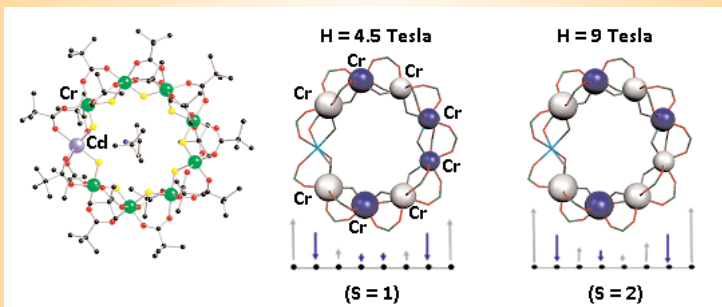




Effet de taille quantique dans une chaîne antiferromagnétique finie de spins 3/2

Les nano-aimants moléculaires forment des systèmes magnétiques discrets isolés, composés d'un nombre fini d'atomes magnétiques, qui présentent donc des effets quantiques par rapport aux systèmes classiques de dimension infinie. Le composé moléculaire cyclique de taille nanométrique $[Cr_8Cd]^{[1]}$, synthétisé à l'Université de Manchester (UK), constitue un modèle de chaîne antiferromagnétique finie de spins 3/2 portés par les huit ions Cr^{3+} , le cycle étant interrompu par un ion Cd^{2+} diamagnétique. Le couplage antiferromagnétique entre ions Cr^{3+} proches voisins, via les ligands organiques pontants, conduit à un état fondamental singlet de spin total $S_{tot} = 0$ et à des états excités de spin entier $S_{tot} = 1, 2, \dots$. L'application d'un fort champ magnétique à basse température selon une direction perpendiculaire au cycle provoque une levée de dégénérescence des états excités et l'apparition de niveaux de spin $S_{tot} \neq 0$ d'énergie inférieure à celle de l'état fondamental en champ nul ($S_{tot} = 0$). Ainsi, l'état fondamental est un état ($S_{tot} = 1$) pour un champ appliqué de 4.5 Tesla, puis un état ($S_{tot} = 2$) pour 9 Tesla. La densité de spin expérimentale induite dans ces deux différents états, déterminée par diffraction de neutrons polarisés sur monocristal (D3 à l'ILL et 5C1 au LLB), met en évidence une distribution non-uniforme des moments magnétiques sur la chaîne de Cr^{3+} , avec une accumulation de densité de spin positive aux extrémités de la chaîne.

B. Gillon : 01 69 08 /27 91



Structure moléculaire du composé $[Cr_8Cd]$ et densité de spin induite à 1.5 K sous champ magnétique (4.5 et 9 Tesla) obtenue par affinement d'un modèle sphérique pour l'analyse des données expérimentales. Les sphères centrées sur les atomes de Cr sont les surfaces d'isodensité de spin positive en gris ($+0.005 \mu_B/\text{Å}^3$), négative en bleu ($-0.005 \mu_B/\text{Å}^3$). Les flèches schématisent les moments magnétiques induits alignés selon le champ appliqué, en proportion de leur valeur obtenue par intégration de la densité de spin, leur direction étant donnée par le signe positif ou négatif de la densité.

[1] : $(C_3H_7)_2NH_2[Cr_8CdF_9(O_2C_5H_9)_1]_8$



ADN/ARN : Les briques élémentaires de la vie sous irradiation UV

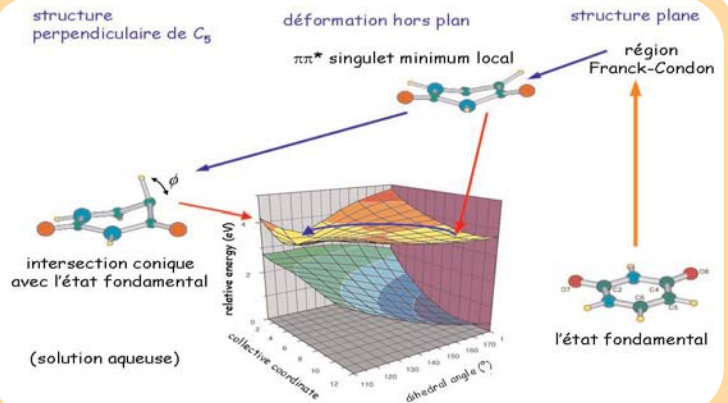


Illustration de la dynamique de l'uracile (base de l'ARN) en solution aqueuse après excitation UV. L'évolution de l'état excité d'une structure plane vers une structure "pliée" avec le substituant en position 5 se trouvant hors le plan moléculaire se déroule en moins de 100 fs. Le mécanisme agissant dans l'uracile implique une pyramidalisation autour du C_5 et une torsion de la liaison C_5C_6 associée à un mouvement hors plan du substituant en position 5.

L'ADN ou l'ARN peut subir des dommages sous rayonnement UV. Ceci est à l'origine de certaines mutations pouvant conduire à des cancers, mais peut être aussi vu comme un élément actif dans le processus d'évolution ! Dans ce cadre, le groupe Biomolécules Excitées du SPAM/LFP étudie, par spectroscopie femtoseconde, le comportement sous UV des bases monomériques de l'ADN/ARN. Il est notamment observé que les états excités de ces molécules possèdent des durées de vie extrêmement brèves. La description théorique de la dynamique de ces molécules sous forme de surfaces de potentiel indique, au niveau des croisements entre courbes, les transitions possibles non radiatives entre états électroniques. Des voies de relaxation non-radiatives extrêmement efficaces ont ainsi pu être mises en évidence en accord avec l'expérience. Au cours de son évolution dans l'état excité, la forme géométrique de la molécule évolue de façon importante et, comme le montre le schéma, l'énergie dans l'état électronique fondamental s'élève rapidement avec la déformation géométrique de la molécule. Un croisement efficace entre le premier état excité singlet S1 et l'état fondamental est alors obtenu via une "intersection conique" (figure). Cette première identification et localisation du mécanisme de relaxation non radiative est un premier résultat très encourageant. Des études récentes du groupe portant sur le rôle du solvant et des substitutions chimiques indiquent cependant que la situation pourrait être un peu plus complexe. L'ensemble des états excités proches doit maintenant être considéré, car ils peuvent contribuer en ouvrant d'autres voies de désactivation. En outre, la surface d'énergie potentielle de l'état excité S1 en forme de puits de potentiel permet le piégeage d'une partie de la population, ce qui peut compliquer la description de la dynamique de l'état excité.

T. Gustavsson : 01 69 08 /93 09

D. Markovitsi : /46 44

R. Improta : /21 02

