

## Projet Scientifique

### **Demande de renouvellement du GDR MCM-2 : Magnétisme et Commutation Moléculaires**

**Durée 4 ans, Période : 2011-2016**

Institut Scientifique de rattachement : **Institut de Chimie**

Sections d'évaluation du CN : **14-15-13-12-11-08-06-05-04**

#### **Adresse du groupement :**

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux  
87, avenue du Doc. A. Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex  
<http://www.icmcb.u-bordeaux1.fr/>

#### **Nom et prénom du Coordinateur :**

Jean-François Létard  
Directeur de Recherche CNRS  
letard@icmcb-bordeaux.cnrs.fr, Tél : 0540002678, Mobile : 0617983620  
Activités scientifiques, Publications, Brevets, distinctions :  
<http://www.icmcb.u-bordeaux1.fr/>

#### **Bureau du GDR MCM-2 composé de:**

- Azzedine Bousseksou, LCC, Toulouse, [azzedine.bousseksou@lcc-toulouse.fr](mailto:azzedine.bousseksou@lcc-toulouse.fr)
- Bernard Doudin, ICPMS, Strasbourg, [Bernard.Doudin@ipcms.u-strasbg.fr](mailto:Bernard.Doudin@ipcms.u-strasbg.fr)
- Cyrille Train, LNCMI, Grenoble, [cyrille.train@grenoble.cnrs.fr](mailto:cyrille.train@grenoble.cnrs.fr)
- Eric Collet, IPR, GMCM, Univ. Rennes, [eric.collet@univ-rennes1.fr](mailto:eric.collet@univ-rennes1.fr)
- Kamel Boukheddaden, GEMAC, Univ. Versailles, [kbo@physique.uvsq.fr](mailto:kbo@physique.uvsq.fr)
- Keitaro Nakatani, PPSM, ENS de Cachan, [nakatani@ppsm.ens-cachan.fr](mailto:nakatani@ppsm.ens-cachan.fr)
- Nathalie Guihéry, LCPQ/IRSAMC, UPS Toulouse, [nathalie.guihery@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:nathalie.guihery@irsamc.ups-tlse.fr)
- Olivier Cador, LCI, Univ. Rennes, [olivier.cador@univ-rennes1.fr](mailto:olivier.cador@univ-rennes1.fr)
- Talal Mallah, ICMMO, Orsay, [talal.mallah@gmail.com](mailto:talal.mallah@gmail.com)
- Valérie Marvaud, IPCM, Univ. Paris 6, [valerie.marvaud@upmc.fr](mailto:valerie.marvaud@upmc.fr)

**Le GDR MCM-2 sera piloté par le bureau. Il fonctionnera, d'une part, sous forme d'une réunion annuelle des participants qui sera organisée dans la ville d'un des membres du bureau et d'autre part, sous forme d'échanges étudiant/chercheur entre équipes partenaires. Un effort financier particulier concernera le soutien d'étudiants pour leur mobilité entre laboratoires partenaires du GDR.**

- 
1. *Introduction et mission du futur GDR*
  2. *Evolution du domaine et attentes scientifiques*
  3. *Prospective et futures activités*

## ***1. Introduction et mission du futur GDR***

Historiquement, la place de la France dans les domaines **du magnétisme et la commutation moléculaires** ne sont plus à démontrer. Notre pays a ainsi le privilège et la responsabilité d'organiser la prochaine Conférence Européenne de Magnétisme Moléculaire (ECMM-2011). Cette réunion sera organisée à Paris (<http://www.ecmm-paris2011.u-psud.fr/>). Le rayonnement et la visibilité internationale acquis aux fils des années font de notre pays un partenaire incontournable sur la scène internationale. Les équipes françaises du GDR MCM « Magnétisme et Commutation Moléculaires » ont été à l'origine d'innovations marquantes, illustrées aux travers de nombreuses publications dans les journaux qui sont au plus haut niveau international (Nature, Nature Materials, Science, Angewandte Chemie., Phys. Rev. Lett, J. Am. Chem. Soc....). Aujourd'hui, il nous paraît primordial, en tant qu'acteurs de ce champ de recherche, de poursuivre nos efforts tant cette thématique nous semble prometteuse par les perspectives d'applications qu'elle est susceptible de générer.

La communauté scientifique du magnétisme et de la commutation moléculaires s'est progressivement affirmée à l'occasion d'actions nationales et internationales (action européenne ESF-COST<sup>1</sup>, réseaux Européens TMRs TOSS<sup>2</sup>, 3MD<sup>3</sup> et RTNs Molnanomag<sup>4</sup>, QueMolNa<sup>5</sup> et GdR COMES<sup>6</sup>, Réseau Européen d'Excellence MAGMANet<sup>7</sup>) pour aboutir à la création du GdR MCM-1<sup>8</sup> en 2007. Cette communauté essentiellement composée de chimistes du solide moléculaire et inorganique, de physiciens du solide et de théoriciens de la matière, s'est renforcée de manière continue, par l'arrivée de nouvelles équipes apportant de nouvelles compétences et de nouveaux savoir-faire (voir annexes). Il est aujourd'hui primordial de poursuivre cette évolution pour répondre aux nouveaux défis scientifiques liés à des travaux récents de membres du GDR. C'est pour cela que nous demandons le renouvellement du GdR MCM dont le rôle principal est de **fédérer et orienter les activités de la communauté concernée, en mettant en commun les compétences de chacun.**

L'idée de demander le renouvellement du GDR MCM Magnétisme et Commutation Moléculaires est liée, tout d'abord, au vif succès rencontré par ce groupement qui est arrivé à échéance en déc. 2010. L'objectif du GDR MCM-2 est de poursuivre la structuration de la communauté autour du Magnétisme et de la Commutation moléculaires en tenant compte de l'évolution du domaine scientifique qui implique le renforcement des liens existants et l'ouverture vers de nouvelles communautés.

Un autre élément décisif est l'acceptation récente du GDRI France-Japon (2011-2015, coordonné du côté français par L. Ouahab et A. Bousseksou et du côté japonais par T. Enoki et S. Koshihara) par le JSPS (Japon) et le CNRS (relations internationales) sur les matériaux multifonctionnels. Le Japon est un pays pionnier dans le domaine des matériaux du futur, et la collaboration avec les équipes japonaises dans le domaine de la commutation moléculaire a pris un remarquable essor au cours de ces dernières années.

---

<sup>1</sup> Molecular Magnets Programme, coordinateur M. Verdaguer

<sup>2</sup> Thermal and Optical Switching of Spin States, coordinateur P. Gülich, 1998-2002

<sup>3</sup> Magnetic Molecular Magnetic Materials, coordinateurs D. Gatteschi and O. Kahn, 1998-2002

<sup>4</sup> Molecular Nano Magnets, RTN Contract HPRN-CT-1999-00012 coordinateur D. Gatteschi, 1999-2004

<sup>5</sup> Quantum Effects Molecular Nanomagnets, RTN contract MRTN-CT-2003-504880, coordinateur D. Gatteschi, 2004-2007.

<sup>6</sup> Commutation Moléculaire à l'Etat Solide, coordinateur F. Varret 2002-2005

<sup>7</sup> Molecular Approach to Nanomagnets and Multifunctional Materials, coordinateur D. Gatteschi, 2005-2009

<sup>8</sup> Magnétisme et Commutation Moléculaires, coordinateur A. Bousseksou, 2007-2010

Le troisième élément décisif est lié à la transformation du réseau européen d'excellence MAGMANET (2005-2009) en Institut Européen<sup>9</sup>. Il est important de conserver la spécificité et la cohésion de la communauté des partenaires français de cet institut en utilisant les outils du CNRS dont l'efficacité est reconnue (GDR).

Enfin, le dernier élément décisif est que ce domaine scientifique et d'une façon générale, celui des Nano-Sciences et des Interfaces, devrait, à terme, offrir de multiples retombées économiques pour la mise en œuvre de nouvelles applications. Par exemple, nous pouvons envisager le développement de capteurs, des moyens de stockage de données présentant des densités d'enregistrement de l'ordre de plusieurs téraoctets et de nouvelles technologies pour les dispositifs d'affichage en matière plastique souple, associées aux caractéristiques propres des matériaux moléculaires (faible densité, transparence, biocompatibilité fréquente, flexibilité de la chimie moléculaire et supramoléculaire, etc. ...). Signalons que les Etats-Unis se sont lancés dans un ambitieux programme de R&D sur les nanotechnologies, l'investissement au niveau fédéral est passé de 200 millions de dollars en 2000, à près de 750 millions de dollars en 2003 et la demande de 2005 à 2010 n'a cessé d'augmenter. Le même constat peut-être réalisé pour le Japon, la Corée du Sud, la Chine, ... Il est donc primordial d'affirmer le positionnement de la communauté française du Magnétisme et de la Commutation Moléculaires autour d'un GDR.

**La mission du GDR MCM-2 Magnétisme et Commutation Moléculaires** sera d'entretenir et de développer une culture et un langage communs aux physiciens et aux chimistes, théoriciens et expérimentateurs, pour progresser ensemble de manière plus féconde et plus rapide dans un domaine en pleine expansion. Les activités de ce domaine concernent la synthèse chimique, l'élaboration, l'étude des propriétés physiques et la théorie du comportement d'objets moléculaires magnétiques et/ou à propriétés commutables. Ces activités seront étendues vers la nano-physique et la nano-chimie : élaboration contrôlée de nano-objets, effets de taille, de forme, et d'environnement. La recherche de nouvelles fonctionnalités, par exemple de chaînes magnétiques (SMM) photo-magnétiques et de nouveaux matériaux multi-fonctionnels, sera encouragée.

## ***2. EVOLUTION DU DOMAINE, ATTENTES SCIENTIFIQUES***

Ce domaine en pleine évolution a connu récemment des avancées décisives, mais continue à donner lieu à de nombreuses attentes et questionnements, importants sur le plan fondamental et prometteurs en termes d'applications (stockage et traitement optiques et/ou quantique de l'information, capteurs, ...). Nous reprenons ici le rapport d'activités de la précédente période (cf. Annexe 1), en le réactualisant – en une année l'état de l'art a présenté des avancées décisives – et en précisant les attentes, qui constituent, aux aléas près, le programme de travail des 4 années à venir et qui définiront les expertises nouvelles que visera la communauté scientifique du GDR MCM-2.

**1** *Les nouveaux matériaux multifonctionnels : photochromes à l'état solide pour l'optique, molécules à haut spin photomagnétiques et solides moléculaires photomagnétiques, composés à transition de spin.* Les résultats plus récents concernent : le déclenchement de la transition de spin par ligand photo-isomérisable à l'état cristallin et l'étude des dynamiques de photocommutation (Orsay-Rennes). La réalisation de chaîne-aimants (SMM) photo-magnétiques (Bordeaux) est en bonne voie, et les pluri-fonctionnalités

---

<sup>9</sup> EIMM European Institute of Molecular Magnetism, créé en 2009, avec le partenariat du CNRS (correspondant : A Bousseksou)

basées sur le déclenchement électrique de la transition de spin (Toulouse) sont à exploiter.

- 2 *L'Auto-organisation et /ou photo-structuration de la matière et sa modélisation.* Les derniers résultats (Versailles-Nancy) concernent le caractère multi-échelle de la transition de spin et son origine élastique. Ces éléments rendent souhaitable la participation de physiciens de la transition de phase dans les milieux continus.
- 3 *La commutation par impulsion laser unique dans un cycle d'hystérésis thermique, transition de spin et identification d'un processus de nucléation-croissance de domaine lors de la transition coopérative spontanée ou photo-induite de solides à transition de spin.* On peut ainsi indiquer des expériences très récentes (Bordeaux-Rennes) qui indiquent l'importance des effets thermiques induits par le pulse laser. Il reste à explorer le rôle déclencheur de l'onde de choc dans le solide métastable. L'exploration du processus de nucléation-croissance n'en est qu'à ses débuts et devra être poursuivie par des observations en champ proche (AFM, SNOM).
- 4 *En instrumentation avec des équipements de photo-cristallographie, de mesures résolues en temps (DRX), Micro-Raman confocal.* Il en va de même dans le domaine du magnétisme moléculaire avec de nouveaux objets : molécules à très haut spin, molécules-aimants, chaînes-aimants, aimants conducteurs et aimants chiraux et l'approche moléculaire « bottom-up » du nanomagnétisme, combinés avec de nouvelles méthodes physiques (mesures d'aimantation par microSQUID et microsondes de Hall, RPE à haut champ et à hautes fréquences, dichroïsme circulaire dans le domaine des rayons X (XMCD), diffraction de neutrons à spins polarisés, diffusion inélastique de neutrons, spectroscopie de muons, appuyés par des méthodes et des calculs théoriques de plus en plus efficaces (tous électrons *ab initio*, DFT) donnant accès à de nombreux paramètres physiques (J, D, etc ..) importants pour l'analyse et pour les nouvelles synthèses. Les observations en temps réel de la transition thermique par microscopie optique sur monocristaux viennent d'ouvrir un nouveau champ d'études. Les observations en champ proche (voir 3) devront suivre.
- 5 *Les calculs de chimie quantique basés sur les théories de la fonction d'onde (WFT) et de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) appliqués à des composés moléculaires photochromes, des composés à transition de spin et à propriétés optiques non linéaires.* Les progrès récents obtenus permettent progressivement d'atteindre un certain caractère prédictif. Il convient maintenant de mettre à profit le caractère prédictif pour la conception, voir optimiser, de nouveaux composés moléculaires magnétiques et/ou commutables.
- 6 *En théorie des systèmes bistables hors d'équilibres, de leur photo-génération, de leur relaxation, et de leur auto-organisation.* Les prochains modèles devront prendre en compte les propriétés élastiques et rhéologiques des matériaux, dont l'impact vient d'être mis en évidence par les observations de microscopie optique. Ils devront combiner la description microscopique de l'unité commutable (approche type Ising) et la description du milieu élastique continu (méthodes d'éléments finis), en raison du caractère multi-échelle du phénomène.

A ce bilan nous ajouterons que l'activité de nano-fabrication a présenté des débuts très prometteurs (synthèse de nanoparticules de composés de coordination et de solides à transition de spin, processus nano-lithographiques) qui sera prochainement étendue à la fabrication de nano-composites par auto-assemblage. L'étude physique de leurs propriétés individuelle et ou collective va fortement influencer les travaux théoriques sur la dynamique de commutation dans le solide, et accélérer la fabrication de nano-systèmes (déjà entreprise de manière ponctuelle). L'orientation vers les nanosciences et interfaces, amorcée au cours du précédent GDR s'en trouvera stimulée.

### **3. PROSPECTIVE, ACTIVITES DU FUTUR GDR**

#### **Prospective du futur GDR.**

L'ambition de ce GDR MCM-2 est de poursuivre la compréhension des aspects spécifiques des objets moléculaires magnétiques et/ou à propriétés commutables. Les progrès scientifiques réalisés au cours du précédent GDR MCM-1 avec l'obtention, par exemple, - des premiers nano-matériaux moléculaires, - les prémisses d'études des propriétés individuelles et aux interfaces, et l'élaboration et la compréhension des propriétés des molécules-aimants et chaînes-aimants, conduisent à une multitude de questionnements.

Les activités de recherche proposées, pour répondre aux attentes et ambitions de la communauté scientifique (partie 2) peuvent se résumer brièvement ainsi :

- ✚ Poursuivre les efforts consentis sur la synthèse, l'étude et la modélisation de nouveaux matériaux moléculaires magnétiques multifonctionnels (aimants conducteurs, aimants, molécules-aimants, chaînes-aimants, hybrides magnétiques (liquides, cristaux liquides, gels...), aimants chiraux, aimants photomagnétiques, luminescents ..., systèmes bistables ou multi-(méta)stables : matériaux à transition de spin, à transfert de charge
- ✚ Explorer le changement de régime associé à la taille critique des nano-objets, en étudiant l'influence des divers paramètres (taille, forme, surfactant, environnement, interaction avec une surface) sur les comportements de commutation (thermique, photo-induite, relaxation).
- ✚ Poursuivre l'analyse des propriétés au travers de techniques expérimentales statiques et dynamiques ultra-rapides, optique, structurale, vibrationnelle,... en tentant de démêler propriétés collectives et individuelles.
- ✚ Réaliser des dispositifs de magnéto-résistance géante (GMR) ou de magnéto-résistance à effet tunnel (TMR) en utilisant des molécules magnétiques à propriétés modulables comme séparateurs entre deux aimants. L'objectif est de mettre au point des nouveaux dispositifs où le courant polarisé en spin peut être modulé par une perturbation extérieure autre que le champ magnétique ; l'effort sera focalisé sur l'effet de la lumière et du champ électrique.
- ✚ Etudier la synergie entre les propriétés de transport à travers des nanotubes de carbone (ou de graphène) couplés à des molécules magnétiques dans le but de manipuler l'aimantation de molécules individuelles pour des applications dans le domaine de l'information quantique.
- ✚ Approfondir les aspects théoriques (calculs WFT, DFT,...) et diversifier les travaux de modélisation, phénoménologiques ou plus fondamentaux. Le calcul des paramètres physiques microscopiques (schéma de niveaux, J, D, etc ..) devrait prendre un aspect prédictif et servir de guide à de nouvelles synthèses.

#### **Les activités du futur GDR :**

Elles seront de trois types :

- (1) La tenue de réunions plénières annuelles sur le format des précédents GdR. La combinaison avec les réunions de MOLMAT pourra être reprise, en alternance avec des réunions du GDR, seules ou combinées à des GDRs dont les thématiques apparaîtront complémentaires. Ce choix sera fait par le bureau, réuni au moins 2 fois par an de manière formelle.
- (2) Le soutien à des opérations de mobilité de jeunes chercheurs, pour de courtes durées, (une à deux semaines). Nous visons l'organisation de 2 à 3 opérations de soutien, d'un

montant typique de 500 € chaque année. Chaque opération sera conditionnée à la présentation d'un exposé oral lors de la réunion plénière. L'expérience passée nous a démontré le caractère positif de ce type d'action, à tous points de vue.

- (3) La poursuite de l'élargissement thématique de la communauté, notamment en direction de la physique des transitions de phase dans le solide élastique, de la nano-électronique, et de la spintronique... Le GDR MCM-2 fédère ainsi les expertises de 47 équipes françaises (205 chercheurs/enseignant-chercheurs et 130 doctorants/post-doctorants) provenant de 8 sections du CNRS (15, 14, 13, 12, 11, 6, 5, 4) et 3 équipes internationales. A terme, ceci conduira non seulement à l'essor de travaux nouveaux sur le plan fondamental mais aussi à une ouverture vers la valorisation de nouveaux objets, prémises d'une électronique du futur