

Projet Scientifique

Demande de création d'un GDR Magnétisme et Commutation Moléculaires (MCM)

Durée 4 ans, Période : 2007-2011

Département Scientifique de rattachement : **Sciences Chimiques**

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

Adresse du groupement :

Laboratoire de Chimie de Coordination, LCC/CNRS, Toulouse, UPR8241
205, route de Narbonne F31077, Toulouse
<http://www.lcc-toulouse.fr>

Nom et prénom du Coordinateur :

Bousseksou Azzedine
Directeur de Recherche CNRS
boussek@lcc-toulouse.fr, Tél : 0561333153
CV, Publications, Brevets, distinctions :
http://www.lcc-toulouse.fr/lcc/article.php3?id_article=35&lang=fr

Bureau du GDR MCM composé de:

- Anne Bleuzen, LCI, Orsay, Univ. Paris Sud, annebleuzen@icmo.u-psud.fr
- Valérie Marvaud, LCIMM, Univ. Paris 6, marvaud@ccr.jussieu.fr
- Jean François Létard, ICMCB/CNRS, Bordeaux, letard@icmcb-bordeaux.cnrs.fr
- Lahcène Ouahab, LCI, Univ. Rennes, lahcene.ouahab@univ-rennes1.fr
- Claude Lecomte, LCM3B Univ. Nancy I, Claude.Lecomte@lcm3b.uhp-nancy.fr
- Kamel Boukheddaden, GEMAC, Univ. Versailles, kbo@physique.uvsq.fr
- Eric Collet, GMCM, Univ. Rennes, eric.collet@univ-rennes1.fr
- Nathalie Guihéry, LCPQ/IRSAMC, UPS Toulouse, nathalie@irsamc.ups-tlse.fr
- Dominique Luneau, Université Lyon1, luneau@univ-lyon1.fr

Le GDR MCM 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 GDR MCM*
 2. *Motivation*
 3. *Etat de l'art et contexte international*
 4. *Prospective pour les quatre années à venir*
 5. *Equipes participantes au GDR, document annexe*
 6. *Liste des publications majeures et brevets sur les trois dernières années (2 par équipe)*
 7. *Brève description de l'activité des équipes participantes dans le cadre du GDR*
 8. *Budget et moyens demandés au CNRS pour la durée du GDR (4 ans)*

INTRODUCTION

Cette idée de demande de création d'un GDR Magnétisme et Commutation Moléculaires s'est naturellement imposée en conséquence de 3 événements majeurs dans ce domaine de recherche :

- 1- Le GDR Commutation Moléculaire COMES, coordonné par F. Varret, arrivant à sa fin l'année passée a connu un tel succès que l'ensemble des partenaires, suite à l'assemblée générale de fin de programme, a souhaité non seulement le reconduire mais encore l'étendre au monde des nano-matériaux moléculaires,
- 2- L'acceptation récente d'un GDRI France-Japon (2006-2010, 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 permet le renforcement de cette thématique au travers de cette ouverture considérable vers ce pays pionnier dans le domaine des matériaux du futur,
- 3- La mise en place du réseau européen d'excellence MAGMANET (2005-2009) où se retrouvent de très nombreux laboratoires de la communauté européenne (chimistes, physiciens, théoriciens) travaillant dans le domaine du magnétisme et de la commutation moléculaires s'y trouvent associés. Ceci représente un atout majeur pour le présent projet.

C'est à la suite de ces trois événements qu'il paraît indispensable et tout à fait pertinent de structurer l'ensemble de la communauté française travaillant dans le domaine du magnétisme et de la commutation moléculaires pour assurer une meilleure cohérence nationale/internationale et renforcer le rôle de la recherche française sur la scène internationale. Les incertitudes sur les engagements du CNRS au sein des réseaux d'excellence européens rendent encore plus nécessaire de travailler à la cohésion de la communauté française en utilisant les outils du CNRS dont l'efficacité est reconnue (GDR).

Mission scientifique du GDR MCM

Historiquement, la place de la France dans le domaine du magnétisme moléculaire n'est plus à démontrer. Le rayonnement, la visibilité internationale de nos prédécesseurs dans ce champ de recherches fait de notre pays un partenaire incontournable sur la scène internationale. Cette crédibilité est renforcée par les résultats significatifs récents, obtenus dans notre communauté, et publiés dans des journaux à fort impact (Science, Angewandte Chem., Phys.Rev.Lett...). Il nous paraît primordial, en tant qu'acteurs de ce champ de recherches, de poursuivre nos efforts tant cette thématique nous semble prometteuse par les perspectives d'applications qu'elle est susceptible de générer.

La mission du GDR Magnétisme et Commutation Moléculaires sera d'effectuer la synthèse chimique, l'élaboration, l'étude de propriétés physiques et la théorie d'objets moléculaires magnétiques et/ou à propriétés commutables. L'étude des propriétés magnétiques et des propriétés de commutation de matériaux moléculaires, en relation avec les effets de miniaturisation et d'environnement des objets considérés, sera l'objectif scientifique principal de ce GDR. Nos efforts seront particulièrement dirigés vers la compréhension des processus du domaine mésoscopique au domaine nanoscopique. Il s'agit 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.

MOTIVATION

Cette demande de création d'un GDR, plus large, impliquant magnétisme et commutation moléculaires fait suite au GDR COMES (Commutation Moléculaire à l'état Solide) coordonné au cours des quatre années précédentes par François Varret (Université de Versailles). Cette évolution traduit, d'une part, la volonté de l'ensemble des partenaires du GDR COMES de continuer à travailler ensemble et à s'enrichir mutuellement ; et d'autre part, le souhait de regroupement avec la communauté proche du magnétisme moléculaire avec laquelle des liens très forts existent déjà. Dans le cadre du GDR COMES, nous avons travaillé sur la commutation moléculaire à l'état solide avec des processus induits par la lumière, le champ magnétique, la pression et la température. Lors de ces réunions, nous avons élargi le champ d'étude à de nouveaux matériaux moléculaires commutables, mais aussi approfondi l'analyse de leurs propriétés au travers de techniques expérimentales statiques et dynamiques ultra-rapide. Entre autres résultats marquants de ces investigations, on peut citer la mise évidence, par une équipe du GDR COMES, de la première photo-commutation réversible à température ambiante par un laser pulsé nano-seconde en mode mono-coup dans un matériau moléculaire à transition de spin (communiqué de presse du CNRS le 02 juin 2005). Ce résultat important révèle les potentialités indéniables que recèlent ces systèmes en tant que matériaux du futur pour le stockage de l'information à l'échelle moléculaire.

Les matériaux moléculaires ont suscité un grand intérêt ces deux dernières décennies de la part des chimistes, des physiciens et des théoriciens. Ils ont contribué à l'émergence et à l'évolution d'un important domaine dans les sciences des matériaux, pour leurs propriétés électroniques. Ceci est dû à la fois au développement des techniques de synthèse, de mises en forme et au vaste champ d'applications potentielles qu'offrent ces composés en relation avec les perspectives de supraconductivité, de systèmes à électrons fortement corrélés, de bistabilité moléculaire, de magnétisme, d'optique non linéaire, de phénomènes photo-, thermo-, piézo- et magnéto-induits, etc. ... associées aux caractéristiques propres des matériaux moléculaires (faible densité, transparence, bio-comptabilité fréquente, flexibilité de la chimie moléculaire et supramoléculaire, etc. ...). Par exemple, dans les conducteurs organiques, les propriétés inhérentes à leurs systèmes électroniques π comme les transitions métal-isolant, la supraconductivité et le magnétisme apparaissent dans des structures lamellaires. Des matériaux hybrides organiques-inorganiques possédant de nouvelles fonctions ou des fonctions multiples peuvent être obtenus par l'incorporation dans ces structures d'entités inorganiques particulières. Nos travaux porteront notamment sur, d'une part, les aimants moléculaires ayant des interactions entre électrons de conduction et spin localisés, les conducteurs et supraconducteurs organiques-inorganiques, les phénomènes photo-induits, la bistabilité moléculaire, les phénomènes de commutation et d'autre part, sur l'obtention de dispositifs électroniques faisant intervenir en particulier des nanoparticules et des couches minces basées sur la structuration de nano-couches auto-assemblées associant des composés organiques et inorganiques magnétiques ou à transition de spin.

L'étude d'objets moléculaires bistables de taille réduite/nanoscopique apparaît aujourd'hui comme une voie d'avenir et riche de perspectives. Cette orientation est une suite logique des travaux commencés. L'évolution des propriétés physiques aux échelles de taille réduite (portée des interactions, dynamique, fluctuations, ...) est une question fascinante qui

peut être maintenant traitée par des méthodes de chimie et physique aujourd'hui bien cernées. Par ailleurs, la valorisation de systèmes commutables à l'échelle nanoscopique pourrait conduire à des applications (par exemple stockage de données de ultra haute densité) non couvertes par la micro-électronique et de la optoélectronique qui répondraient aux besoins inédits du marché. Le réseau d'excellence européen MAGMANET couvre d'ailleurs des thématiques analogues.

ETAT DE L'ART ET CONTEXTE INTERNATIONAL

L'objectif du projet de GDR est de renforcer, organiser l'activité française dans le domaine du magnétisme et de la commutation moléculaires à l'état solide. Il permettra d'engager l'étude des propriétés physico-chimiques d'objets de taille réduite (du mésoscopique au nanométrique). Ces développements s'imposent, en particulier pour les nombreux groupes dont l'activité est centrée sur l'interaction lumière/matière. A titre d'exemple, une session nanophotonique, qui se rapporte aux structures dont la réponse optique est déterminée par des caractéristiques structurales/optiques aux échelles nanométriques, s'est ouverte dans le congrès « Photonics Europe » qui s'est tenu à Strasbourg au mois d'avril 2006. Ce domaine et d'une façon générale, celui des Nano-Sciences, devrait, à terme, offrir de multiples retombées économiques pour la mise en œuvre de technologies vers de nouvelles applications. Par exemple, nous pouvons envisager des moyens de stockage de données présentant des densités d'enregistrement de l'ordre du téraoctet et de nouvelles technologies pour les dispositifs d'affichage en matière plastique souple. 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 pour 2005 est de l'ordre de 982 millions de dollars. Le même constat peut-être réalisé pour le Japon en 2006 (3 millions d'Euros par projet de 4 équipes !), la Corée du Sud, la Chine,... Il devient donc impératif à l'échelle nationale de conforter la fédération de notre communauté scientifique, rassemblant chimistes, physiciens et théoriciens. Le phénomène de commutation à l'état solide, adressable par un stimulus externe s'avère offrir de multiples perspectives d'applications. A cet égard, les progrès récents acquis au cours du précédent GDR (COMES) sont réels :

- *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,*
- *Auto-organisation et /ou photo-structuration de la matière et sa modélisation,*
- *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,*
- *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 sondes de Hall, RPE à haut champ et à hautes fréquences, dichroïsme circulaire dans le domaine des rayons X (XMCD), diffraction de neutrons à spins*

polairisés, 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.

- *Calculs de type fonctionnelle de la densité (DFT) appliqués à des composés moléculaires photochromes, des composés à transition de spin et à propriétés optiques non linéaires...*
- *En théorie des systèmes bistables hors d'équilibre, de leur photo-génération, de leur relaxation, et de leur auto-organisation.*

Le champ d'investigation des matériaux magnétiques requiert de fortes interactions entre expérimentateurs et théoriciens. Les investissements méthodologiques récents dans le domaine du magnétisme ont eux aussi reçu une reconnaissance internationale (COST D26 dédié au magnétisme, COST D26 sur les polyoxométallates, COST D35 relatif aux matériaux moléculaires à transition de spin, réseau européen Marie Curie Molnanomag). Les outils spécifiques au traitement et à l'analyse des propriétés physiques locales des systèmes magnétiques développés par la communauté française sont parmi les meilleurs. Le présent projet de GDR se propose ainsi de mieux organiser et de souder cette communauté.

PROSPECTIVE POUR LES QUATRE ANNEES A VENIR

Cette demande de création du GDR MCM (Magnétisme et Commutation Moléculaires) avec une évolution vers le nano-objet est basée principalement sur deux missions importantes :

1. Continuer la recherche engagée avec les collaborations provenant du GDR COMES. Il s'agit d'élaborer de nouveaux matériaux moléculaires commutables (laboratoires membres du GDR), d'analyser, de comprendre et de modéliser leurs propriétés de commutation à l'état solide sous l'effet de la lumière (ou encore la température, la pression, le champ magnétique, le champ électrique...). Les études physiques reposent sur un ensemble de mesures permettant des investigations sur les propriétés électroniques, structurales, vibrationnelles, magnétiques, qui sont réalisées avec des techniques stationnaires ou résolues en temps. Elles mobilisent par ailleurs des approches théoriques diverses, fondées, pour certaines, sur des approches stochastiques, qui auront pour but d'explorer les propriétés structurales, les réponses électriques et magnétiques de ces systèmes. La détermination et l'analyse fine des interactions locales (de nature électronique pour les matériaux magnétiques et élastiques/magnéto-élastique pour les matériaux à transition de spin) est un enjeu majeur dans la compréhension des mécanismes à l'origine du caractère bistable et de la dynamique de commutation de ces matériaux. La compréhension des effets sollicitant à la fois les entités moléculaires et le matériau est une démarche essentielle dans la mise en œuvre de tels objets.
2. Développer la conception, la synthèse, *la mise en forme* et l'étude expérimentale et théorique de nouveaux matériaux moléculaires bistables et/ou magnétiques préparés selon des démarches *top down* ou *bottom up* et sous forme de couches minces ou de nano-particules. Cette partie représente la principale évolution par rapport au GDR COMES. Il s'agit d'étudier ces objets moléculaires magnétiques, avec ordre magnétique à longue distance ou non, multifonctionnels (aimants conducteurs,

aimants ferroïques, aimants chiraux, aimants photomagnétiques, luminescents ...), systèmes bistables ou multi-(méta)stables (matériaux à transition de spin, à transfert de charge ou tautomères de valence, photomagnétiques) aux tailles nano-métriques et d'examiner leurs thermo-, piézo-, magnéto et/ou photo-contrôle. A cet effet, en plus des techniques expérimentales déjà utilisées dans le cadre du GDR COMES, de nouvelles techniques complémentaires, telles que le Micro-squid, la RMN, la RPE, les microscopies à champ proche, le TEM, l'AFM, STM, SPM, les spectroscopies des niveaux occupés et vacants (XPS, XAS, XMCD), l'Ellipsométrie, serviront de plateforme expérimentale pour l'ensemble des membres du GDR. Dans de nombreux cas, l'utilisation de ces méthodes passera par le renforcement des relations avec les grands instruments (synchrotron avec le démarrage de SOLEIL notamment, neutrons, muons...). Leur utilisation permettra d'étudier les mécanismes physico-chimiques microscopiques liés à la bi- multi-stabilité de ces objets nano-métriques et la recherche de nouveaux phénomènes physico-chimiques quantiques dus à la réduction de taille de ces matériaux moléculaires.

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.

EQUIPES/ LABORATOIRES PARTICIPANTS AU GDR MCM:

Voir document annexe 1

Budget et moyens demandés au CNRS pour la durée du groupement (4ans) :

Voir document annexe 2