

Magnétisme

La molécule, précurseur du solide magnétique

L'obtention et l'étude de nouveaux objets magnétiques pour répondre à de nouvelles applications ou à de nouvelles questions théoriques est un des domaines de coopération fructueuse entre chimistes et physiciens. Nous donnons ici quelques exemples de nouveaux systèmes magnétiques moléculaires synthétisés de manière rationnelle afin de développer certaines de leurs propriétés physiques.

La préparation de nouveaux matériaux répondant à des cahiers des charges de plus en plus exigeants passe par des architectures de plus en plus complexes. L'élaboration de tels matériaux repose sur un arsenal de techniques utilisant des méthodes physiques (épitaxie par jets moléculaires, pulvérisation cathodique), physico-chimiques (dépôt en phase vapeur) ou chimiques (chimie du solide, chimie moléculaire).

Dans cette maîtrise d'une réalité complexe, la chimie moléculaire présente au moins deux spécificités. C'est une chimie douce qui opère à température et pression ambiantes. C'est une chimie flexible où les précurseurs moléculaires du solide sont modulables à volonté. La flexibilité s'exerce à deux niveaux : elle permet de moduler les propriétés structurales et électroniques du précurseur lui-même ; elle permet également de doter le précurseur des « informations » nécessaires à la construction du réseau solide (charge, sites d'interaction forte ou faible avec les futurs voisins...). Ainsi, l'ingénierie est à la fois moléculaire et supramoléculaire. Ce travail « à façon » est illustré par la synthèse de chaînes antiferromagnétiques de nickel(II) de spins entiers conçues pour vérifier une conjecture théorique formu-

lée par Haldane en 1983 et alors controversée (*Images de la Physique* 1995). Ce jeu de « mains chaudes » entre chimistes et physiciens est permanent, les réalisations des uns répondant aux questions des autres.

Cet article s'efforce de répondre aux trois questions suivantes :

- Peut-on obtenir des matériaux moléculaires qui se comportent comme des aimants à la température ambiante ?
- Peut-on contrôler l'aimantation d'un matériau par la lumière ?
- Que peut apporter la chimie moléculaire à l'étude d'objets magnétiques de taille nanométrique ?

OU UN PRÉCURSEUR SIMPLE, L'HEXACYANOMÉTALLATE, CONSTRUIT DES STRUCTURES CUBIQUES

Pour construire le solide tridimensionnel, la « brique » de départ est un précurseur moléculaire simple,

$[M^{III}(CN)_6]^{3-}$, où le cation de transition M^{III} , au degré d'oxydation +III (Cr^{III} , Fe^{III}), est entouré de six anions cyanure CN^- placés aux sommets d'un octaèdre (figure 1a). Pourquoi choisir l'ion cyanure dont on connaît la toxicité à l'état libre ? Parce que cet ion présente plusieurs avantages : il donne des briques très stables ; il va servir de pont, court et rectiligne, entre deux ions métalliques M et M' : l'interaction d'échange entre ces deux ions peut alors être forte (figure 2) et contrôlée (encadré 1) ; il est dissymétrique, se liant toujours à M par le carbone et à M' par l'azote.

Lorsque l'on associe le précurseur $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ avec un ion M'^{III} par réaction dans l'eau, on obtient un solide cubique à faces centrées qui est en quelque sorte un analogue magnétique du chlorure de sodium. Le solide qui précipite est simplement l'entité neutre – infiniment moins soluble en solution aqueuse

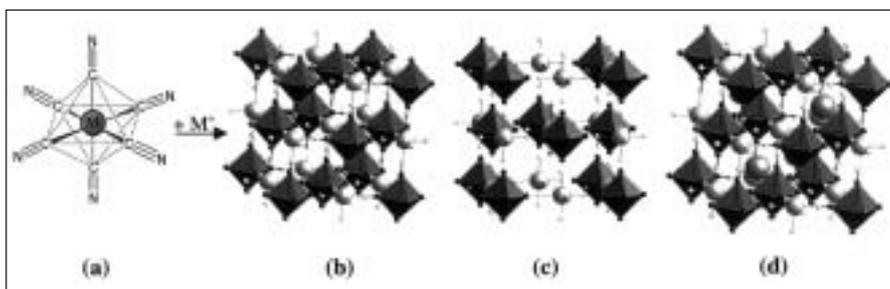


Figure 1 - (a) Le précurseur est une « brique » hexacyanométallate $[M(CN)_6]$ octaédrique. (b)-(d) La brique (octaèdre sombre) construit le solide en s'associant avec l'ion M' (●) à l'aide de ponts cyanures (●—●). La stœchiométrie varie avec la charge des ions M' : (b) $M' = M^{3+}$ donne $M^{III}M^{III}$; (c) $M' = M^{2+}$ donne $M^{II}M^{III}_{2/3}$ où 1/3 des sites occupés par M^{III} dans la stœchiométrie $M'_1 M_1$ est occupé par des molécules d'eau (●) qui assurent un environnement octaédrique autour de M' ; (d) $M' = M^{2+}$ en présence de Cs^+ (●) donne $Cs^I M^{II} M^{III}$.

- Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, ESA 7071, CNRS Université Paris 6, case 42, Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris cedex 05.

Encadré 1

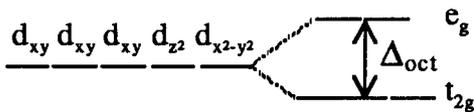
PRÉVOIR L'INTERACTION ENTRE CENTRES PARAMAGNÉTIQUES

L'interaction isotrope entre deux spins S_a et S_b est décrite par l'hamiltonien d'Heisenberg : $\mathcal{H} = -J S_a \cdot S_b$.

Le contrôle des propriétés magnétiques passe par la prévision du signe et de la valeur de J . Depuis Anderson et Goodenough, de nombreux modèles expriment J . Tous font apparaître une somme de termes J_F positifs correspondant à une interaction ferromagnétique (F) entre les spins, qui favorise un alignement parallèle de ceux-ci, et de termes J_{AF} négatifs correspondant à une interaction antiferromagnétique (AF) entre les spins, qui favorise un alignement antiparallèle de ceux-ci.

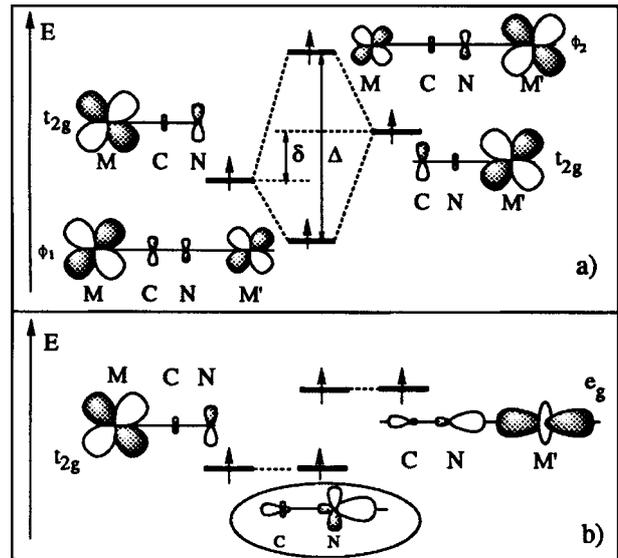
Dans le modèle orbitalaire de Kahn, les deux électrons sont localisés dans des orbitales simplement occupées (« magnétiques ») situées sur des centres différents. L'orthogonalité des orbitales conduit au ferromagnétisme. A l'inverse, le recouvrement de deux orbitales de même symétrie favorise l'antiferromagnétisme.

Le complexe dinucléaire $(CN)_5-M-CN-M'(CN)_5$ permet d'illustrer le rôle central de la symétrie dans l'interaction d'échange. Dans l'ion libre, les 5 orbitales d du métal sont dégénérées. Un environnement octaédrique lève la dégénérescence. Les niveaux d éclatent en un niveau triplement dégénéré t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{zx}) et un niveau doublement dégénéré e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), séparés par une énergie Δ_{oct} de quelque 10^4 cm^{-1} .



Dans le complexe, les orbitales magnétiques sont des orbitales d simplement occupées délocalisées sur les ions cyanure. Les interactions, ou « chemins d'échange », sont uniquement $t_{2g}(M)-t_{2g}(M')$ et $t_{2g}(M)-e_g(M')$ car les orbitales $e_g(M)$ sont vides.

Le recouvrement des orbitales $t_{2g}(M)$ et $t_{2g}(M')$ de même symétrie conduit au terme AF (figure a). L'interaction entre



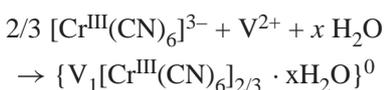
Interaction d'échange entre deux centres paramagnétiques M et M' à travers le pont cyanure (a) pour deux orbitales de même symétrie (terme AF) et (b) pour deux orbitales orthogonales (terme F).

les orbitales orthogonales t_{2g} et e_g (figure b) conduit au terme F. J_F peut être important dans l'entité $M-CN-M'$ grâce à la forte densité de spin sur les orbitales p orthogonales de l'atome d'azote (encart de la figure b). Sans pont cyanure, le couplage entre deux ions magnétiques distants de plus de 5Å serait négligeable. Les interactions orbitales à travers le pont rendent le couplage notable : $+24\text{K}$ pour une paire Cr-Ni, -12K pour Cr-Mn et -70K pour Cr-V.

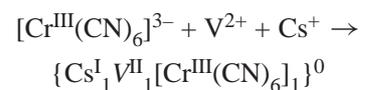
Cette interaction s'exerce entre plus proches voisins. La figure 2 montre comment, dans un solide tridimensionnel, l'addition des chemins d'échange permet de prévoir J et de moduler T_C . Dans une molécule à haut spin, le contrôle de J permet de connaître le spin de l'état fondamental et de prévoir la température à partir de laquelle seul celui-ci est peuplé.

que les espèces chargées – $\{M^{III}_1[M^{III}(CN)_6]_1\}^0$ notée M'_1M_1 (figure 1b).

En faisant varier la charge des ions, on change la stœchiométrie du solide. Un ion divalent M^{II} , comme le vanadium(II), donne :



noté $V_1Cr_{2/3}$ dans lequel des molécules d'eau combleraient les lacunes laissées par le défaut stœchiométrique en $[Cr^{III}(CN)_6]^{3-}$ et assurent un environnement octaédrique autour du vanadium (figure 1c). En présence de cations alcalins de taille adaptée à la structure, comme l'ion césium, on obtient un autre solide neutre, sans lacune :



ou $Cs_1V_1Cr_1$ (figure 1d). Cette flexibilité de la stœchiométrie permet de changer simplement le nombre moyen de voisins métalliques M de M' : le nombre de voisins magnétiques est de 4 dans une stœchiométrie $M'_1M_{2/3}$ et de 6 dans une stœ-

chiométrie $(Cs_1)M'_1M_1$. La haute symétrie de la structure de ces composés (cubique) permet l'application du modèle de l'échange décrit dans l'encadré 1.

OÙ L'ON PASSE DU BLEU DE PRUSSE A L'AIMANT A TEMPÉRATURE AMBIANTE

Le bleu de Prusse est le plus ancien des composés de cette famille $[M = Fe(II), M' = Fe(III)]$. Il a été mis en évidence en 1704 à Berlin, d'où son nom. C'est un pigment industriel et un aimant **ferromagnétique** de température de Curie $T_C = 5,6$ K. En dessous de cette température, les spins électroniques des ions paramagnétiques s'orientent parallèlement les uns aux autres*.

Pour envisager des applications magnétiques, il est préférable d'augmenter la température de Curie. Pour cela, nous avons utilisé deux modèles : le modèle du champ moléculaire (Néel, 1948) et un modèle orbitalaire de l'échange. Néel montre que T_C est proportionnelle à la constante de couplage $|J|$ et au nombre de voisins magnétiques Z . Pour optimiser J , on utilise alors le modèle orbitalaire présenté dans l'encadré 1. La figure 2 résume les résultats pour une série de composés de même stœchiométrie, $M'_1Cr_{2/3}$, obtenue en modifiant le cation $M'(II)$. Quand les interactions ferromagnétiques (F) l'emportent, un ordre ferromagnétique intervient mais les températures de Curie restent faibles (c'est le cas quand M' varie du cuivre au fer). Quand les interactions antiferromagnétiques (AF) sont les plus fortes ($J < 0$), on est en présence de

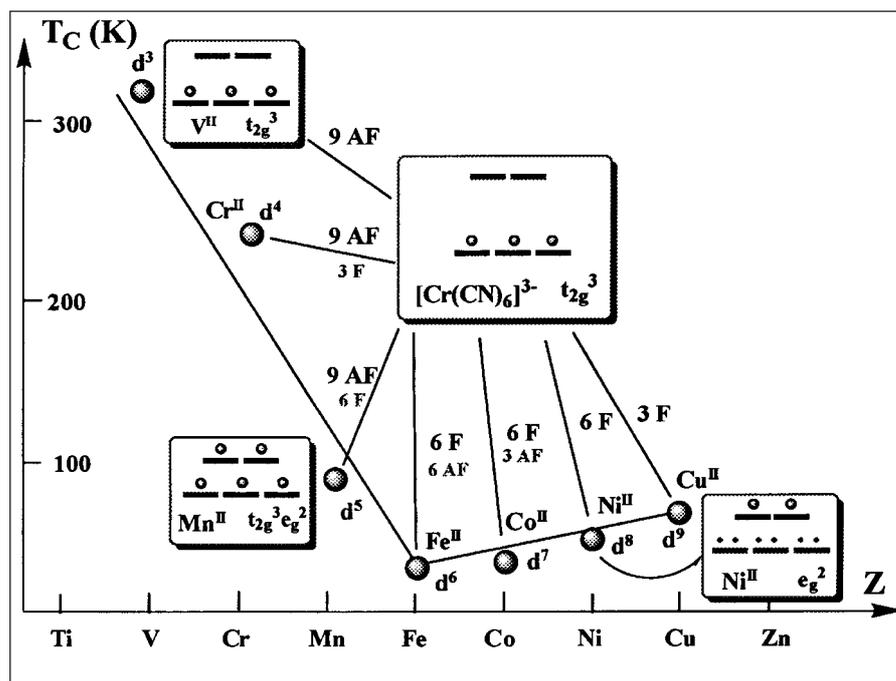


Figure 2 – Évolution des interactions d'échange et de la température de Curie dans une série d'analogues du bleu de Prusse de stœchiométrie $M'_1Cr(III)_{2/3}$. L'interaction globale est déterminée par la somme des interactions entre électrons non appariés (●). Dans le cas du Mn(II), il y a neuf chemins d'échange AF $[t_{2g}]^3 - [t_{2g}]^3$ et six chemins F $[t_{2g}]^3 - [e_g]^2$. Du Cu(II) au Fe(II), les chemins F dominent et J est positif. Du Mn(II) au V(II), les chemins AF dominent et J est négatif. Dans le cas de $V_1Cr(III)_{2/3}$, la T_C devient alors supérieure à la température ambiante.

deux sous-réseaux magnétiques, qui s'alignent antiparallèlement mais ne se compensent pas : le matériau est **ferrimagnétique**. C'est le cas à partir du dérivé du manganèse(II) où le nombre d'interactions antiferromagnétiques devient maximal (9 chemins AF). L'existence de 6 interactions F limite toujours la valeur absolue de J et donc T_C ($T_C = 66$ K), mais la suppression progressive des interactions F permet d'augmenter T_C jusqu'à la température ambiante, en utilisant le chrome(II) (3 chemins F, $T_C = 240$ K) et le vanadium(II) (0 chemin F, $T_C = 315$ K). Dans le composé $V^{II}Cr^{III}_{2/3}$, J est de l'ordre de -70 K. On pourrait encore améliorer T_C en augmentant le nombre de voisins Z de 4 à 6, dans $Cs_1V_1Cr_1$. Mais dans ce composé, il y a une compensation exacte des spins du chrome(III) ($S = 3/2$) et du vana-

dium(II) ($S = 3/2$). L'aimantation totale est donc nulle. Le composé est **antiferromagnétique**.

OÙ LE MAGNÉTISME MACROSCOPIQUE CACHE DES MAGNÉTISMES LOCAUX OPPOSÉS

On peut alors jouer sur les degrés d'oxydation du vanadium. Si l'on oxyde une fraction des ions vanadium(II) en vanadium(III) ($S = 1$), la formule du composé devient certes un peu plus compliquée, $C_yV_{1-\alpha}^{III}Cr_{2/3}^{III}$, mais le spin résultant S_T n'est plus nul $[S_T = (\alpha - 3z + 2)/2]$. On peut ainsi atteindre $T_C = 376$ K (Girolami, 1999), au-dessus de la température d'ébullition de l'eau.

Plus curieusement, la variation de la stœchiométrie en présence d'ions V(III) devient la source de propriétés originales. Elle permet en effet non

* Au-dessus de la température T_C , l'interaction entre voisins magnétiques devient plus faible que l'agitation thermique et les corrélations entre les spins disparaissent rapidement. Le matériau se comporte comme une assemblée de spins non nuls indépendants : il est **paramagnétique**.

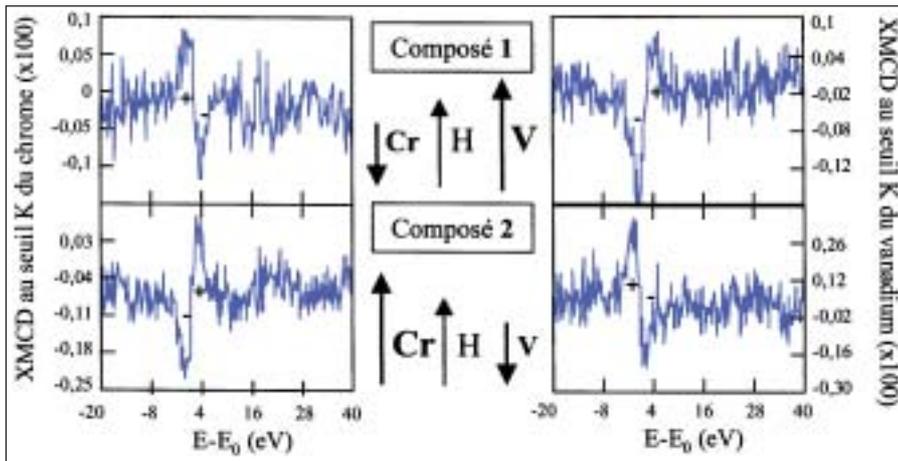


Figure 3 – Dichroïsme circulaire magnétique au seuil K du vanadium et du chrome dans deux aimants ferrimagnétiques de stœchiométrie différente et de propriétés macroscopiques proches (T_C et aimantation). Les flèches indiquent l'orientation des moments magnétiques des ions V et Cr dans le champ magnétique, déduite de l'analyse des spectres. Pour un même composé, les signaux dichroïques sont de signe opposé au seuil des deux éléments : le couplage local entre V et Cr est antiferromagnétique. Pour un même élément, les signaux dichroïques sont de signe opposé dans les deux matériaux : le porteur du spin majoritaire est différent.

seulement de faire varier l'aimantation (ou le spin total S_T) mais aussi le porteur de spin majoritaire qui peut être soit le vanadium soit le chrome. Ainsi, pour le composé, $V_1^{II}Cr_{2/3}^{III}$ la valeur de S_T est de $+1/2$ (le spin du vanadium est majoritaire), tandis que pour $V_{1/3}^{III}Cr_1^{III}$ S_T vaut $-1/2$ (le spin du chrome est majoritaire). Des mesures macroscopiques d'aimantation sont impuissantes à révéler le phénomène. Mais des mesures de dichroïsme circulaire magnétique dans le domaine des rayons X le permettent. Le choix de l'énergie des photons X permet d'obtenir des informations locales sur chacun des métaux présents dans le composé. Le signal dichroïque d'un élément métallique (différence des signaux en lumière polarisée droite et gauche) permet de déterminer le sens et l'intensité de l'aimantation moyenne portée par cet élément. La figure 3 montre les signaux dichroïques au seuil K du chrome et du vanadium dans deux composés VCr de stœchiométrie différente et possédant des propriétés magnétiques macroscopiques (température T_C et aimantation à saturation) très proches. On est en outre dans un cas d'école où les signaux dichroïques aux seuils K du chrome et du vana-

dium ont la même allure. Cela permet une visualisation directe du phénomène. Pour un même composé, les signaux dichroïques du chrome et du vanadium sont de signe opposé : le couplage est bien antiferromagnétique. Pour un même seuil, le signal dichroïque change de sens d'un composé à l'autre : le porteur de spin majoritaire a changé. La comparaison avec un système ferromagnétique montre que dans le com-

posé 1, proche de $V_1Cr_{2/3}$, le spin majoritaire est bien sur l'ion vanadium tandis que dans le composé 2, il est sur l'ion chrome.

OU LA LUMIÈRE TRANSFORME UN SYSTÈME DIAMAGNÉTIQUE EN FERRIMAGNÉTIQUE

Un autre exemple spectaculaire des possibilités de ces analogues magnétiques du bleu de Prusse est le ferrimagnétisme photo-induit. Le phénomène a été mis en évidence par une équipe japonaise en 1996 sur un matériau dont le précurseur moléculaire est $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$. Associé au cobalt(II), il conduit aux systèmes $Co^{II}Fe^{III}_{2/3}$ (figure 1c) et $Rb_1Co_1Fe_1$ (figure 1d). Le premier composé est ferrimagnétique ($T_C = 14$ K). Dans le second composé, l'ion cobalt(II) est soumis à un champ cristallin plus important dû à six ions cyanure. Il transfère alors un électron au fer(III). Dans la paire Co(III)-NC-Fe(II) résultante, les deux ions adoptent une configuration électronique où tous les électrons sont appariés. La paire Co(III)-NC-Fe(II), donc le composé, sont **diamagnétiques**.

L'éclairement en lumière rouge de la paire $Co^{III}-NC-Fe^{II}$ (α) (figure 4a)

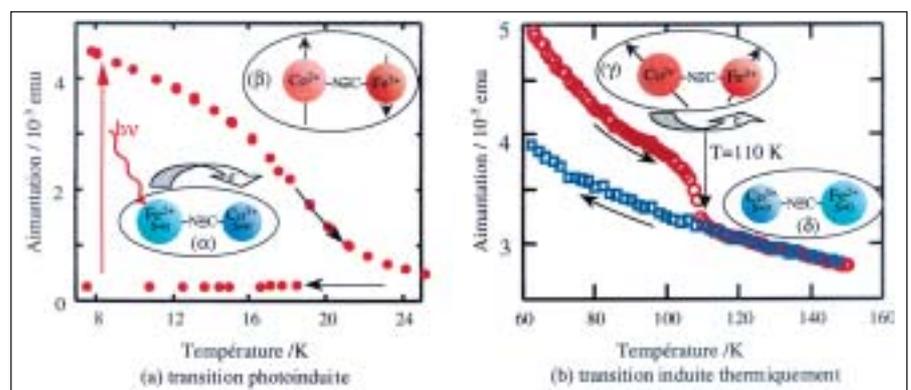


Figure 4 - Effet photomagnétique et aimantation dans un composé Rb_3CoFe

(a) Transition photoinduite par éclaircissement en lumière rouge à basse température. Le transfert électronique photoinduit dans la paire diamagnétique Co(III)-NC-Fe(II) (α) crée une paire métastable Co(II)-NC-Fe(III) dont les spins s'ordonnent en dessous de T_C (20 K). Le composé devient ferrimagnétique (β) et l'aimantation augmente.

(b) Lorsque la température se situe entre 20 et 110 K, les paires Co(II)-NC-Fe(III) restent paramagnétiques (γ). A 110 K, le transfert électronique thermiquement activé du Co(II) vers le Fe(III) permet le retour à l'état fondamental diamagnétique (δ).

Encadré 2

SPIN, SYMÉTRIE ET ANISOTROPIE DES MOLÉCULES A HAUT SPIN

Une molécule anisotrope uniaxiale dont le spin de l'état fondamental est S_F possède une barrière énergétique entre les états dégénérés $S_z = -S_F$ et $S_z = +S_F$ qui vaut $D_F S_F^2$ où D_F est l'anisotropie de l'état fondamental (figure a). Le moment magnétique de la molécule, refroidie sous champ magnétique demeure, orienté en l'absence de champ en dessous d'une température de blocage inférieure à cette barrière d'anisotropie. L'effet tunnel quantique magnétique permet toutefois le renversement du moment magnétique moléculaire sans activation thermique (figure a).

L'observation de ce comportement quantique nécessite donc une barrière d'anisotropie et la réalisation de plusieurs conditions étroitement liées au spin total S_F et à l'anisotropie D_F . On peut prévoir le spin S_F en utilisant le modèle de l'interaction d'échange de l'encadré 1. En revanche, il existe peu de modèles théoriques pour prévoir D_F . Dans les cas simples, D_F s'exprime comme une combinaison linéaire des constantes d'anisotropie des ions magnétiques constituant la molécule. Pour contrôler $D_F S_F^2$, nous faisons varier la géométrie de la molécule et les ions métalliques constitutifs.

Avec un précurseur $[M(CN)_6]$, le spin S_F maximum est atteint avec six voisins (figure b) dans les composés heptanucléaires $[Cr(CN-M(L))_6]^{9+}$ notés CrM_6 ($M = Cu : J_{Cr-Cu} > 0, S = 9/2$; $M = Ni : J_{Cr-Ni} > 0, S = 15/2$; $M = Mn : J_{Cr-Mn} < 0, S = 27/2$).

Ces molécules heptanucléaires possèdent une symétrie élevée, octaédrique. La valeur de D_F est faible et le blocage n'apparaît qu'à très basse température : 300 mK pour un cristal de $CrNi_6$ (figure 5). Pour augmenter D_F , on peut utiliser des ions

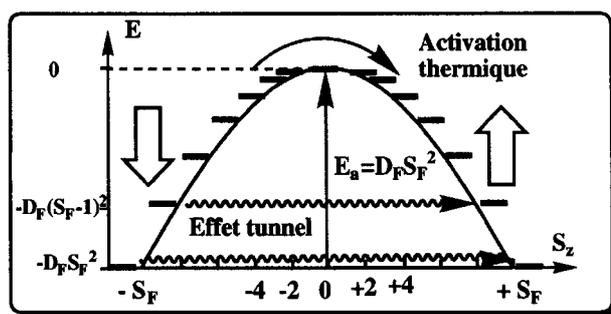


Figure a - Modes de retournement de l'aimantation dans une molécule à haut spin.

anisotropes tel que l'ion $Co(II)$ et diminuer la symétrie moléculaire. La molécule L permet de modifier l'encombrement stérique autour de l'ion M' . Associé à un contrôle de la stœchiométrie, ce choix permet d'obtenir des molécules trinuécléaires, tétranuécléaires (figure b) et pentanucléaires de symétrie plus basse. L'augmentation de D_F se fait souvent au détriment de la valeur du spin total.

Pour obtenir un blocage à la température ambiante, il faudrait une barrière d'anisotropie d'environ 400 K (soit par exemple un spin $S_F = 20$ et $D_F = 1$ K) ce qui n'est pas impossible. Il faut aussi que seul l'état fondamental soit peuplé à cette température, ce qui est plus difficile.

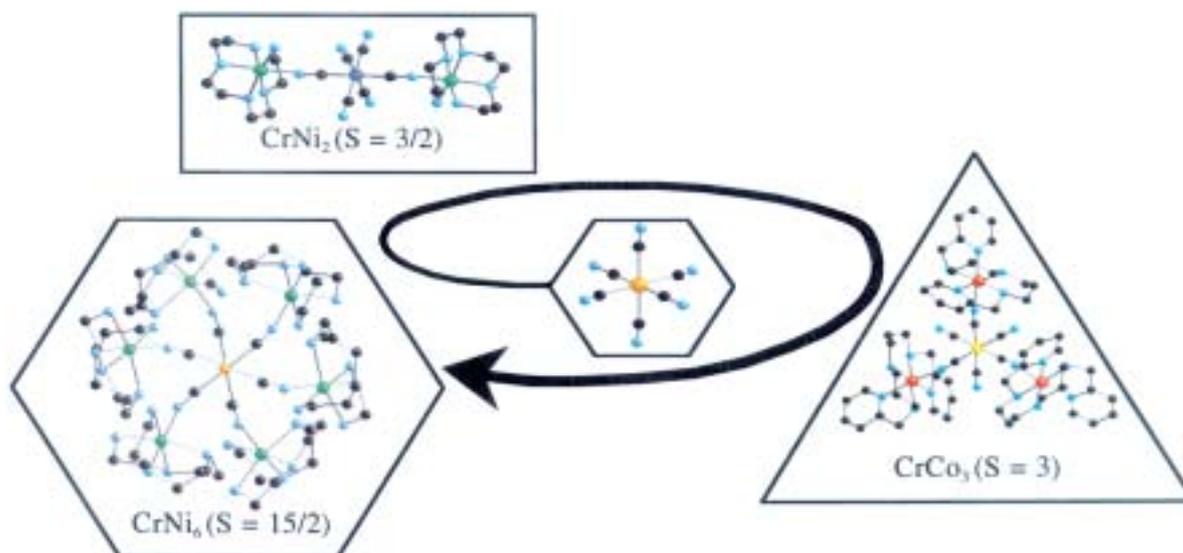


Figure b - Exemples de molécules à haut spin obtenues à partir de $[Cr(CN)_6]^{3-}$: les possibilités de variation de la valeur du spin et de la géométrie offertes par ce mode de synthèse sont nombreuses.

dans un film mince d'un composé Rb_xCoFe où le taux x de rubidium est bien contrôlé conduit à une entité photoexcitée métastable $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}]^*$ de spin non nul. La création de ces entités sous éclairage produit un solide ferrimagnétique (β) en dessous de 20 K. Entre 20 et 110 K, le produit est paramagnétique (γ) (figure 4b). A 110 K, il retombe dans son état fondamental redonnant des paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, diamagnétiques (δ) et l'échantillon redevient diamagnétique. Il s'agit là du premier exemple de transition photo-induite diamagnétique-ferrimagnétique. Même si les températures d'ordre sont encore faibles, ceci illustre le principe du stockage photomagnétique d'une information sur une mémoire réinscriptible.

OÙ LA MOLÉCULE ISOLÉE DEVIENT AIMANT

Une physique tout à fait différente, directement reliée au problème fondamental du renversement de l'aimantation de petites particules magnétiques, sujet développé dans les *Images de la Physique 1999*, peut être abordée à partir de la même démarche et de précurseurs chimiques analogues. L'objectif à terme s'inscrit dans le processus de miniaturisation des composants électroniques vers le stockage d'un bit d'information sur une seule molécule.

L'aimantation d'une particule magnétique de taille nanométrique est différente de celle du matériau massif. Si la particule est anisotrope, il existe une température, appelée température de blocage, en dessous de laquelle chaque particule se comporte comme un petit aimant sans interaction autre que dipolaire magnétique avec ses voisins. A très basse température, le retournement de l'aimantation d'une telle entité peut se faire par activation thermique ou par effet tunnel quantique magnétique (encadré 2). Les nanoparticules obtenues à partir de métaux ou d'oxydes comportent

souvent des distributions de taille de particules ou des défauts qui contribuent à masquer les effets quantiques. L'approche moléculaire permet de travailler sur des systèmes de structure et de propriétés plus uniformes. Les premiers exemples obtenus par cette approche ont été les clusters Mn_{12} et Fe_8 . Ils ont permis d'observer clairement l'effet tunnel quantique magnétique macroscopique (*Images de la Physique 1999*). Le rôle de nombreux paramètres dans ce mécanisme de renversement de l'aimantation demeure cependant largement inexploré : valeur du spin (entier ou demi-entier), valeurs des anisotropies (axiale et/ou rhombique) de la molécule, champ dipolaire intermoléculaire, champ hyperfin créé par les noyaux...

Nous nous efforçons donc de préparer de nouveaux systèmes susceptibles de répondre à ces interrogations en faisant grossir, à partir d'un « cœur » moléculaire, des molécules qui portent des spins anisotropes géants formés grâce à l'interaction d'échanges entre les composantes magnétiques de la molécule. La flexibilité de cette démarche permet de faire varier indépendamment les différents paramètres régissant les phénomènes de retournement de l'aimantation. Pour cela, nous faisons réagir des précurseurs $[\text{M}(\text{CN})_6]$ avec des ions M' « enveloppés » dans une molécule organique L (figure b de l'encadré 2) qui évite la formation des édifices tridimensionnels décrits ci-dessus. Le complexe central $[\text{M}(\text{CN})_6]$ rassemble alors autour de lui plusieurs ions M' et donne des complexes polynucléaires de stoechiométrie et d'anisotropie variées : CrNi_2 , CoNi_2 , CrCo_3 , CrCu_6 , CrNi_6 , CrMn_6 ... (encadré 2). Le spin de l'état fondamental S_F est déterminé par la nature des ions, par leur interaction (encadré 1) et par la stoechiométrie. Dans ces molécules, S_F est entier ou demi-entier et varie entre $3/2$ et $27/2$. D'autres équipes ont annoncé des spins isotropes $39/2$ ou $51/2$ sur des systèmes comparables. Seul l'état

fondamental de spin élevé est peuplé lorsque l'interaction d'échange J devient très supérieure à kT . Actuellement, cette situation ne se produit qu'à basse température. Une augmentation sensible de J est maintenant nécessaire pour que seul l'état fondamental soit peuplé à température ambiante.

Par ailleurs, le changement des conditions de cristallisation permet, pour une même molécule, d'obtenir des structures cristallines dans lesquelles l'arrangement relatif des ions moléculaires est différent (polymorphisme). Associé à l'utilisation de contre-ions de nature et de taille différentes, cela permet l'ajustement du champ dipolaire magnétique. Enfin, les variations du champ nucléaire hyperfin sont réalisées en utilisant divers isotopes d'un même élément. Cela ouvre la voie à une meilleure compréhension de l'effet tunnel quantique magnétique.

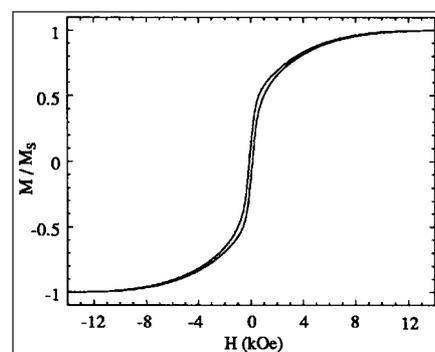


Figure 5 - Cycle d'hystérésis mesuré à 40 mK sur un monocristal du composé $[\text{Cr}\{(\text{CN})\text{Ni}(\text{tetren})\}_6](\text{ClO}_4)_9$ ($S = 15/2$) déposé sur un microsQUID (vitesse de balayage : $7 \text{ mT}\cdot\text{s}^{-1}$). La persistance d'une aimantation en champ nul (aimantation rémanente) montre la possibilité d'utiliser ce type de systèmes dans le domaine du stockage de l'information au niveau moléculaire.

Nous ne présentons sur la figure 5 qu'un seul résultat : le cycle d'hystérésis à très basse température ($T = 40 \text{ mK}$) d'un cristal d'un échantillon de CrNi_6 ($S_F = 15/2$) (encadré 2) déposé sur un microsQUID. Ce dispositif de taille micrométrique, obtenu par lithographie, fonctionne à Grenoble au laboratoire Louis Néel. Le cycle d'hystérésis montre qu'il



existe dans le cristal des molécules qui se comportent comme des aimants (sans interaction intermoléculaire autre que dipolaire magnétique avec leurs voisines). L'existence d'une telle hystérèse est une condition nécessaire au stockage d'une information puisqu'elle signifie que le spin d'une molécule dans le cristal reste effectivement orienté dans une direction donnée même lorsque le champ est annulé. Les temps de relaxation sont encore rapides (quelques dizaines de secondes) mais il s'agit d'un premier pas vers l'obtention raisonnée de systèmes de plus haut spin et de plus grande anisotropie.

CONCLUSION

Cette contribution décrit une approche de la synthèse de matériaux magnétiques moléculaires fondée sur la maîtrise de la dimensionnalité des édifices et de l'interaction d'échange entre centres paramagnétiques.

La conception et l'étude de ces matériaux reposent sur une coopération active entre physiciens du

magnétisme et chimistes moléculaires. D'une part, la flexibilité de la chimie permet une variation quasi continue des paramètres qui gouvernent les propriétés physiques, ce qui peut permettre de répondre (dans la mesure du possible car la synthèse a ses limites...) aux exigences du physicien pour tester modèles et hamiltoniens. D'autre part, les phénomènes physiques complexes mis en jeu comme les possibilités d'applications dans des dispositifs, nécessitent l'utilisation de techniques physiques sophistiquées (microSQUID, analyse par rayonnement synchrotron, neutrons, muons...) où l'expérience du physicien est irremplaçable.

Est-ce que nous stockerons un jour l'information sur des supports photomagnétiques réinscriptibles ou sur UNE molécule ? Le pari est loin d'être gagné. Mais de la synthèse de systèmes moléculaires sophistiqués à l'élaboration de têtes de lecture et d'écriture sensibles au moment magnétique d'une molécule en passant par la théorie de l'effet tunnel magnétique quantique (qu'il faudra bien connaître pour pouvoir l'éviter), ce sujet propose de multiples

problèmes où chimistes et physiciens ont de quoi faire, ensemble.

POUR EN SAVOIR PLUS

Sur le magnétisme moléculaire :

Kahn (O.), *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993 ; *Images de la Physique 1995* : « Chaînes de spins antiferromagnétiques : la "conjecture de Haldane" » ; **Verdaguer (M.) et al.**, *Coord. Chem. Rev.* **190** 1023, 1999.

Sur les matériaux tridimensionnels :

Néel (L.), *Ann. Phys.* **3** 137, 1948 ; **Ferlay (S.) et al.**, *Nature* **378** 701, 1995 ; **Dujardin (E.) et al.**, *J. Am. Chem. Soc.* **120** 11347, 1998 ; **Girolami (G.S.) et al.**, *J. Am. Chem. Soc.* **121** 5593, 1999.

Sur les molécules à haut spin :

Thomas (L.) et al., *Nature* **383** 145, 1996 ; **Mallah (T.) et al.**, *J. 1996 Chem. Soc. Chem. Comm.* 61, 1995 ; **Scuiller (A.) et al.**, *New J. Chem.* **20** 1, 1996 ; *Images de la Physique 1999* : « Effet tunnel "macroscopique" en magnétisme ».

Article proposé par : Michel Verdaguer, tél. 01 44 27 55 62,

Cyrille Train, tél. 01 44 27 30 59

avec l'aide de A. Bleuzen, V. Marvaud, C. Cartier, R. Garde, F. Fabrizi de Biani, A. Scuiller, C. Desplanches, du groupe « Matériaux magnétiques moléculaires » du laboratoire CIMM.

Laboratoires extérieurs ayant contribué à ce travail :

- Laboratoire de physique des solides, Orsay, France
- Groupe de physique des solides, Université Denis Diderot, Paris, France
- Institut d'électronique fondamentale, Université Paris-Sud, Orsay, France
- Laboratoire Louis Néel, Grenoble, France
- Centre de recherche sur des très basses températures, Grenoble, France
- Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique, Université Paris-Sud, Orsay, France