition de spin (effet LD-LISC, pour « ligand driven light induced spin cross-over »). Dans des systèmes bimétalliques couplés, où les ions métalliques sont pontés par un ligand, le photon peut exciter une paire d'ions de transition, initialement diamagnétique, et créer à basse température une paire paramagnétique métastable (qui revient à l'état fondamental à

> plus haute température - T≥ 120 K): une paire Co(III)-Fe(II) diamagnétique peut devenir une paire Co(II)-Fe(III) ferrimagnétique. Dans un solide analogue du bleu de Prusse, ces excitations moléculaires provoquent l'apparition de ferrimagnétisme ou de ferromagnétisme photo-induit. En d'autres termes, ils permettent une écriture magnétique à l'aide de photons [18]. La lecture magnéto-optique est possible sur ces échantillons transparents. Le caractère spectaculaire provient de ce qu'une excitation localisée entraîne un changement macroscopique (transition dia-ferrimagnétique...). Les nanocristaux aujourd'hui disponibles atteignent de 5 à 200 nm (figure 10). Un exemple plus récent porte sur un système où ce sont des molécules qui présentent cet effet

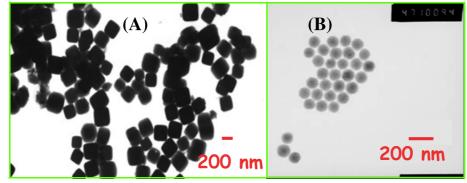


Figure 10 - (A): cristaux cubiques de taille submicrométrique d'un analogue fer-cobalt de bleu de Prusse. L'insertion contrôlée d'ions alcalins dans le réseau cubique permet de créer et d'ajuster les propriétés photomagnétiques; (B): il est également possible de contrôler l'organisation des nanoparticules entre elles (ici en arrangement compact).

A. Bleuzen, S. Bidault, A. Bachschmidt, résultats non publiés. Clichés: P. Beaunier, service de microscopie électronique, UPMC

photomagnétique. Dans un complexe octacyanomolybdate(IV), MoCu<sub>6</sub>, un transfert d'électron photo-induit à basse température dans une paire Mo(IV)-Cu(II) qui devient Mo(V)-Cu(I) crée un complexe de spin 3 qui perdure jusqu'à des températures très élevées T ≈ 250 K [19]. Il devient donc possible de changer de manière durable, par des photons, l'état magnétique d'une molécule dans un solide tridimensionnel, où la capacité de stockage d'information est évidemment plus importante que sur une surface. Si le problème à résoudre est toujours l'adressage (pour écrire et lire l'information sur une molécule), il est significatif que la chimie soit désormais capable de créer de tels objets (figure 11).

Notre dernier exemple de développement possible de nanosystèmes magnétiques multifonctionnels fait intervenir magnétisme et activité

optique (chiralité) : un complexe métallique comme l'ion trisoxalatochromate(III) est paramagnétique et de symétrie D<sub>3d</sub>, il est chiral. Énantiomériquement pur, il présente une activité optique (effet Cotton). Associé à des ions paramagnétiques comme le nickel(II) ou le manganèse(II), il donne les structures hexagonales planes anioniques déjà citées qui se révèlent des aimants ferromagnétiques. En présence de précurseurs énantiomériquement purs de taille et de charge bien choisies  $(par\ exemple\ l'ion\ [Ru(II)(bipyridine)_2(phenylpyridine)]^+),\ il$ conduit à des édifices tridimensionnels où l'ensemble des centres métalliques, enroulés autour du précurseur chiral ( $\Delta$ ou  $\Lambda$ ), présentent la même chiralité ( $\Delta$  ou  $\Lambda$ ) donnant lieu à une activité optique [20]. L'interaction des ions paramagnétiques à travers le pont oxalate, bien comprise, conduit à des aimants ferromagnétiques tridimensionnels (figure 12).

En dessous de la température de Curie, le plan d'une lumière polarisée linéairement va donc pouvoir tourner soit par rupture de la symétrie dans l'espace (effet Cotton), soit par rupture de la symétrie dans le temps (effet Faraday). Il est prévu théoriquement (D. Barron, Glasgow) que ces aimants optiquement actifs puissent présenter un effet croisé, proportionnel à la fois à la chiralité et à l'aimantation. Cet effet magnéto-chiral doit donc être bien plus important pour un aimant que pour un complexe paramagnétique. C'est ce que nous avons observé avec M. Gruselle, G. Wang et G. Rikken (résultats non publiés). Au-delà des applications possibles des propriétés magnéto-optiques de tels systèmes, l'existence de l'effet magnéto-chiral inverse permet de prévoir et de démontrer [21] l'apparition d'un excès énantiomère dans un système magnétique racémique sous l'action d'un champ magnétique appliqué! Et peut relancer l'hypothèse qui attribue la

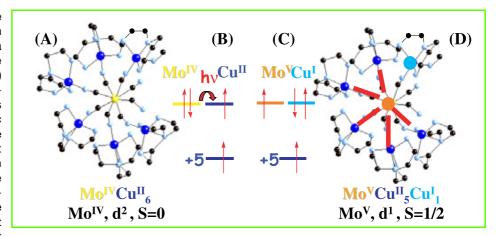


Figure 11 - (A) et (B): molécule MoCu<sub>6</sub> avant excitation. L'ion Mo(IV) central, de configuration électronique d<sup>2</sup> (en jaune) est diamagnétique. Les six ions Cu(II) périphériques de configuration électronique d<sup>9</sup>, (S = 1/2) (en bleu) sont isolés magnétiquement; (C) : le transfert d'électron photoinduit conduit à un ion Cu(I)  $d^{10}$ , S = 0 (bleu clair) et à un ion Mo(V) central,  $d^1$ , S = 1/2 (orange) en interaction ferromagnétique forte avec les cinq ions cuivre(II) restants; (D): molécule MoCu<sup>I</sup>1Cu<sup>II</sup>5. Les interactions d'échange « s'allument » entre Mo(V) et Cu(II) (schématisées par les traits rouges). Le spin moléculaire est S = 3 [19]. (Adapté de J.M. Herrera et V. Marvaud).

chiralité du monde vivant à une possible intervention d'un champ magnétique intense...

# En guise de conclusion

Nous souhaitons avoir montré à l'aide de quelques exemples, inévitablement limités et réducteurs, que l'extrapolation de résultats récents et l'ouverture de nouveaux domaines de recherche peuvent permettre à la chimie maîtrisée des espèces magnétiques moléculaires, au magnétisme moléculaire et à la chimie moléculaire de jouer un rôle significatif au sein des nanosciences, de la manipulation d'une molécule-aimant sur une surface à l'utilisation d'aimants nanométriques à précurseurs moléculaires, légers et transparents, ou encore en contribuant à l'apparition de

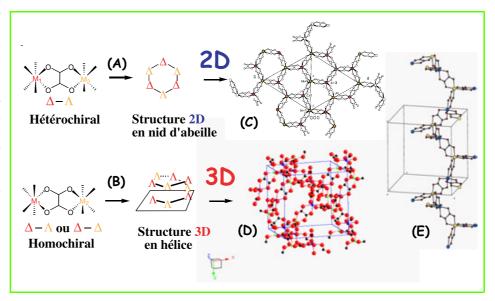


Figure 12 - (A): des paires hétérochirales  $\Lambda - \Delta$  ou  $\Delta - \Lambda$  conduisent à un réseau en nid d'abeille (B), bidimensionnel plan (C); (D): des paires homochirales  $\Lambda$ - $\Lambda$  ou  $\Delta$ - $\Delta$  conduisent à un réseau tridimensionnel constitué d'hélices (D), interconnectées (E) (adapté de R. Clément, M. Gruselle, C. Train et S. Decurtins [4a, 20]).

matériaux magnétiques multifonctionnels inédits. Il ne s'agit pas seulement d'aller vers le plus petit. Il s'agit également de maîtriser le complexe. L'imagination du chimiste, sa capacité à répondre de manière originale aux besoins scientifiques ou sociaux, exprimés dans un processus de collaboration avec physiciens, biologistes, ingénieurs et théoriciens, apparaissent comme les seules limites et peuvent donc faire naître légitimement quelques espoirs.

#### Remerciements

Michel Verdaguer est reconnaissant aux pouvoirs publics, français (Ministère de l'Éducation nationale, CNRS, UPMC), catalans (ICREA, Université de Barcelone), allemands (DFG) et européens (réseaux TMR du 5e Plan, Programme « Molecular Magnets » de l'ESF, réseau d'excellence « Magmanet » du 6<sup>e</sup> Plan) de lui avoir donné les movens de mener à bien ce travail avec les cosignataires, leurs étudiants et les collaborations citées.

#### Références

- [1] a) Kahn O., Molecular Magnetism, VCH, New York, 1993; b) Structure and Bonding, **1987**, *68*, p. 89; c) Accounts of Chemical Research, **2000**, *33*, p. 647; d) Magnétisme moléculaire, La Recherche, **1994**, *25*, p. 163.
- Molecular Magnetism, New Magnetic Materials, K. Itoh, M. Kinoshita (eds), Kodansha, Gordon and Breach, Tokyo, **2000**.

  Magnetoscience: molecules to materials, vol. 1-5, J.S. Miller, M. Drillon
- (eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2001-2004.

  Molecular Magnets, recent highlights, W. Linert, M. Verdaguer (eds), Springer, Berlin, 2003: a) Clément R., Decurtins S., Gruselle M., Train C., Polyfunctional two- (2D) and three- (3D) dimensional oxalate bridged bimetallic magnets, p. 20; b) Marvaud V., Herrera J.M. *et al.*, High spin and anisotropic molecules based on polycyanometalate
- chemistry, p. 149. [5] D. Olivier, J.J. Girerd, M. Verdaguer (eds), *L'Act. Chim.*, juin **2001**, Hommage à Olivier Kahn : a) Verdaguer M., Magnétisme moléculaire, un hommage à Olivier Kahn, p. 9 ; b) Gatteschi D., From molecular magnets to magnetic molecules, p. 21.

  Gadet V., Regnault L.P., Renard J.-P., Verdaguer M., Du gap de Haldane
- aux aimants moléculaires, L'Act. Chim., 2005, 284, p. 10.
- [7] a) Gütlich P., Hauser A., Spiering H., Thermal and optical switching of iron(II) complexes, Angew. Chem., 1994, 33, p. 2024; b) Spin cross over in transition metal compounds, vol. I-III, P. Gütlich, H.A. Goodwin (eds), Springer, Berlin, 2004.
- Verdaguer M., Rational design of molecular magnetic materials, a tribute
- voltaguer w., hattoria design on molecular magnetic materials, a tribute to Olivier Kahn, *Polyhedron*, **2001**, *20*, p. 1115.

  Vostrikova K.E., Luneau D., Wernsdorfer W., Rey P. *et al.*, A S = 7 ground spin-state cluster built from three shells of different spin carriers,
- ferromagnetically coupled, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 718.

  [10] a) Marvaud M., Scuiller A., Verdaguer M., Cyanide compounds. Two polynuclear nickel(II)-hexacyanochromium(III) complexes, *Inorganic* Syntheses, 2004, 34, p. 147; b) Marvaud V., Decroix C., Scuiller A. et al., Hexacyanometalate molecular chemistry, part 1 and 2, Chemistry, A European Journal, 2003, 9, p. 1677 et 1692.
- [11] a) Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A, Novak M., Magnetic bistability of a metal-ion cluster, *Nature*, **1993**, *365*, p. 141; b) Gatteschi D.,
- a metal-ion cluster, *Nature*, 1993, 365, p. 141; b) Gatteschi D., Sessoli R., Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials, *Angew. Chem.*, 2003, 42, p. 268.
   [12] Godin B., Gouzerh P. *et al.*, Coordination chemistry of the hexavacant tungstophosphate [H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>48</sub>]<sup>12-</sup> with Fe(III) ions, *Angew. Chem.*, 2005, 44, sous presse.
   [13] Lescouèzec R., Vaissermann J., Ruiz-Pérez C., Julve M., Gatteschi D., Wonderfex W. et al., Cupride bridged ispe(III) ephalt(II) double rigge.
- Wernsdorfer W. et al., Cyanide-bridged iron(III)-cobalt(II) double zigzag ferromagnetic chains: Two new molecular magnetic nanowires, Angew. Chem., 2003, 42, p. 1483.
- [14] Ferlay S. *et al.*, A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue, *Nature*, **1995**, *378*, p. 701.
- [15] Verdaguer M., Girolami G., Magnetic Prussian blue analogues, in ref. [3], vol. V, p. 283
- [16] Dujardin E., Mann S., Morphosynthesis of molecular magnetic materials, Adv. Mater., 2004, 16, p. 1125

- [17] a) Sato O., Hashimoto K. et al., Photoinduced magnetization of a cobalt-
- iron cyanide, *Science*, **1996**, *272*, p. 704; b) Verdaguer M., Molecular electronics emerges in molecular magnetism, *Science*, **1996**, *272*, p. 698. [18] a) Bleuzen A., Cartier dit Moulin C. *et al.*, Photo-induced ferrimagnetic systems in Prussian blue analogues C<sup>1</sup><sub>x</sub>Co<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>y</sub> (C<sup>1</sup> = alkali cation), *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 6648 et 6653; b) *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, p. 12536 et 12544; c) Bleuzen A., Escax V. et al., Thermally induced electron transfer in a CsCoFe Prussian blue derivative: the specific role of the alkali metal ion, Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, p. 3728 et **2005**, *44*, p. 2. [19] Herrera J.M., Marvaud V., Verdaguer M., Mathonière C. *et al.*, Reversible
- photoinduced magnetic properties in the heptanuclear complex  $[Mo(IV)(CN)_2(CN-Cu-L)_6]^{B+}$ : a photomagnetic high-spin molecule, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 5468.
- [20] Andrés R., Brissard M., Gruselle M., Train C. et al., Rational design of three dimensional (3D) optically active molecule-based magnets, Inorg. Chem., 2001, 40, p. 4633.
- [21] Raupach E., Rikken G.L.J.A., Train C., Malézieux B., Modeling of magneto-chiral enantioselective photochemistry, Chem. Phys., 2000, 261(3), p. 373.



Michel Verdaguer. Spécialiste de magnétisme moléculaire, il est professeur émérite à l'université Pierre et Marie Curie (UPMC)\*, chercheur invité ICREA à l'université de Barcelone et membre de la Conférence de rédaction de L'Actualité Chimique.

M. Verdaguer

Anne Bleuzen développe la chimie des matériaux photomagnétiques. Elle a obtenu sa thèse et a été maître de conférences à l'UPMC. Elle vient d'être nommée professeur à l'université Paris-Sud (Laboratoire de chimie inorganique).



A. Bleuzen



Rodrigue Lescouëzec vient d'être nommé maître de conférences à l'UPMC, après une thèse en cotutelle à l'université de Valence (Espagne) et à l'UPMC. Il travaille dans le domaine de la RMN paramagnétique et synthétise des chaînes-aimants.

R. Lescouëzec

Marvaud est chargée de Valérie recherches au CNRS. Après une thèse à Toulouse, elle a été nommée au CNRS à Bordeaux puis à Paris. Au laboratoire CIM2, elle développe la chimie des molécules à haut spin (notamment photomagnétiques) et des dendrimères magnétiques.



V. Marvaud



Cyrille Train est maître de conférences à l'UPMC. Il a obtenu sa thèse en magnétooptique de couches minces magnétiques à l'université Paris-Sud. Il développe la chimie et les études physiques d'aimants optiquement actifs.

C. Train

Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, Unité 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.html