

# Photomagnétisme de solides moléculaires étudiés par diffraction de neutrons polarisés

## Une approche microscopique du magnétisme photo-induit

Antoine Goujon, Béatrice Gillon, Arsen Gukasov, Jelena Jetic, Epiphane Codjovi et François Varret

Manuscrit reçu le 17/12/2004, accepté le 7/10/2005

**Résumé** La diffraction de neutrons polarisés est employée pour la première fois pour étudier les propriétés photomagnétiques de solides moléculaires. Le nouveau dispositif expérimental permettant l'éclairage *in situ* a été testé et validé sur le composé à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = 1-propyltetrazole). Le processus de photo-excitation a ainsi été suivi et mis en évidence sur la carte de densité de spin de l'état photo-induit.

**Mots-clés** Photomagnétisme, magnétisme moléculaire, bistabilité moléculaire, diffraction neutronique, carte de densité de spin.

**Abstract** Photomagnetism of molecular solids studied by polarized neutron diffraction: a microscopic approach of the photo-induced magnetism.

Polarized neutron diffraction is used for the first time to investigate the photomagnetic properties of some inorganic molecular solids. Spin transition solids provide the best documented examples for understanding the typical features of the photo-switching processes. A new experimental set up allowing for both *in situ* light illumination and polarised neutron diffraction measurements (PND) has been developed and tested on the well known  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = 1-propyltetrazole) spin cross-over compound. We studied the photo-excitation kinetics and the photo-induced magnetic properties of the  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  compound by PND, which evidenced a complete photo-process. The thermal relaxation towards the stable electronic state was observed in the 55-60 K temperature interval. The first spin density map of a photo-induced magnetic state has been obtained.

**Keywords** Photomagnetism, molecular magnetism, molecular bistability, neutron diffraction, spin density map.

Le magnétisme moléculaire fait l'objet d'un intérêt croissant en physico-chimie et en sciences des matériaux. En effet, il y a une grande activité de préparation de matériaux moléculaires ou inorganiques [1-4] qui suit plusieurs décennies de remarquable créativité en méthodes de synthèse, comme par exemple la synthèse par auto-organisation de la chimie supramoléculaire. D'autre part, des techniques physiques fournissent maintenant des moyens extrêmement puissants pour la mesure des propriétés magnétiques de matériaux moléculaires, bien que l'aimantation de ceux-ci soit en général de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle des matériaux magnétiques traditionnels tels que les oxydes et les alliages. Ces méthodes sont la magnétométrie SQUID, la diffraction de neutrons polarisés et la magnéto-optique à l'aide du rayonnement synchrotron.

Face à la demande croissante en capacité de stockage de l'information, les chercheurs ont commencé à étudier des systèmes à base d'aimants moléculaires [3]. La chimie moléculaire offre en effet d'innombrables possibilités de synthèse de systèmes polyfonctionnels. Certains de ces composés peuvent passer d'un état électronique à un autre sous l'effet d'une perturbation extérieure (température, pression, lumière...) [1]. Le photomagnétisme émerge ainsi depuis

quelques années comme une thématique prometteuse du magnétisme moléculaire. Les matériaux inorganiques « photo-excitables », dont l'archétype est le solide à conversion (ou transition) de spin, sont ainsi étudiés en vue de futures mémoires optiques réinscriptibles de forte densité.

Deux objectifs sont poursuivis :

- Un objectif « chimique », qui consiste à synthétiser et caractériser de « bons matériaux » pour le photomagnétisme. De nouveaux systèmes photo-excitables sont apparus : cyanures bimétalliques analogues du Bleu de Prusse, préparés par l'équipe « Matériaux moléculaires magnétiques » de Michel Verdaguer au Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires à Paris 6 ; composés octacyanométallates, synthétisés par l'équipe de Corine Mathonière à l'ICMCB à Bordeaux ; tautomères de valence cobalt-semiquinone, préparés par Andréa Dei au Laboratoire de chimie inorganique de Florence. Ces composés combinent transfert d'électron et conversion de spin. La finalité de l'étude de ces matériaux « apparentés » aux complexes à conversion de spin est d'obtenir de longues durées de vie de l'état métastable, à la température la plus haute possible, afin d'aboutir à des matériaux « photobasculables » fonctionnant à des températures facilement accessibles [4-6].

• Un objectif « physique », qui est d'expliquer les phénomènes de photo-excitation et de relaxation de l'état métastable dans les matériaux photocommutables mais aussi de connaître la structure (électronique, magnétique, optique) de l'état photo-induit.

Les effets photomagnétiques dans les solides à transition de spin sont traditionnellement examinés en employant un magnétomètre SQUID équipé d'une fibre optique pour l'irradiation lumineuse. Les propriétés thermo- et photochromiques qui leur sont éventuellement associées peuvent être examinées en mesurant la lumière réfléchie par la surface, en fonction de la température ou de la longueur d'onde. L'approche macroscopique constitue la première étape dans la compréhension des mécanismes de la photo-excitation et la connaissance de l'état photo-induit. L'étape suivante est l'étude microscopique. Les techniques d'absorption des rayons X (EXAFS, XANES) et de diffraction des rayons X sont des outils précieux pour comprendre les changements structuraux au cours de la photo-excitation ainsi que caractériser les structures photo-induites [7-10]. Néanmoins, ces méthodes ne donnent pas accès au magnétisme.

Le plus souvent, la recherche en magnétisme moléculaire concerne encore les bases mêmes du magnétisme : existence de moments localisés et d'interactions magnétiques, apparition d'ordre magnétique. L'étude microscopique du magnétisme de ces composés peut être effectuée par la diffraction de neutrons. Par des expériences de neutrons polarisés, il est possible d'obtenir la densité d'aimantation. C'est cette grandeur, la distribution spatiale des « électrons magnétiques », qui nous intéresse pour comprendre les mécanismes de photo-excitation dans les solides moléculaires.

Nous décrivons ici le nouveau dispositif expérimental qui a été mis au point en vue d'effectuer des expériences de photomagnétisme par diffraction de neutrons polarisés. Nous présentons des résultats typiques illustrant la pertinence et l'intérêt du dispositif pour une approche microscopique de l'étude du photomagnétisme. Cette expérience de faisabilité a été menée sur le matériau archétype des composés à transition de spin photocommutables,  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = 1-propyltetrazole), voir *figure 1*, dans le but de comparer et vérifier les résultats obtenus par diffraction de neutrons polarisés à ceux connus dans la littérature.

## Une introduction au photomagnétisme

Le photomagnétisme est un domaine fascinant qui couvre tous les changements de propriétés magnétiques induites par l'application de la lumière et pouvant impliquer les photo-électrons dans les semi-conducteurs, les transferts optiques d'électrons dans les isolants, les défauts photo-induits, les excitons à courte durée de vie, et les états photo-excités de longue durée de vie. On peut observer des effets irréversibles et réversibles. Les premiers exemples ont été fournis par des isolants,  $\text{Si}^{4+}$  dopé YIG, des spinelles et des ferrites, des verres d'aluminosilicates et des matériaux amorphes, aussi bien que les semi-conducteurs magnétiques et semi-magnétiques.

Les premiers exemples prometteurs sont apparus dans les années 80, dans le domaine des solides inorganiques, avec la découverte de la possibilité de piéger l'état de spin excité induit par lumière (LIESST) [11-12] dans les systèmes à transition de spin (*encadrés 1 et 2*). En utilisant différentes longueurs d'onde, la transformation bas spin/haut spin (BS/HS) s'est avérée réversible, une propriété attrayante pour le

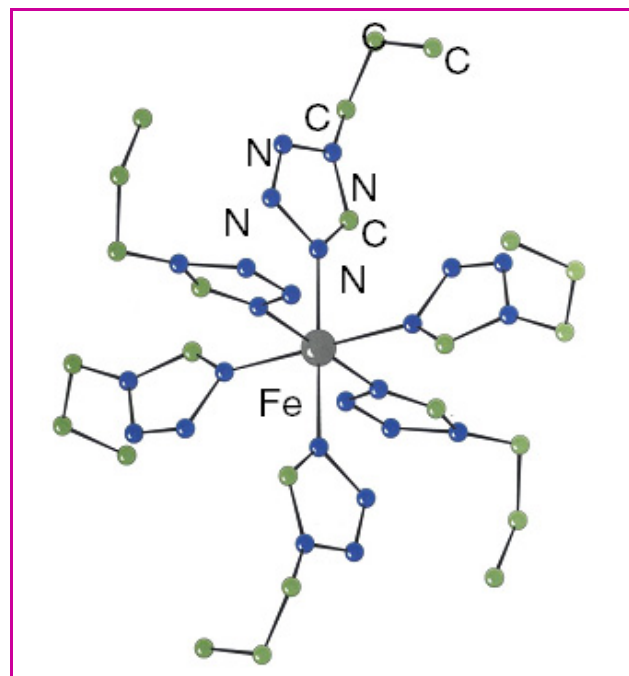


Figure 1 - Structure du complexe  $[\text{Fe}(1\text{-n-propyltetrazole})_6]$ . La sphère grise correspond à l'atome de fer, les bleues aux atomes d'azote et les vertes aux atomes de carbone.

stockage optique de l'information (voir *encadré 3*). En conséquence, le système a été appelé « photo-commutable ». Cette approche est largement étudiée et développée dans l'article d'Olivier Kahn *et al.* [6] et dans celui de Joel Miller [1]. Le long temps de vie de l'état photo-excité est dû à la barrière d'énergie liée à la relaxation structurale impliquée dans le changement d'état de spin. En fait, la température de fonctionnement des dispositifs photocommandés basés sur des matériaux à transition de spin ne semble pas excéder  $\sim 70$  à  $80$  K [13]. Un autre grave inconvénient de ceux-ci est la faible efficacité du processus de photo-excitation : jusqu'à récemment, on admettait qu'un photon ne pouvait faire commuter qu'une molécule à transition de spin au plus. Actuellement, les efforts sont en cours dans plusieurs groupes afin de produire des processus de photo-excitation multi-sites dans les solides à transition de spin. Des expériences récentes dans un solide binucléaire ou en utilisant une impulsion intense de lumière laser ont donné les premières preuves de ces effets collectifs. Le processus collectif de photo-excitation ou « transition de phase photo-induite » (PIPT) a été observé pour la transition neutre ionique et présentait comme l'« effet domino » par les équipes d'Hervé Cailleau [14] à Rennes et du professeur Koshiara au Japon [15].

Les propriétés magnétiques des systèmes à transition de spin sont celles des substances paramagnétiques : la valeur du moment magnétique effectif augmente avec la conversion de BS à HS. Les systèmes à transition de spin sont les systèmes inorganiques photocommutables les plus étudiés ; ils sont thermochromiques, photochromiques et piézo-chromiques. En effet, les changements structuraux associés au changement d'état de spin modifient profondément les propriétés optiques, notamment dans le visible (voir *figure 2*). L'existence de ces propriétés fournit diverses méthodes optiques pour étudier la photo-excitation.

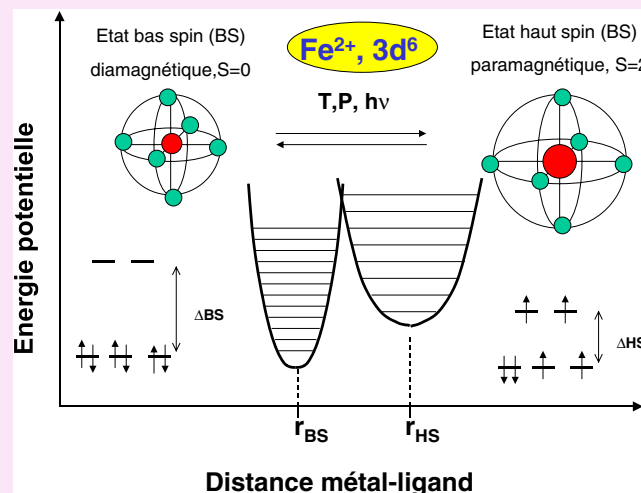
D'autres matériaux photomagnétiques peuvent être conçus en combinant des fragments à transition de spin et des ligands photo-isomérisables (par exemple le styrène).

## Encadré 1

## Solides à transition de spin

Le phénomène de transition de spin (TS) est l'un des exemples les plus spectaculaires de bistabilité moléculaire. Il a été observé pour la première fois en 1931, mais c'est seulement durant les années 1980 que les chercheurs ont réalisé que les composés à transition de spin pourraient être utilisés comme des éléments actifs pour des systèmes mémoires. Il est principalement observé pour les composés de coordination dont l'ion métallique appartient à la première série des métaux de transition avec une configuration électronique  $3d^4$  à  $3d^7$ . La majeure partie des études concerne  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $Co^{2+}$ . Occasionnellement, des complexes à base de  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  peuvent présenter une transition de spin. Il est indispensable que le métal se trouve en symétrie octaédrique ou quasi-octaédrique pour qu'une TS soit observée. Par ailleurs, le métal doit être si possible dans un environnement de type  $FeN_6$  avec des ligands azotés tels que la pyridine, les diimines ou divers hétérocycles (pyrazole, tétrazole, triazole...). Le mécanisme de la TS pour le cas du  $Fe^{2+}$  est schématisé ci-dessous. L'ion  $Fe^{2+}$  possède six électrons de valence occupant les orbitales 3d. Toutes les cinq orbitales 3d ont la même énergie lorsque l'ion  $Fe^{2+}$  est libre. D'un autre côté, lorsque l'ion  $Fe^{2+}$  est entouré par six groupes, appelés ligands, localisés aux six coins d'un hexagone, les orbitales 3d se divisent en deux sous-niveaux ; le sous-niveau inférieur contient trois orbitales et le niveau supérieur deux orbitales. Ces sous-niveaux sont respectivement appelés  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Pour la plupart des composés, la différence d'énergie entre les niveaux  $e_g-t_{2g}$  n'est pas très grande, et l'état fondamental suit la loi de Hund, *i.e.* c'est l'état de plus haut spin (HS). C'est le cas de la configuration électronique  $t_{2g}^4 e_g^2$ . Cependant, pour quelques composés, le gap d'énergie  $e_g-t_{2g}$  est grand et l'état fondamental (BS) est  $t_{2g}^6$ . C'est la configuration pour laquelle les orbitales de plus basses énergies

sont occupées. Les molécules à transition de spin sont celles pour lesquelles l'état fondamental hésite entre les états HS et BS. Une perturbation extérieure comme un changement de température, de pression ou un éclairage lumineux peut donner lieu à une conversion entre ces deux états. A l'échelle moléculaire, la transition de spin correspond à un transfert de charge intra-atomique entre les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Il en résulte un allongement des distances Fe-ligands typiquement de 0,15 à 0,20 Å [29]. Cette augmentation de la taille de la molécule lorsqu'elle passe de l'état BS à l'état HS joue un rôle crucial dans la coopérativité donnant lieu à des transitions abruptes avec des cycles d'hystérésis [30].



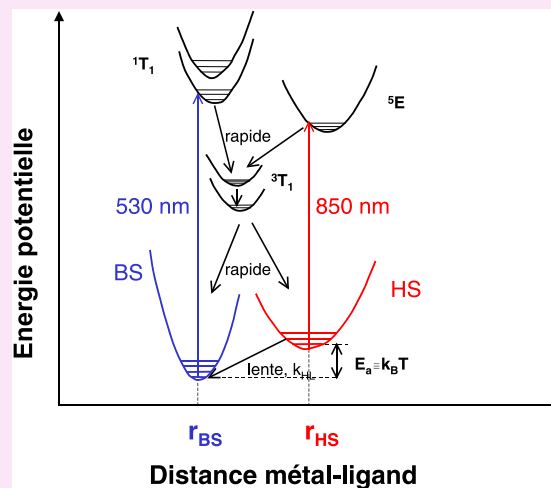
## Encadré 2

Découverte du phénomène de LIESST dans  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ 

La première observation d'effets de photo-excitation sur les composés à transition de spin a été faite sur le composé  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ . En 1984, Decurtins *et al.* trouvent qu'en irradiant ce composé à basse température ( $T < 40$  K), avec une lumière de  $\lambda = 530$  nm, les ions  $Fe^{2+}$  passent à l'état haut spin (HS). Ce phénomène a été décrit sous le nom de LIESST (« light induced excited spin state trapping »). Le principe de ce processus photochimique consiste à agir sur les bandes d'absorption du centre métallique par irradiation lumineuse. L'irradiation dans la bande d'absorption de l'état BS peuple les niveaux excités  $^1T_1$ . Le système relaxe alors de manière non radiative vers un état intermédiaire triplet,  $^3T_1$ , puis de cet état intermédiaire vers l'état métastable HS. A cause de l'importante augmentation de volume lors de la conversion BS  $\rightarrow$  HS, la barrière d'énergie entre les deux états est suffisamment grande pour piéger durablement le système dans l'état HS. Ainsi pour un système maintenu en dessous de 50 K, le temps de vie de l'état photo-induit est de 15 jours.

Decurtins *et al.* [11] ont aussi mis en évidence l'effet LIESST-inverse : le même composé précédemment porté par effet LIESST direct dans l'état métastable HS est ensuite irradié avec une lumière de  $\lambda = 850$  nm. Il revient dans l'état stable BS. Le

mécanisme proposé pour cet effet inverse est un passage par l'état excité  $^5E$  suivi d'un passage rapide à l'état  $^3T_1$ , puis d'un retour à l'état BS. Les deux derniers processus sont non radiatifs.



Leur avantage résiderait dans le fait que la barrière d'énergie associée à l'isomérisation de conformation (cis-trans pour le styrène) est très élevée et permettrait de commuter à température ambiante. Cependant, la conception de solides à trois dimensions capables d'encaisser les changements géométriques dus à l'isomérisation de conformation semble être un vrai défi. Les premiers résultats de cette recherche sont venus du groupe d'Orsay qui a réussi à synthétiser un

solide où la transition de spin est déclenchée par photo-isomérisation du ligand [16].

Une autre voie prometteuse pour obtenir des systèmes photomagnétiques concerne les composés à valence mixte présentant un transfert d'électrons entre sites métalliques. Sous l'effet de la lumière, une délocalisation électronique est possible et nécessite le passage d'une barrière d'énergie.

## Encadré 3

## Applications pratiques potentielles du photomagnétisme

Les solides moléculaires ou inorganiques « photocommutables » sont étudiés en vue de futures mémoires optiques réinscriptibles de forte densité. La température de maintien de l'état photo-induit, *i.e.* la température pour laquelle le temps de vie de l'état photo-excité est encore assez long, joue un rôle crucial pour les applications au stockage optique de l'information. La recherche de matériaux ayant une température de maintien la plus élevée possible est primordiale. Beaucoup d'efforts sont actuellement consacrés à l'augmentation des températures de maintien jusqu'à la température ambiante, et à cet égard, l'utilisation de nouveaux ligands photocommutables semble prometteuse.

Quant à la possibilité d'applications (écriture et lecture d'une information) sur ces systèmes, des mesures de magnéto-optique sur le système  $\text{Rb}_5\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,82}$  ont été réalisées au LPS à Orsay par J.-P. Jamet et J. Ferré. Des résultats encourageants ont été obtenus : l'écriture d'un point ferrimagnétique sur la couche mince diamagnétique a été possible sous fort flux lumineux (laser

rouge de puissance  $P = 70 \text{ mW/mm}^2$ ), et la lecture magnéto-optique de ce point réalisable sous faible flux (laser rouge de puissance  $P = 0,7 \text{ mW/mm}^2$ ), à une puissance pour laquelle le système diamagnétique a été obtenu.

Cependant, les applications pratiques des propriétés photomagnétiques des solides inorganiques restent à l'heure actuelle tout à fait hypothétiques. Ils pourraient être utilisés dans les matériaux « intelligents » qui répondent à une stimulation externe. Parmi les inconvénients pour des dispositifs éventuels, le rendement bas du processus de photo-excitation est le plus évident, et les dispositifs doivent faire face au problème crucial de la densité optique. Des échantillons en couche mince ou le recours aux appareils de mesure optiques et magnéto-optiques par réflexion pourraient résoudre le problème. Pour toutes ces raisons, des applications optiques comme des mémoires optiques effaçables devraient précéder les applications magnétiques spécifiques.

Des exemples récents de solides inorganiques photomagnétiques impliquant à la fois un transfert de charge et une transition de spin sont ceux de l'analogue du Bleu de Prusse (PB), le cobalt hexacyanoferrate  $\text{A}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) et du système Co-semiquinone tautomère de valence (Co-sq) [17-20]. Tous les deux impliquent un transfert optique inter-atomique d'électron, associé à un changement de spin de l'état photo-induit de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , de LS ( $S = 1/2$ ) à HS ( $S = 3/2$ ). Ce mécanisme est exactement le mécanisme de tautomérie de valence précédemment présenté par Hendrickson *et al.* [21] pour expliquer la transition de phase thermo-induite observée dans Co-sq, avec le transfert (spontané) d'électron lié au changement de spin de  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Tandis que les investigations sur les propriétés photomagnétiques de Co-sq sont à leur commencement, les dérivés analogues du PB ont pu faire l'objet d'études plus développées par le groupe japonais du professeur Hashimoto et celui du professeur Varret à Versailles. Une application du ferrimagnétisme photo-induit est la conception « d'une inversion photo-induite de pôle magnétique » [22].

D'autres systèmes comme les molécules à haut spin photomagnétiques ( $[(\text{MeOH})_{24}\text{Mn}_9\text{Re}_6(\text{CN})_{48}]$ ,  $[\text{Mo}^{4+}(\text{CN})_2(\text{CN}-\text{CuL})_6]^{8+}$ ) et les composés octacyanométallates impliquent uniquement un transfert de charge d'un site métallique à un autre. La caractérisation et la détermination des mécanismes de photo-excitation de ces systèmes en est encore à son début. Par exemple, dans le cas du cluster  $[\text{Mo}^{4+}(\text{CN})_2(\text{CN}-\text{CuL})_6]^{8+}$ , le mécanisme suggéré est un transfert de charge du  $\text{Mo}^{4+}$  au  $\text{Cu}^{2+}$ . L'augmentation de l'aimantation s'explique par le fait que le molybdène est devenu  $\text{Mo}^{5+}$ . Cet ion paramagnétique interagit alors avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Pour ces cas, des expériences de diffraction de neutrons polarisés sur l'état fondamental et l'état

photo-induit devraient établir les mécanismes de photocommutation [23].

Enfin, à la suite de la découverte du « spin-flop » photo-induit dans  $\text{MnTetOPP-TCNE}$ , la famille des « aimants réglables doux-durs » est apparue comme une nouvelle famille de composés inorganiques photomagnétiques. Évidemment, l'objectif d'accorder toutes les propriétés magnétiques en appliquant la lumière sera probablement atteint dans les années à venir, et le défi supplémentaire sera d'obtenir des états photo-excités avec de longues durées de vie, à des températures et avec un rendement raisonnablement élevés. Les applications pratiques concerneront l'affichage numérique et le stockage de l'information. En outre, une transition de phase magnétique provoquée par la lumière a été récemment démontrée dans un manganite de Pr-La, promettant de ce fait un nouvel accès au sujet chaud de la magnéto-résistance colossale [24].

## Diffraction de neutrons polarisés

La diffusion de neutrons a progressé au cours des 50 dernières années, devenant un outil précieux pour l'étude de la matière condensée [25] (voir encadré 4). Le pouvoir de diffusion du neutron repose principalement sur ses propriétés physiques. Sa masse donne au neutron, une fois thermalisé, une longueur d'onde de Broglie comparable aux distances atomiques dans les cristaux (1-3 Å) permettant ainsi des effets d'interférences lorsque ceux-ci sont diffractés par la matière. Ces effets d'interférences sont utilisés pour déterminer à la fois les structures nucléaires et magnétiques par diffraction (diffusion élastique) des neutrons. A cause de sa neutralité électrique, le neutron possède un grand pouvoir de pénétration dans la matière, ce qui permet de sonder les matériaux dans leur volume. De plus, le spin nucléaire du neutron interagit avec le champ magnétique créé par les électrons non appariés des matériaux magnétiques. Cela permet donc de sonder les propriétés magnétiques des matériaux à l'échelle microscopique et avec une grande précision.

Au-delà de l'arrangement des moments magnétiques d'une structure ordonnée, il est possible d'obtenir par diffraction de neutrons la densité d'aimantation (densité de spin) des atomes magnétiques, *i.e.* la description du nuage magnétique électronique autour de chaque atome. La densité d'aimantation  $m(r)$  [24] est la somme de la densité

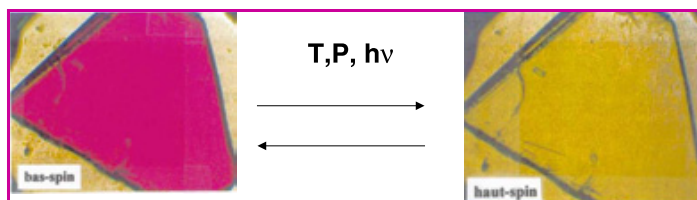


Figure 2 - Photochromisme de  $[\text{Fe}(1\text{-n-ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  lors de la transition de spin.



## Encadré 4

## Diffraction des neutrons : principes généraux

La diffraction de neutrons sur des solides mono- ou polycristallins est, en bien des points, analogue à la diffraction de rayons X, mais donne des résultats complémentaires comme la position des hydrogènes et permet surtout l'exploration du magnétisme. Une des principales limitations de cette méthode est la nécessité d'avoir à sa disposition une pile atomique afin de produire un flux suffisant de neutrons. Dans le réacteur Orphée à Saclay (voir *photo* ci-dessous), les neutrons sont produits par fission nucléaire. Un faisceau monochromatique est obtenu par diffraction sur un cristal monochromateur. Le flux d'un faisceau de neutrons est faible par rapport à celui d'un faisceau de rayons X, et il faut travailler avec des faisceaux qui sont de 10 à 20 fois plus larges que les faisceaux X si l'on veut obtenir des effets observables. La taille de l'échantillon doit être de dimension correspondante, les expériences sont donc réalisées sur des cristaux de quelques mm<sup>3</sup>. La diffraction par un cristal d'un faisceau de neutrons de vecteur d'onde incident  $k$  et diffusé  $k'$  est schématisée ci-dessous. On ne considère ici que la diffraction, c'est-à-dire la diffusion élastique, sans changement d'énergie, soit avec conservation de la longueur d'onde incidente  $\lambda$ .



Le réacteur Orphée à Saclay.

Lorsque un faisceau de neutrons monochromatique est diffracté par un échantillon, il interagit avec les noyaux des atomes et l'intensité du faisceau diffracté est proportionnelle au carré du facteur de structure nucléaire :

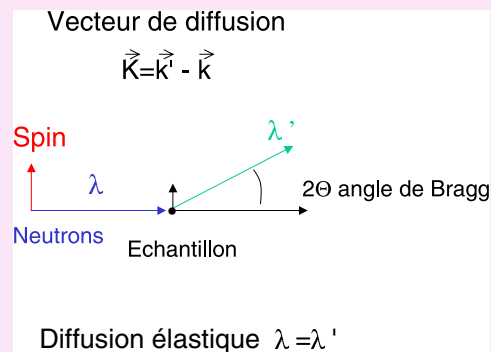
$$F_N(\vec{K}) = \sum_{\text{atomes}} b_i e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_i}$$

où  $b_i$  est la longueur de diffusion de l'élément chimique  $i$ .

Le neutron, porteur d'un moment magnétique, interagit aussi avec le champ magnétique créé par les électrons non appariés, porteurs d'un moment magnétique. S'il y a un ordre magnétique, cette diffusion se fait de façon cohérente (i.e. il y a une relation de phase entre les amplitudes diffusées). Cette interaction magnétique se traduit par un terme supplémentaire dans l'intensité diffractée, proportionnel au carré du facteur de structure magnétique :

$$F_M(\vec{K}) = \int_{\text{maille}} m(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

qui est un coefficient de Fourier de la densité d'aimantation  $m(\vec{r})$ .



## Encadré 5

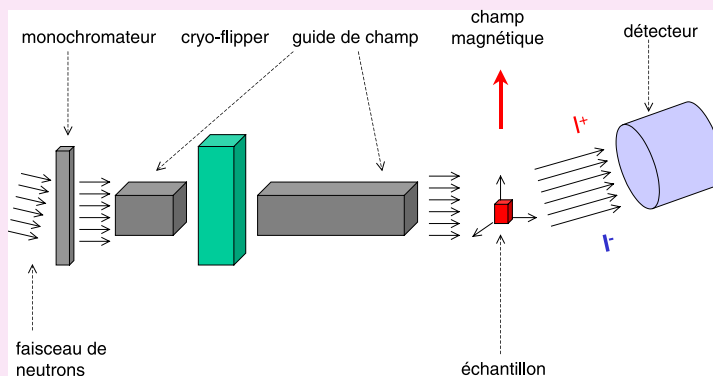
## Expérience de diffraction de neutrons polarisés

Dans le cas de neutrons non polarisés, l'intensité des pics de Bragg est donnée par :  $I = |F_N|^2 + |F_M|^2$ , où  $F_N$  et  $F_M$  sont les facteurs de structure nucléaire et magnétique. Dans le cas de  $F_M$  petits, la sensibilité peut être améliorée énormément par les neutrons polarisés puisque l'intensité des pics de Bragg dépend de la polarisation du faisceau de la façon suivante :  $I^+ = |F_N + F_M|^2$  et  $I^- = |F_N - F_M|^2$ . Une expérience avec des neutrons polarisés, dans le but de mesurer la densité d'aimantation, consiste à collecter sur un ensemble de pics de Bragg le rapport de flipping  $R$ , qui se définit comme suit :

$$R(\vec{K}) = \frac{I_+(\vec{K})}{I_-(\vec{K})} = \frac{|F_N(\vec{K}) + F_M(\vec{K})|^2}{|F_N(\vec{K}) - F_M(\vec{K})|^2}$$

La structure nucléaire (donc l'ensemble des  $F_N$ ) est supposée connue et si le composé est centro-symétrique, les  $F_N$  et  $F_M$  sont des grandeurs réelles et l'on déduit  $F_M$  directement de l'expression ci-dessus. Puisque l'ensemble des  $F_M$  constitue l'ensemble des coefficients de Fourier de la densité d'aimantation, il est donc possible de remonter

ensuite à celle-ci. La densité d'aimantation est alors reconstruite soit par des méthodes directes (somme de Fourier ou maximum d'entropie), soit en modélisant la densité d'aimantation (méthode des multipôles) [31].



d'aimantation due au spin et de celle due aux orbites (boucles de courant) des électrons non appariés. La détermination de ces distributions d'aimantation demande une mesure précise des facteurs de structure magnétique, même de

petite intensité. Grâce à sa grande sensibilité, la diffraction de neutrons polarisés est particulièrement adaptée pour ce type de problème (voir *encadré 5*). Cette technique fournit la distribution spatiale des électrons « magnétiques » (non

appariés) dans la maille cristallographique. Dans le cas de composés moléculaires, la densité de spin peut être délocalisée sur l'ensemble de la molécule. Le tracé de la carte de densité de spin permet de visualiser cette répartition et fournit des informations essentielles sur la structure électronique et sur les chemins d'interaction magnétique intra- et intermoléculaire, les phénomènes de délocalisation et de polarisation de spin. Le traitement des données permet d'obtenir des informations quantitatives comme les populations de spin et d'établir la nature des orbitales magnétiques.

### Photomagnétisme étudié par diffraction de neutrons polarisés

Le but de ces études est de comprendre la structure électronique de l'état magnétique photo-induit et la nature du mécanisme de photo-excitation (transition de spin, transfert de charge interatomique). Une expérience de faisabilité a été menée sur le matériau archétype des composés à transition de spin photocommutables,  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = 1-propyltetrazole). Dans le cas des composés à transition de spin, la densité de spin est essentiellement localisée sur les ions métalliques.

Les expériences de neutrons polarisés sur le composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  ont été effectuées sur le diffractomètre 5C1 du Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), auprès du réacteur Orphée à Saclay (voir encadré 4). C'est un diffractomètre 2-axes avec un compteur bras levant. L'expérience a été menée à la longueur d'onde  $\lambda = 0,845 \text{ \AA}$  (monochromateur Heusler, polarisation du faisceau incident  $P_0 = 0,91$ ).

Le principe d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés est détaillé dans l'encadré 5. Le faisceau de neutrons polarisés permet de mesurer le rapport de flipping R de raies de Bragg (hkl), qui est le rapport des intensités diffractées « up » (spin des neutrons incidents parallèle au champ magnétique appliqué dans la bobine) et des intensités diffractées « down » (spin des neutrons incidents antiparallèle au champ magnétique appliqué dans la bobine).

La figure 3 présente les modifications effectuées sur le diffractomètre à neutrons polarisés pour suivre *in situ* des

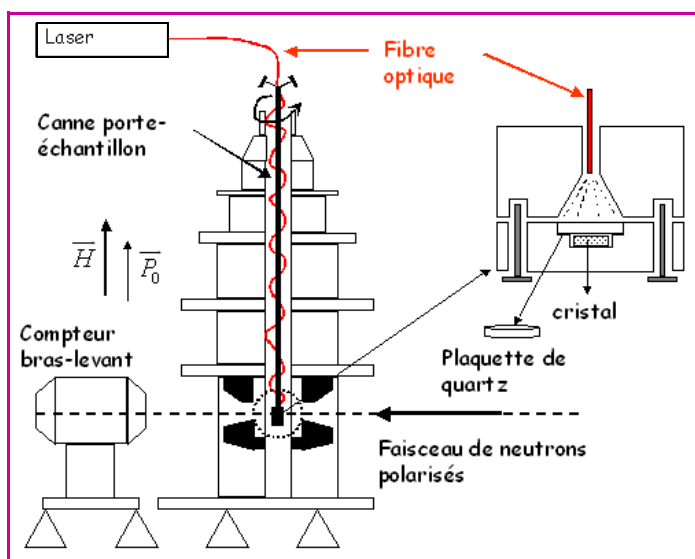


Figure 3 - Schéma de l'appareillage de diffraction des neutrons polarisés pour la photo-excitation *in situ*.

expériences de photo-excitation [26]. Ces modifications prennent en compte les contraintes liées aux études à basses températures et à la diffraction neutronique, ainsi que les contraintes liées à la photo-excitation. Dans ce but, un accès a été créé pour permettre à une fibre optique d'être insérée le long de la canne. Un laser continu  $\lambda = 473 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{sortie}} = 34 \text{ mW}$  (Laser Corp, model LCS-DTL-364) a été employé pour maximiser le rendement de la photo-excitation pour le composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ . Le dispositif optique vise à maximiser le rendement de la photo-excitation et optimiser le rapport signal sur bruit de l'intensité diffractée. Pour ce test, une fibre optique plastique, de 1 mm de cœur, a été employée. Le porte-échantillon est fabriqué en aluminium, avec une fenêtre de quartz qui permet la photo-excitation du cristal. Le cristal, placé à l'intérieur d'un cryoaimant, est soumis à l'éclairement. Une canne porte-échantillon spécialement dédiée au photomagnétisme a été construite depuis. La fibre optique est désormais en silice et est insérée dans un accès spécifique passant au centre de la nouvelle canne. La qualité optique de la silice devrait améliorer le rendement lumineux. Un nouveau porte-échantillon est actuellement testé. Il est constitué de deux coquilles en aluminium poli, formant une sphère d'intégration. Ce type de géométrie devrait permettre d'optimiser le rendement de la photo-excitation.

Le composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  a été synthétisé suivant le procédé décrit en 1982 par les chercheurs de l'Université de Leiden, puis cristallisé [23]. La structure de ce complexe moléculaire du  $\text{Fe}^{2+}$  est représentée dans la figure 1. L'état fondamental diamagnétique de petit volume est dit bas spin (BS), tandis que l'état excité paramagnétique et de plus grand volume est noté haut spin (HS). Les études de diffraction de neutrons polarisés nécessitent des monocristaux d'une taille assez grande d'environ  $10 \text{ mm}^3$ . Les cristaux ont une morphologie de plaques hexagonales avec la face large perpendiculaire à la direction **c**. La structure cristallographique de l'état HS a été déterminée à 150 K par diffraction de RX [27]. La transition de spin à 125 K vers l'état BS est accompagnée d'un changement de structure cristallographique du groupe d'espace R3i vers le groupe P1i, qui peut provoquer l'apparition de fissures dans le cristal. Si l'on refroidit rapidement le cristal pour passer la transition de spin, il est possible de bloquer la phase cristallographique R3i pour les deux états de spin, et d'éviter ainsi que le cristal ne se casse. Pour cette raison, le cristal a été refroidi très rapidement par trempe dans l'azote liquide, de la température ambiante 295 K à 77 K, puis ensuite à 2 K, la température de l'expérience [28].

Le mécanisme de photo-excitation est l'effet LIESST. Sous l'effet de la lumière visible, produite par une lampe halogène ou un laser, le composé commute à basse température de l'état BS vers un état HS métastable. Le processus est coopératif et obtenu facilement en dessous de 50 K. De plus, en dessous de 20 K, le temps de vie de l'état photo-induit se compte en jours, voire en mois pour le composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ . La photo-excitation est accompagnée d'une modification des propriétés optiques (photochromisme) : ainsi la couleur d'un cristal de  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  passe du rouge à l'état BS à l'incolore transparent à l'état HS obtenu par commutation optique comme le montre la figure 2. Le retour vers l'état fondamental peut être obtenu soit par activation thermique, soit en éclairant le composé avec de la lumière rouge qui permet le dépeuplement de l'état HS et le retour à l'état fondamental BS (effet LIESST-inverse ou « reverse-LIESST »).

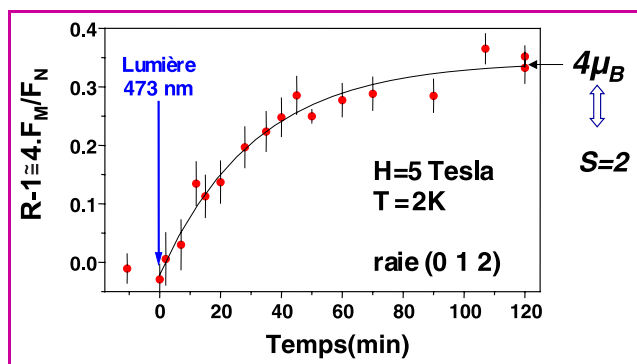


Figure 4 - Cinétique de la photo-excitation ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $T = 2 \text{ K}$ ,  $H = 5 \text{ T}$ ) pour  $[\text{Fe}(1-n\text{-ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ .

La figure 4 présente l'évolution du rapport de flipping de la raie (0 1 -2) en fonction du temps d'éclairement. On constate une augmentation de (R-1) dès le début de l'éclairement qui correspond à l'apparition de moments magnétiques. Des paliers ont été effectués (laser éteint) pour permettre la thermalisation de l'échantillon. En deux heures et avec une puissance en sortie de laser de 5 mW, une saturation est atteinte. L'analyse de l'ensemble des réflexions mesurées montre que le moment induit sur chaque atome de fer est égal à  $3,75 \mu_B$ . La totalité de la photo-excitation de l'échantillon a donc été obtenue. Ainsi, pour la première fois, il a été possible de suivre par diffraction de neutrons polarisés la cinétique de la photo-excitation. L'état photo-induit a ensuite été caractérisé de façon plus précise. La figure 5 montre l'évolution de l'aimantation en fonction de la température obtenue par diffraction de neutrons polarisés sur la raie (0 1 -2). Lorsque l'on compare cette courbe à celle obtenue par des techniques macroscopiques (SQUID), on constate un bon accord. Ceci signifie que l'état obtenu est bien l'état HS. De même, la chute brusque de l'aimantation à 55 K correspond à la relaxation vers l'état électronique fondamental.

### Première carte de densité de spin d'un état photo-induit

Pour les composés à transition de spin, la photo-excitation induit une transition dia/paramagnétique. La carte de densité de spin de l'état fondamental (BS) ne présente donc pas de population magnétique. Dans l'état photo-induit, elle suffit pour comprendre le mécanisme de la photo-excitation qui est un transfert de charge intra-atomique. Il apparaît des populations magnétiques sur les sites du  $\text{Fe}^{2+}$  passant de l'état BS à l'état HS sous éclairement, comme le montre la figure 6 représentant la projection selon l'axe  $c$  de la densité de spin dans l'état photo-induit de  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ . Cette carte de densité de spin a été obtenue en reconstruisant la densité de spin à l'aide d'un modèle analytique à partir d'une collecte de rapports de flipping sur 31 raies (hkl) indépendantes. L'image de tous les moments magnétiques électroniques alignés parallèlement au champ magnétique appliqué est ainsi directement visualisée. Ces moments sont essentiellement localisés sur les atomes de  $\text{Fe}^{2+}$ . La population de spin de chaque atome de  $\text{Fe}^{2+}$  est de  $3,75 \mu_B$ , ce qui est en accord avec un spin local  $S = 2$  pour  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin. On n'observe pas de délocalisation significative sur chacun des six atomes d'azote voisins de l'atome de fer.

Une analyse précise de la densité de spin nécessite de connaître avec précision la structure nucléaire du composé étudié. Dans le cas du photomagnétisme, il faut aussi connaître la structure nucléaire de l'état photo-induit. Le système optique pour la photo-excitation a été installé sur le nouveau diffractomètre Låue neutron (VIVALDI) de l'ILL. Les premières études structurales d'états photo-induits que nous avons menées ont été concluantes quant à l'observation des changements structuraux impliqués par la photo-excitation. La détermination des structures nucléaires de  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  dans l'état fondamental et dans l'état photo-induit a été obtenue et utilisée pour obtenir la carte de densité de spin.

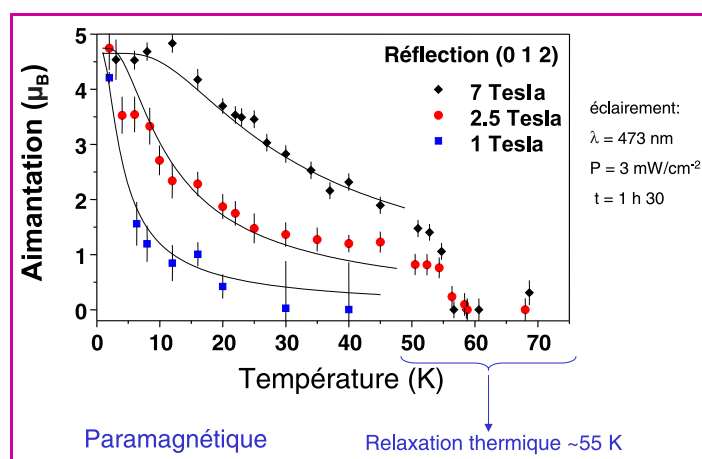


Figure 5 - Comparaison de l'aimantation mesurée par SQUID et déduite des mesures de neutrons polarisés ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $T = 2 \text{ K}$ ,  $H = 5 \text{ T}$ ) pour  $[\text{Fe}(1-n\text{-ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ .

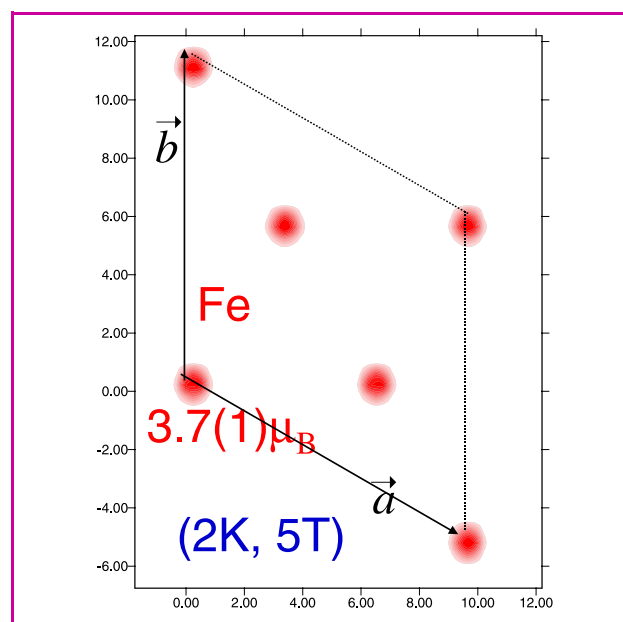


Figure 6 - Carte de densité de spin de l'état photo-induit de  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  à une température de 2 K sous un champ magnétique de 5 Tesla projeté le long de l'axe cristallographique  $c$ . L'échelle de densité est présentée en magnéton de Bohr par  $\text{\AA}^2$  et les axes en angströms. La maille rhomboédrique est superposée à la carte de densité de spin et les régions rouges représentent une densité positive maximale autour des ions de fer.

Cette étude d'un état magnétique photo-excité d'un composé à transition de spin (transfert de charge intra-atomique) est un premier pas dans l'étude de composés photomagnétiques impliquant un transfert de charge interatomique. Dans ce cas, la carte de densité d'aimantation de l'état photo-induit, par comparaison à celle de l'état fondamental, devrait permettre de visualiser le transfert électronique d'un site à l'autre dans une même molécule ou bien d'une molécule à l'autre. En effet, la variation de densité d'aimantation locale traduit la modification de la nature de l'état magnétique. Par exemple, dans le cas des molécules aimants photo-excitable comme MoCu<sub>6</sub>, des interactions magnétiques intramoléculaires se créent dans l'état photo-induit. D'autre part, la force de la technique de diffraction de neutrons polarisés apparaît au travers de la détermination des effets fins tels que la délocalisation de spin. Par exemple, dans le cas des composés tautomères de valence, le spin peut être délocalisé sur l'ensemble du ligand organique. Les informations attendues d'une telle étude neutronique du photomagnétisme sont : (i) la nature du transfert de charge, (ii) la nature des interactions entre sites métalliques, (iii) les effets de délocalisation et de polarisation de spin, (iv) les chemins d'échange magnétique.

## Conclusions

A notre connaissance, ce travail constitue l'une des premières études d'un état magnétique photo-excité hors équilibre thermodynamique par diffraction de neutrons. Au travers de l'expérience décrite ici, la diffraction de neutrons polarisés se présente comme un outil puissant pour l'étude et la compréhension des mécanismes de photocommutation et de la nature magnétique des états photo-induits. Ces études expérimentales prometteuses permettent d'envisager par diffraction neutronique l'étude d'autres composés moléculaires photocommutables (transitions de spin, analogues du Bleu de Prusse, tautomère de valence, aimants moléculaires photo-excitable...).

La méthode qui est proposée pour comprendre les mécanismes de photo-excitation dans les solides moléculaires consiste à comparer la carte de densité de spin dans l'état fondamental et dans l'état métastable. Cette comparaison devrait permettre : (i) de localiser où se déroulent les transferts de charge dans la maille, (ii) d'identifier les types d'atomes, leur état de spin, d'oxydation et les orbitales mises en jeu, (iii) d'établir clairement le mécanisme de la photo-excitation, *i.e.* la nature des transferts de charge (métal-métal, métal-ligand, intra-atomique), (iv) de quantifier le rendement de la photo-excitation en déterminant la valeur du moment magnétique sur chaque site. La méthode a été validée pour un cas simple ; il en va autrement pour des systèmes magnétiques plus complexes. Ces résultats sont encourageants bien que de nombreux obstacles expérimentaux restent encore à surmonter (mise en forme des échantillons, absorption, flux lumineux sur les échantillons...). Les matériaux sont souvent très absorbants et un gros effort de préparation des échantillons est souvent à effectuer. De même, l'optimisation du dispositif optique s'avère nécessaire. Ces développements instrumentaux ont été réalisés et sont en cours de test. Cet article n'aborde que l'étude du magnétisme photo-induit par diffraction de neutrons polarisés ; néanmoins, des travaux sont menés simultanément sur la détermination des structures nucléaires d'états photo-excités par diffraction neutronique. Des résultats

prometteurs concernant l'étude de structures nucléaires photo-induites par diffraction Laue neutrons ont été obtenus. Des développements instrumentaux similaires ont été effectués sur le diffractomètre poudre G4.1 du LLB. Les premières expériences de faisabilité sont en cours et là aussi, les résultats sont prometteurs.

Ces développements permettront au LLB d'offrir des possibilités expérimentales variées pour les chimistes/physiciens étudiant le photomagnétisme et de promouvoir la diffraction neutronique comme une technique accessible à une large communauté pour l'étude du photomagnétisme.

## Références

- [1] Miller J., Epstein A., Molecule-based magnets - an overview, *MRS Bulletin*, nov. 2000, p. 21.
- [2] Epstein A., New phenomena and opportunities in molecule-based magnets, *MRS Bulletin*, nov. 2000, p. 33.
- [3] Verdaguer M., Rational synthesis of molecular magnetic materials: a tribute to Olivier Kahn, *Polyhedron*, 2001, 20, p. 1115.
- [4] Létard J.-F., Guionneau P., Goux-Capes L., Towards spin crossover applications, *Top. Curr. Chem.*, 2004, 235, p. 221.
- [5] Zarembowitch J., Kahn O., Spin-transition molecular systems; towards information storage and signal processing, *New J. of Chem.*, 1991, 15, p. 181.
- [6] Kahn O., Jay-Martinez C., Spin-transition polymer: from molecular material toward memory device, *Science*, 1998, 279, p. 48.
- [7] Kusz J., Spiering H., Gütlich P., X-ray study of the light-induced metastable state of a spin crossover compound, *J. of App. Cryst.*, 2000, 33, p. 201
- [8] Erenburg S.B., Bausk N.V., Lavrenova L.G., Mazalov L.N., Optically induced spin transition effect on structure of Fe(II) polymeric complexes by XAFS spectroscopy, *J. of Mag. and Mag. Mat.*, 2001, 226-230, p. 1967.
- [9] Moritomo Y., Kato K., Nakamoto A., Kojima N., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Low-temperature structure of [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - determination by synchrotron-radiation X-ray powder study, *J. of Phys. Soc. of Jap.*, 2002, 4, p. 1015.
- [10] Huby N., Guérin L., Collet E., Toupet L., Ameline J.-C., Cailleau H., Photoinduced spin transition probed by x-ray diffraction, *Phys. Rev. B*, 2004, 69, p. 020101(R).
- [11] Decurtins S., Gütlich P., Köhler C.P., Hauser A., Spiering H., Light-induced excited spin state trapping in a transition metal complex: the [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> spin crossover system, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 105, p. 1.
- [12] Gütlich P., Hauser A., Spiering H., Thermal and optical switching in iron(II) coordination compounds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, 106, p. 2109.
- [13] Desaix A., Roubeau O., Jętcic J., Haasnoot J.G., Boukhezzaden K., Codjovi E., Linares J., Nogues M., Varret F., Light-induced bistability in spin transition solids leading to thermal and optical hysteresis, *Eur. Phys. J. B*, 1998, 6, p. 183.
- [14] Collet R., Lemee-Cailleau M.-H., Buron-Le-Cointe M., Cailleau H., Wulff M., Luty T., Koshihara S., Meyer M., Toupet L., Rabiller P., Teichert S., Laser-induced ferroelectric structural order in an organic charge-transfer crystal, *Science*, 2003, 300(5619), p. 612.
- [15] Koshihara S., Takahashi Y., Sakai H., Tokura Y., Luty T., *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, p. 2592.
- [16] Boillot M.L., Roux C., Audière J.P., Dausse A., Zarembowitch J., Ligand-driven light-induced spin change in transition-metal complexes: selection of an appropriate system and first evidence of the effect, in Fe<sup>II</sup>(4-styrylpyridine)<sub>4</sub>(NCBPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, p. 3975.
- [17] Verdaguer M., Molecular electronics emerges from molecular magnetism, *Science*, 1996, 272, p. 698.
- [18] Ohkoshi S., Hashimoto K., Photo-magnetic and magneto-optical effects of functionalised metal polycyanides, *J. of Photochem. and Photobio. C: Photochem. Rev.*, 2001, 2, p. 71.
- [19] Gütlich P., Garcia Y., Woike T., Photoswitchable coordination compounds, *Coor. Chem. Rev.*, 2001, 219-221, p. 839.
- [20] Epstein A., Organic-based magnets: opportunities in photoinduced magnetism, spintronics, fractal magnetism, and beyond, *MRS Bulletin*, 2003, 28(7), p. 492.
- [21] Adams D.M., Dei A., Rheingold A.L., Hendrickson D.N., Bistability in the [Co<sup>II</sup>(semiquinonate)<sub>2</sub>] to [Co<sup>III</sup>(catecholate)(semiquinonate)] valence-tautomeric conversion, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, p. 8221 ; Adams D.M., Hendrickson D.N., Pulsed laser photolysis and thermodynamics studies of intramolecular electron transfer in valence tautomeric cobalt o-quinone complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, p. 11515.
- [22] Sato O., Iyoda T., Photoinduced magnetization of a cobalt-iron cyanide, A. Fujishima, K. Hashimoto (eds), *Science*, 1996, 272, p. 704.
- [23] Herrera J.-M., Marvaud V., Verdaguer M., Marrot J., Kalisz M., Mathonière C., Reversible photoinduced magnetic properties in the heptanuclear complex [Mo<sup>IV</sup>(CN)<sub>2</sub>(CN-CuL)<sub>6</sub>]<sup>18-</sup>: a photomagnetic high-spin molecule, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 2004, 43(41), p. 5468.



- [24] Schweizer J., Spin densities in magnetic molecular compounds, *Physica B*, **1997**, 234-236, p. 772.
- [25] Schweizer J., Neutrons et matériaux: introduction, *J. Phys. IV France*, **2003**, 103, p. 1.
- [26] Goujon A., Gillon B., Gukasov A., Jetic J., Nau Q., Codjovi E., Varret F., Photoinduced molecular switching studied by polarized neutron diffraction, *Phys. Rev. B*, **2003**, 67(22).
- [27] Franke P.L., Haasnoot J.G., Zuur A.P., Tetrazoles as ligands. Part IV. Iron(II) complexes of monofunctional tetrazole ligands showing high-spin  $\rightarrow$  low-spin transitions, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 59, p. 5.
- [28] Wiehl L., Structures of hexakis (1-propyltetrazole) iron (II) bis(tetrafluoroborate),  $[\text{Fe}(\text{CHN}_4\text{C}_3\text{H}_7)_6](\text{BF}_4)_2$ , hexakis (1-methyltetrazole) iron(II) bis (tetrafluoroborate),  $[\text{Fe}(\text{CHN}_4\text{CH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ , and the analogous perchlorates. Their relation to spin crossover behaviour and comparison of Debye-Waller factors from structure determination and Mössbauer spectroscopy, *Acta. Cryst. Sect. B*, **1993**, 49, p. 289.
- [29] Hauser A., Cooperative effects on the HS  $\rightarrow$  LS relaxation in the  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  spin crossover system, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 192, p. 65.
- [30] Enachescu C., Constant-Machado H., Codjovi E., Linares J., Boukheddaden K., Varret F., Direct access to the photo-excitation and relaxation terms in photo-switchable solids: non-linear aspects, *J. of Phys. and Chem. of Solids*, **2001**, 62, p. 1409.
- [31] Schweizer J., Magnetic form factors and magnetization densities, *Cours Hercules 2*, **2004**, 120.



A. Goujon



B. Gillon



A. Goukassov



J. Jetic



E. Codjovi



F. Varret

**Antoine Goujon** est post-doctorant, **Béatrice Gillon** est chargée de recherche et **Arsen Goukassov** est ingénieur CEA au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay<sup>1</sup>.

**Jelena Jetic** est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, où elle enseigne essentiellement la thermodynamique et la cristallographie, et poursuit ses recherches dans le Laboratoire Synthèses et activations de biomolécules<sup>2</sup>.

**Epiphane Codjovi** est ingénieur de recherche CNRS et développe l'instrumentation liée à la photocommutation au Laboratoire de magnétisme et d'optique de Versailles<sup>3</sup>.

**François Varret** est professeur de physique à l'Université de Versailles Saint-Quentin. Il est directeur du Laboratoire de magnétisme et d'optique de Versailles<sup>3</sup> depuis sa création et responsable du GdR CNRS n° 2429 Commutation moléculaire à l'état solide ([www.lmov.uvsq.fr](http://www.lmov.uvsq.fr) et [www.gdrcomes.physique.uvsq.fr](http://www.gdrcomes.physique.uvsq.fr)).

<sup>1</sup> Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette.

<sup>2</sup> Laboratoire Synthèses et activations de biomolécules, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, UMR CNRS 6052, Avenue du Général Leclerc, Campus de Beaulieu, 35700 Rennes.

<sup>3</sup> Laboratoire de magnétisme et d'optique de Versailles (LMOV), CNRS-Université de Versailles UMR 8634, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles.



PUBLICATION  
RÉGIE PUBLICITAIRE  
EDITION  
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

# Expérience, la différence

[www.edif.fr](http://www.edif.fr)

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles,...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

**Editions D'Ile de France**

102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort  
Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00  
e-mail : [edition@edif.fr](mailto:edition@edif.fr)

Régisseur exclusif  
de la Revue l'ACTUALITE CHIMIQUE