

Université Pierre et Marie Curie
Paris-VI

**HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES
SPÉCIALITÉ SCIENCES PHYSIQUES**

présentée par
Grégory Chaboussant

Laboratoire Léon Brillouin (UMR12, CNRS-CEA)

**Contribution
de la diffusion des neutrons
à l'étude des aimants moléculaires**

Soutenue publiquement le 16 Janvier 2009 à Paris
devant le jury constitué de :

Prof. Michel Verdaguer (UPMC - Paris VI, Paris)	Président
Louis-Pierre Regnault (INAC, CEA Grenoble)	Rapporteur
Bernard Barbara (Institut Néel, CNRS, Grenoble)	
Rafik Ballou (Institut Néel, CNRS, Grenoble)	Rapporteur
Prof. Dante Gatteschi (Université de Florence, Italie)	Rapporteur

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Michel Verdaguer pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette habilitation bien que n'étant pas un expert de la diffusion des neutrons ; sa connaissance étendue des matériaux magnétiques et son rôle pivot dans la communauté française des matériaux magnétiques moléculaires le justifiait pleinement. Je remercie également très chaleureusement Louis-Pierre Regnault, Rafik Ballou et Dante Gatteschi d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette HDR. J'en ai été très honoré. Je remercie également, avec beaucoup de reconnaissance, Bernard Barbara d'avoir participer au jury. Je connais Bernard Barbara de longue date, bien avant que je ne m'intéresse aux aimants moléculaires. J'ai pu apprécier son intuition physique remarquable alors que j'étais étudiant à Grenoble et qu'il encadrait les thèses de Frédéric Lioni et Luc Thomas. Je le remercie pour les discussions scientifiques toujours passionnées que nous avons eu en travaillant ensemble sur V_{15} .

Je souhaite également remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai passé trois années très enrichissantes à Berne. En premier lieu, Hans-Ulrich Güdel, professeur à l'Université de Berne, qui m'a mis le pied à l'étrier sur le sujet des aimants moléculaires. J'ai pu apprécier combien ses compétences étendues et ses qualités humaines rendent possible un travail fructueux, valorisant et stimulant. Mes plus chaleureux remerciements également à Colette Boskovic, Mark Murrie et Karl Krämer qui m'ont initié aux joies et déconvenues - parfois - de la chimie. Viennent ensuite les étudiants avec qui j'ai beaucoup travaillé sur les manips de neutrons présentées dans ce manuscrit : Reto Basler, Andreas Sieber, Stefan Ochsenbein, Roland Bircher, Ralph Schenker. Je remercie également les autres membres du groupe : Brigitte Oggier, Daniel Biner, Graham Carver, Chris Dobe, Gabriela Frei, Pascal Gerner, Judith Grimm, Stephan Heer, Christine Reinhard, Philip Tregenna-Piggott, Oliver Waldmann, Oliver Wenger, Mackay Salley, Hanspeter Andres et Rafael Valiente. Dans la longue liste des personnes que je tiens à remercier figure également les "local contacts" des centres de diffusion des neutrons ou les collaborateurs : Devashibhai Adroja, Hannu Mutka, Jacques Ollivier, Arnaud Desmedt, Ruepp Lechner, Mark Telling, Stefan Janssen, Felix Altorfer, Albert Furrer, Joël Mésot, Bruce Normand, Nordal Cavadini, Andreas Honecker, Modesto Clemente. Last but not least, je souhaite rendre hommage aux "fournisseurs" d'échantillons (le nerf de la guerre), chimistes passionnées et passionnants : Eugenio Coronado, Richard Wimpenny, Achim Müller, George Christou ; sans compter ceux déjà cités plus haut : Colette, Mark et Karl.

Avant d'en terminer, et même si cela ne constitue pas le coeur de ce manuscrit, je voudrais mentionner ceux qui ont contribué, de manière décisive parfois, à mon parcours scientifique : Laurent Lévy, mon directeur de thèse au LCMI-Grenoble ; Olivo Piovesana pour ses échantillons "échelles de spins" ; Paul Crowell pour les manips en champ intense, son savoir-faire et sa science de la politique américaine, Claude Berthier, Mladen Horvatic

et Mark Hanson pour les travaux de RMN; et bien sûr Marc-Henri Julien et Yannick Fagot-Revurat avec qui je partage à jamais quelques impérissables souvenirs de manips sur le spectro de RMN et de montées épiques à peaux de phoques...

Je n'oublierai pas non plus mon séjour de deux années à ISIS (Oxfordshire). Je remercie Toby Perring et Gabe Aeppli de m'avoir formé aux techniques de neutrons et sur les manganites, et je passe un salut amical à Guillaume Evrard, Daniele Colognesi, Dennis Engberg, Radu Coldea, Amalia Coldea, Francesco Albergamo, Winfried Kockelmann, Rob Bewley, John Tomkison.

Enfin, je terminerai par un grand merci à Pierre Monceau, directeur du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) en 2003, qui m'a fait confiance et m'a aidé à préparer mon entrée au CNRS, alors que les choses étaient loin d'être simples à la fois pour le LLB (son existence même était menacée par les forces telluriques de l'Etat) et pour moi-même. Une dédicace amicale également, pour finir vraiment, à Frédéric Ott, Alain Menelle, Sébastien Gautrot, Vincent Klosek, Marie-Hélène Mathon, Françoise Damay, Alain Cousson, Sylvain Petit, Fabrice Cousin, Bernard "Kangoo" Mailleret, Laurence Noirez, Fatih Zighem, Thomas Maurer. Et j'en oublie sûrement, qu'ils me pardonnent...

Préambule

Pour mémoire...

Déclaration des Droits de l'Homme et du Citoyen de 1793

Article 1. - Le but de la société est le bonheur commun. - Le gouvernement est institué pour garantir à l'Homme la puissance de ses droits naturels et imprescriptibles.

Article 3. - Tous les hommes sont égaux par la nature et devant la loi.

Article 4. - La loi est l'expression libre et solennelle de la volonté générale ; elle est la même pour tous, soit qu'elle protège, soit qu'elle punisse ; elle ne peut ordonner que ce qui est juste et utile à la société ; elle ne peut défendre que ce qui lui est nuisible.

Article 5. - Tous les citoyens sont également admissibles aux emplois publics. Les peuples libres ne connaissent d'autres motifs de préférence, dans leurs élections, que les vertus et les talents.

Article 6. - La liberté est le pouvoir qui appartient à l'homme de faire tout ce qui ne nuit pas aux droits d'autrui : elle a pour principe la nature ; pour règle la justice ; pour sauvegarde la loi ; sa limite morale est dans cette maxime : Ne fais pas à un autre ce que tu ne veux pas qu'il te soit fait.

Article 9. - La loi doit protéger la liberté publique et individuelle contre l'oppression de ceux qui gouvernent.

Article 22. - L'instruction est le besoin de tous. La société doit favoriser de tout son pouvoir les progrès de la raison publique, et mettre l'instruction à la portée de tous les citoyens.

Article 23. - La garantie sociale consiste dans l'action de tous, pour assurer à chacun la jouissance et la conservation de ses droits ; cette garantie repose sur la souveraineté nationale.

Article 25. - La souveraineté réside dans le peuple ; elle est une et indivisible, imprescriptible et inaliénable.

Article 35. - Quand le gouvernement viole les droits du peuple, l'insurrection est, pour le peuple et pour chaque portion du peuple, le plus sacré des droits et le plus indispensable des devoirs.

Programme du Conseil national de la Résistance (15 mars 1944)

Aussi les représentants des organisations de la Résistance, des centrales syndicales et des partis ou tendances politiques groupés au sein du C.N.R., délibérant en assemblée plénière le 15 mars 1944, ont-ils décidé de s'unir sur le programme suivant, qui comporte à la fois un plan d'action immédiate contre l'opresseur et les mesures destinées à instaurer, dès la Libération du territoire, un ordre social plus juste. (...)

Mesures à appliquer dès la Libération du Territoire :

Unis quant au but à atteindre, unis quant aux moyens à mettre en oeuvre pour atteindre ce but qui est la libération rapide du territoire, les représentants des mouvements, groupements, partis

ou tendances politiques groupés au sein du C.N.R proclament qu'ils sont décidés à rester unis après la libération :

4) Afin d'assurer :

l'établissement de la démocratie la plus large en rendant la parole au peuple français par le rétablissement du suffrage universel ; la pleine liberté de pensée, de conscience et d'expression ; la liberté de la presse, son honneur et son indépendance à l'égard de l'Etat, des puissances d'argent (...) ; la liberté d'association, de réunion et de manifestation ; l'inviolabilité du domicile et le secret de la correspondance ; le respect de la personne humaine ; l'égalité absolue de tous les citoyens devant la loi ;

5) Afin de promouvoir les réformes indispensables :

a) Sur le plan économique : l'instauration d'une véritable démocratie économique et sociale, impliquant l'éviction des grandes féodalités économiques et financières de la direction de l'économie ; une organisation rationnelle de l'économie assurant la subordination des intérêts particuliers à l'intérêt général (...) ; l'intensification de la production nationale selon les lignes d'un plan arrêté par l'Etat après consultation des représentants de tous les éléments de cette production ; le retour à la nation des grands moyens de production monopolisée, fruits du travail commun, des sources d'énergie, des richesses du sous-sol, des compagnies d'assurances et des grandes banques ; le développement et le soutien des coopératives de production, d'achats et de ventes, agricoles et artisanales ; (...)

b) Sur le plan social : le droit au travail et le droit au repos, notamment par le rétablissement et l'amélioration du régime contractuel du travail ; un rajustement important des salaires et la garantie d'un niveau de salaire et de traitement qui assure à chaque travailleur et à sa famille la sécurité, la dignité et la possibilité d'une vie pleinement humaine ; (...) un plan complet de sécurité sociale, visant à assurer à tous les citoyens des moyens d'existence, dans tous les cas où ils sont incapables de se le procurer par le travail, avec gestion appartenant aux représentants des intéressés et de l'état ; la sécurité de l'emploi, (...) une retraite permettant aux vieux travailleurs de finir dignement leurs jours ; (...)

d) La possibilité effective pour tous les enfants français de bénéficier de l'instruction et d'accéder à la culture la plus développée, quelle que soit la situation de fortune de leurs parents, afin que les fonctions les plus hautes soient réellement accessibles à tous ceux qui auront les capacités requises pour les exercer et que soit ainsi promue une élite véritable, non de naissance mais de mérite, et constamment renouvelée par les apports populaires.

Table des matières

1	Parcours scientifique et publications	8
1.1	Parcours scientifique	9
1.2	Liste des publications	11
2	Introduction	17
2.1	Une histoire récente?	18
2.2	De l'importance des systèmes modèles	20
2.2.1	De la dimensionnalité	20
2.2.2	De la nucléarité : du dimère aux molécules géantes	27
2.2.3	Le Choix des Armes : les méthodes de synthèse	28
2.3	Nanomagnétisme : des applications aux fonctions biologiques?	29
3	Diffusion inélastique des neutrons	34
3.1	Pour quoi faire?	35
3.1.1	Les techniques de choix de la diffusion des neutrons	35
3.1.2	Applications aux aimants moléculaires	37
3.2	La section efficace diffusion inélastique	39
3.2.1	Potentiels d'interaction nucléaire et magnétique	39
3.2.2	Section efficace de diffusion : les différents termes	40
3.2.3	Section efficace de diffusion magnétique	41
3.2.4	Dimères et trimères	42
3.3	Conduite des expériences	45
3.3.1	Les spectromètres : Temps-de-vol et 3-axes	45
3.3.2	Comparaison critique avec les autres techniques spectroscopiques	46
4	Physique des agrégats magnétiques	48
4.1	Nucléarité et topologie	49
4.1.1	Les couplages d'échange : Hamiltonien de spin d'un dimère	49
4.1.2	Trimère triangulaire	50
4.1.3	Tetramères	51
4.1.4	Systèmes complexes : approximations	52
4.2	L'Anisotropie magnétocristalline	53
4.2.1	Origines, termes d'anisotropie à "un ion"	53
4.2.2	Anisotropie d'un agrégat : Composition des anisotropies	54
4.3	Modèle du macrospin unique	56
4.3.1	Bistabilité magnétique et relaxation de l'aimantation	57
4.3.2	Effet tunnel de l'aimantation	59
4.4	Rôle et influence des couplages intermoléculaires	63

5	les agrégats comme systèmes modèles	64
5.1	Les anneaux antiferromagnétiques	65
5.1.1	Présentation	65
5.1.2	Ni_{12} : un système ferromagnétique quasi-1D	66
5.2	Ordre magnétique et ondes de spins dans MnMoO_4	70
5.2.1	Structure	70
5.2.2	Excitations magnétiques sur une poudre : modèle de champ moyen	70
5.2.3	Mesures sur monocristal : Quels sont les échanges inter-agrégats? . .	73
5.2.4	Conclusion	78
6	Frustration Magnétique dans les agrégats	79
6.1	Mn_4 butterfly	80
6.1.1	Résultats expérimentaux	80
6.1.2	Couplages d'échange et rôle de l'anisotropie	81
6.2	V_{15} : Une molécule complexe réduite à un triangle?	85
6.2.1	Structure et magnétisme basse température	85
6.2.2	Résultats expérimentaux	88
6.2.3	Modélisation : trimère sous champ magnétique	89
7	Echanges et Anisotropie dans Mn_{12}	93
7.1	Mn_{12} -acétate : Le modèle historique	94
7.2	Couplages d'échanges dans Mn_{12} -acétate	94
7.2.1	Topologie des couplages d'échanges	96
7.2.2	Diffusion des neutrons et assignation des transitions	96
7.2.3	Détermination des couplages d'échanges	100
7.3	Anisotropie et effet tunnel dans Mn_{12} -acétate	101
7.3.1	Rôle du désordre	102
7.3.2	Effet de la réduction électronique	103
7.3.3	Effets de la pression	104
8	Conclusions et perspectives	108
9	Bibliographie	112

Chapitre 1

Parcours scientifique et publications

1.1 Parcours scientifique

Grégory Chaboussant (né le 9 Juin 1970)
Chargé de Recherche CNRS (CR1)
Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS),
CEA-Saclay, 91191 Gif Sur Yvette, France
Tel : +33(0)1 69 08 96 51
Courriel : gregory.chaboussant@cea.fr

Doctorat Sciences Physique, spécialité Matière et Rayonnement *Université Joseph-Fourier de Grenoble (1993-1997)*

C'est à Grenoble que j'ai effectué ma thèse, plus précisément au laboratoire des champs magnétiques intenses (CNRS-Max Planck Institut), sous la direction du Professeur Laurent-Patrick Lévy de l'Université Joseph-Fourier. Je me suis intéressé aux systèmes magnétiques de basse dimensionnalité comme les chaînes de spins antiferromagnétiques [4] et échelles de spin [123]. La motivation résidait à l'époque sur le voisinage théorique qui existait entre, d'une part la physique des supraconducteurs à haute température critique et, d'autre part, celle associée aux systèmes magnétiques à 1D. C'est Duncan Haldane, en 1982-1983 [171], qui a fait l'hypothèse qu'un gap d'énergie Δ s'ouvrirait dans le cas des chaînes de spin entier ($S=1,2$) mais pas dans les chaînes de spin demi-entier ($S=1/2,3/2$). Les preuves expérimentales ne tardèrent pas [276, 197, 169]. Dans les cuprates supraconducteurs "sous-dopés", l'existence d'une phase "pseudo-gap" d'origine magnétique, où les corrélations antiferromagnétiques et les effets de dimensionnalité jouent un rôle majeur, a conduit bon nombre de théoriciens à réfléchir aux problèmes dits "à 1D" [2, 292, 4]. Dans ce contexte, la découverte, intuitée par la théorie, que la conjecture de Haldane pouvait s'étendre aux chaînes de spins couplées permit d'ouvrir un champ très vaste : Le passage de 1D vers 2D pouvait être exploré théoriquement [67] et expérimentalement.

En parallèle de nombreuses études portaient sur la transition de spin-Peierls [60, 120], qui se caractérise par un couplage spin-phonon à l'origine d'une dimérisation de la chaîne de spins demi-entier [83]. Le premier composé spin-Peierls inorganique, CuGeO_3 , a rendu possible la synthèse de monocristaux suffisamment gros pour permettre des études de diffusion inélastiques des neutrons [174, 265, 274, 57].

En collaboration avec un chimiste Professeur de l'université de Perugia (Italie), Olivo Piovesana, nous avons exploré les propriétés magnétiques, statiques et dynamiques, d'un nouveau système antiferromagnétique quasi-1D, $\text{Cu}_2(\text{diazacycloheptane})_2\text{Cl}_4$ ou $\text{Cu}(\text{Hp})\text{Cl}$ [96]. Les premières études, corroborées par l'analyse de la structure, nous ont laissé penser qu'il s'agissait d'une échelle de spin où les couplages d'échange des barreaux étaient cinq fois plus forts que le long des montants de l'échelle [86, 87, 88, 89, 172]. Des études ultérieures ont montré que la situation était plus compliquée [225, 106, 219, 107]. C'est la croissance de monocristaux plus importants permettant de faire une étude de diffusion inélastique des neutrons qui a permis de lever certaines ambiguïtés [306]. Il n'en reste pas

moins que la mesure complète de diagramme de phase (champ magnétique-température) a pu être exploré et expliqué dans sa majeure partie grâce à une combinaison de techniques disponibles au LCMI : Champ magnétique (25 Tesla), magnétomètres adaptés (oscillateurs torsionnels mécaniques développés par P.A. Crowell [121]), RPE et RMN à haut champ 15T dans le groupe de Claude Berthier, en étroite collaboration avec leurs doctorants de l'époque Marc-Henri Julien et Yannick Fagot-Revurat.

Séjour post-doctoral à ISIS

Rutherford Appleton Laboratories, Royaume-Uni (1998-2000)

Après une thèse utilisant RMN et RPE et magnétométrie en champ magnétique fort, j'ai voulu m'orienter vers la technique de diffusion des neutrons qui, à mon avis, constituait une méthode de choix pour les systèmes qui m'intéressaient à l'époque. C'est donc assez naturellement que j'ai débuté un séjour post-doctoral à ISIS (source britannique de neutrons pulsés), sur un contrat européen TMR Marie-Curie, dans le groupe de Uschi Steigenberger et Toby Perring, en collaboration avec Gabriel Aeppli, alors à NEC-Princeton. L'utilisation de spectromètres à temps-de-vol (HET, MARI) a permis une étude des propriétés magnétiques des manganites à effet de magnéto-résistance géante (GMR) voire "colossale" (CMR) dans lesquelles l'interaction d'échange dans ces composés à valence mixte (Mn^{3+}/Mn^{4+}) est pilotée par le phénomène de double échange [126, 317, 318]. Principalement, je citerai les composés 3D tels $(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_nSrO$ ($x = 0.3, 0.35$) [260] et les composés 2D tels $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5$) [261]. Dans ce dernier cas, la structure en bicouche favorise un magnétisme 2D et nous avons montré l'existence de modes d'ondes de spins "optique" et "acoustique" et les corrélations entre le niveau de dopage x et le ratio entre les interactions d'échange dans les plans ($J_{//}$) et entre les plans des bicouches (J_{\perp}) [90, 262]. L'utilisation de ces spectromètres a ainsi permis une cartographie complète des différents modes d'ondes de spins. L'étude des fluctuations antiferromagnétiques (ordre à courte distance) dans les phases paramagnétiques et ferromagnétiques de $(La_{1.3}Sr_{1.7})Mn_2O_7$ ($x = 0.35$) a montré la coexistence de phases dynamiques AFM et FM dans les plans des bicouches [241].

Séjour post-doctoral à l'Université de Berne

Département de Chimie, Berne, Suisse (2000-2003)

Mon deuxième séjour Post-doctoral, au Département de Chimie de l'Université de Berne, sur financement du réseau européen MolNanoMag et du Canton de Berne, sous la responsabilité du professeur Hans-Ulrich Güdel, a porté sur les agrégats magnétiques moléculaires. En collaboration avec les chimistes du laboratoire (Mark Murrie et Colette Boskovic) et d'autres horizons (Manchester, Valencia, Bielefeld), nous avons pu mener des études intensives de matériaux, nouveaux ou bien connus, par diffusion inélastique des neutrons. Ce travail constitue la plus grande partie de cette habilitation et je tiens ici à souligner qu'il s'est agi d'une période faste de travail passionnant et enthousiasmant qui m'a permis, d'une part de découvrir de grands centres de neutrons comme le HMI, l'ILL ou le PSI et, d'autre part, de participer activement à la formation de plusieurs doctorants (Ralph Schenker, Reto Basler, Andreas Sieber, Stefan Ochsenbein, Roland Bircher). Au cours de ces trois années dans le groupe de Hans-Ueli, plusieurs étudiants ont en effet effectué leurs thèses sur les aimants moléculaires. L'activité duale du groupe a permis

de transmettre à la fois le savoir-faire en chimie inorganique et en diffusion des neutrons. L'encadrement, ponctuel ou plus soutenu, de ces étudiants m'a permis d'enrichir, je pense, ma palette personnelle...

Chargé de Recherche au CNRS (CR1) depuis Novembre 2003

Laboratoire Léon Brillouin (CNRS-CEA), CEA Saclay

Depuis Novembre 2003 je suis chargé de recherche au CNRS, affecté au Laboratoire Léon Brillouin sur le site du CEA-Saclay. J'ai pris la responsabilité d'un spectromètre de diffusion des neutrons polarisés, PAPHYRUS, permettant la diffusion aux petits angles (SANS, GISANS) et la réflectométrie. Mon activité porte sur l'étude des nanostructures magnétiques et agrégats moléculaires, notamment le comportement de la dynamique des excitations de spins dans les objets de taille finie et sur les propriétés magnétiques de nanofils métalliques de type $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ [223, 303, 224].

Mon parcours personnel est donc, comme pour beaucoup, le résultat de rencontres personnelles, de "hasards bienveillants" et de mes goûts pour la physique du magnétisme quantique et des effets dimensionnels. Ce cheminement m'a amené à pratiquer (bien, j'espère...) un bon nombre de techniques expérimentales (neutrons, RMN, RPE), qui plus est au contact des meilleurs experts de ces techniques. J'ai pu alors apprécier à quel point ces techniques sont complémentaires.

1.2 Liste des publications

-
1. A.A. Stashkevich, Y. Roussigné, P. Djemia, S.M. Chérif, P.R. Evans, A.P. Murphy, W.R. Hendren, R. Atkinson, R.J. Pollard, A.V. Zayats, G. Chaboussant, F. Ott, "Spin wave modes in *Ni* nanorod arrays studied by Brillouin light scattering", Soumis à Physical Review B (2009).
 2. T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, G. Viau, "Coercivity drop in exchange biased Co nanowires induced by AFM fluctuations", Soumis à Physical Review B (2009).
 3. S. Grigoriev, D. Lamago, V. Dyadkin, E. A. Moskvina, Th. Wolf, G. Chaboussant, H. Eckert, and S. V. Maleyev, "Helical spin structure of $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ under magnetic fields : small angle neutron diffraction study", Soumis à Physical Review B (2009).
 4. G. Chaboussant, "Diffusion Inélastique des Neutrons sur les Aimants Moléculaires", cours de l'école thématique 2008 de la SFN (Alb, France)
A paraître dans la collection "neutron sciences" chez EDP-Sciences (2009).
 5. G. Viau, Th. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, N. Jouini, F. Schoenstein et C. Garcia, "High temperature magnetism of Co nanorods and $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$

- nanowires ”,
A paraître dans Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2009).
6. Y. Soumare, C. Garcia, Th. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J-Y. Piquemal, G. Viau ” Kinetically Controlled Synthesis of Hexagonally Close- Packed Cobalt Nanorods with High Magnetic Coercivity”
Advanced Functional Materials **19**, 1 (2009)
 7. F. Cousin, J. Jestin, G. Chaboussant, S. Gautrot et F. Ott, ” Probing Simultaneously the volume and surface structure of nanospheres adsorbed at the liquid-solid interface by GISANS” ,
European Physics Journal, Special Topics **167**, 177183 (2009).
 8. F. Ott, T. Maurer, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, G. Viau, ”Effects of the shape of elongated magnetic particles on the coercive field””,
Journal of Applied Physics **105**, 013915 (2009).
 9. G. Viau, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, Y. Soumare et J.-Y. Piquemal, ”Highly crystalline cobalt nanowires with high coercivity prepared by soft chemistry” ,
Phys. Stat. Solidi. A **206**, No. 4, 663 (2009).
 10. A .A. Stashkevich, Y. Roussign, A.I. Stognij, N.I. Novitskii , G. Wurtz, A. V. Zayats , G. Viau, G. Chaboussant, F. Ott , L. V. Lutsev , P. Djemia, M. P. Kostylev, V. Belotelov, ”
Magnetic excitations in (SiO₂)Co nano-composite Films : Brillouin light scattering study ”
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **321**, 876 (2009).
 11. A .A. Stashkevich, Y. Roussign, P. Djemia, D. Billet, A. I. Stognij, N. N. Novitskii, G. A. Wurtz, A. V. Zayats, G. Viau, G. Chaboussant, F. Ott, S. Gautrot, M. P. Kostylev, et L. V. Lutsev, ” BLS observation of the transition from the super-paramagnetic to the super-ferromagnetic state in nano-granular (SiO₂)Co Films ” ,
Journal of Applied Physics **104**, 093912 (2008).
 12. Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, Th. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, A. Falqui et G. Viau, ”Oriented magnetic nanowires with high coercivity” ,
Journal of Material Chemistry, **18**, 5696 (2008).
 13. T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, G. Viau, ” Magnetic nanowires as permanent magnet materials ” ,
Applied Physics Letters **91**, 172501 (2007).
 14. G. Chaboussant, O. Waldmann et H.U. Güdel, ” Single-Molecule Magnets ” ,
Institut Laue-Langevin (ILL) Highlights in Magnetism (2007).
 15. R. Bircher, G. Chaboussant, C. Dobe, H.-U. Güdel, S.T. Ochsenein, A. Sieber and O. Waldmann, ”Single-molecule magnets under pressure” ,
Advanced Functional Materials, **16**, 209 (2006).
 16. R. Schenker, M.N. Leuenberger, G. Chaboussant, D. Loss and H.-U. Güdel ”Phonon Bottleneck Effect leads to observation of Quantum Tunnelling of the magnetization and Butterfly Hysteresis Loops in (Et₄N)₃Fe₂F₉ ”

- Physical Review B, **72**, 184403 (2005).
17. R. Bircher, G. Chaboussant, S.T. Ochsenein, F. Hernandez-Alonso, H.-U. Güdel and E.K. Brechin",
"Inelastic neutron scattering study of undeuterated $[\text{Mn}_9\text{O}_7(\text{OAc})_{11}(\text{thme})(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ "
Polyhedron, **24**, 2455 (2005).
 18. G. Chaboussant, "Nanostructures magnétiques",
Dix moins Neuf (Techniques de l'Ingénieur), **2**, 21 (2005).
 19. R. Basler, A. Sieber, G. Chaboussant, H.-U. Güdel, N.E. Chakov, M. Soler, G. Christou, A. Desmedt and R. Lechner "Inelastic Neutron Scattering Study of Electron Reduction in Mn_{12} derivatives"
Inorganic Chemistry, **44**, 649 (2005).
 20. A. Honecker, N. Fukushima, B. Normand, G. Chaboussant and H.-U. Güdel, "Exchange constants and spin dynamics in Mn_{12} -acetate"
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **290**, 966 (2005).
 21. A. Sieber, R. Bircher, O. Waldmann, G. Carver, G. Chaboussant, H. Mutka and H.-U. Güdel, "Effect of pressure on magnetic anisotropy in the single-molecule magnet Mn_{12} -acetate : An inelastic neutron scattering study"
Angewandte Chemie Intl. Ed., **44**, 4239 (2005).
 22. A. Sieber, C. Boskovic, R. Bircher, O. Waldmann, S.T. Ochsenein, G. Chaboussant, H.-U. Güdel, N. Kirchner, J. Van Slageren, W. Wernsdorfer, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. Janssen, F. Juranyi and H. Mutka, "Synthesis and Spectroscopic Characterization of a New Family of Ni_4 Spin Clusters"
Inorganic Chemistry, **44**, 4315 (2005).
 23. G. Chaboussant, A. Sieber, S.T. Ochsenein, H.-U. Güdel, M. Murrie, A. Honecker, N. Fukushima and B. Normand, "Exchange Interactions and High-Energy Spin States in Mn_{12} -acetate"
Physical Review B, **70**, 104422 (2004).
 24. R. Bircher, G. Chaboussant, A. Sieber, H.-U. Güdel and H. Mutka, "Transverse Magnetic Anisotropy in Mn_{12} -acetate : Direct Determination by Inelastic Neutron Scattering"
Physical Review B, **70**, 212413 (2004).
 25. A. Sieber, G. Chaboussant, R. Bircher, C. Boskovic, H.-U. Güdel, G. Christou and H. Mutka "Pressure Dependence of the Magnetic Anisotropy in the "Single-Molecule Magnet" $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Br}(\text{OAc})_3(\text{dbm})_3]$ "
Physical Review B, **70**, 172413 (2004).
 26. G. Chaboussant, R. Basler, H.-U. Güdel, S. Ochsenein, A. Parkin, S. Parsons, G. Rajaraman, A. Sieber, A. A. Smith, G. A. Timco and R. E. P. Winpenny, "Nickel pivalate complexes : structural variations and magnetic susceptibility and inelastic neutron scattering studies"
Dalton Transactions, 2758 (2004).

27. G. Chaboussant, S. T. Ochsenbein, A. Sieber, H.-U. Güdel, H. Mutka, A. Müller and B. Barbara "Mechanism of ground-state selection in the frustrated molecular spin cluster V_{15} "
Europhysics Letters **66**, 423 (2004).
28. C. Boskovic, A. Sieber, G. Chaboussant, H. U. Güdel, J. Ensling, W. Wernsdorfer, A. Neels, G. Labat, H. Stoeckli-Evans and S. Janssen "Synthesis and Characterization of a New Family of Bi-, Tri-, Tetra-, and Pentanuclear Ferric Complexes"
Inorganic Chemistry **43**, 5053 (2004).
29. G. Chaboussant, S. T. Ochsenbein, A. Sieber, H.-U. Güdel, B. Barbara, A. Müller and H. Mutka "Probing mixing of quantum spin states in frustrated molecular magnets with neutron scattering"
Physica Status Solidi, **12**, 3399 (2004).
30. G. Chaboussant, R. Basler, A. Sieber, S. T. Ochsenbein and H.-U. Güdel "Neutron scattering studies of magnetic molecular spin clusters"
Physica B **350**, e51 (2004).
31. S.T. Ochsenbein, G. Chaboussant, A. Sieber, H.-U. Güdel, S. Janssen, A. Furrer and J. P. Attfield, "Magnetic cluster excitations in the antiferromagnetic phase of $\alpha - MnMoO_4$ "
Physical Review B **68**, 092410 (2003).
32. G. Chaboussant, S. T. Ochsenbein, A. Sieber, R. Bircher, H.-U. Güdel, B. Barbara, A. Müller and H. Mutka, "Magnetic field reveals nature of quantum spin state in the molecular spin cluster V_{15} "
Highlight of the 2003 ILL Annual Report.
33. R. Basler, G. Chaboussant, C. Canada-Vilalta, G. Christou, H. Mutka, S. Janssen, F. Altorfer and H.-U. Güdel, "Magnetic and inelastic neutron scattering studies of a frustrated tetranuclear Mn^{3+} butterfly-type cluster"
Polyhedron **223**, 2471 (2003).
34. R. Basler, C. Boskovic, G. Chaboussant, H.-U. Güdel, M. Murrie, S. T. Ochsenbein and A. Sieber "Molecular Spin Clusters : New Synthetic Approaches and Neutron Scattering Studies"
Chem. Phys. Chem. **4**, 910 (2003).
35. G. Chaboussant, R. Basler, A. Sieber, S.T. Ochsenbein, A. Desmedt, R. E. Lechner, M.F.T. Telling, P. Kögerler, A. Müller and H-U. Güdel, "Low-energy spin excitations in the molecular magnetic cluster V_{15} "
Europhysics Letters **59**, 291 (2002).
36. J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ario, C. Gimnez-Saiz, G. Chaboussant, H.-U. Güdel, R. Burriel and H. Mutka, "Magnetism in Polyoxometalates : Anisotropic Exchange Interactions in the Co_3^{II} Moiety of $[Co_3W(D_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ - A Magnetic and Inelastic Neutron Scattering Study"
Chemistry European Journal **8**, 5701 (2002).
37. H. Andres, R. Basler, A. J. Blake, C. Cadiou, G. Chaboussant, C.M. Grant, H-U. Güdel, M. Murrie, S. Parsons, C. Paulsen, F. Semadini, V. Villar, W. Wernsdorfer and R.E.P.

- Winpenny, "Studies of a Nickel-Based Single Molecule Magnet"
Chemistry European Journal **8**, 4867 (2002).
38. R. Basler, G. Chaboussant, M. Murrie, A. Sieber, H. Andres, P. Kögerler, H. Bögge, D. C. Crans, E. Krickemeier, S. Janssen, H. Mutka, A. Müller and H-U. Güdel, " Inelastic Neutron Scattering on three Mixed-Valence Dodecanuclear Polyoxovanadate Clusters " Inorganic Chemistry **41**, 5675 (2002).
 39. R. Schenker, M. Leuenberger, G. Chaboussant, H-U. Güdel and D. Loss, "Butterfly Hysteresis and Slow Relaxation of the Magnetisation in $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{Fe}_2\text{F}_9$: Manifestations of a Single-Molecule Magnet." Chemical Physics Letters **358**, 413 (2002).
 40. R. Schenker, H. Weihe, H. Andres, G. Chaboussant, R. Basler, K. Michelsen, M. Aebbersold, H. Büttner, and H-U. Güdel, "Competing Interactions in the Tetranuclear Spin Cluster $\text{Ni}[(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{bispictn})].3.5\text{H}_2\text{O}$. An Inelastic Neutron Scattering and Magnetic Study" Inorganic Chemistry **41**, 4266 (2002).
 41. R. Basler, G. Chaboussant, H. Andres, P. Kögerler, E. Krickemeier, H. Bögge, H. Mutka, A. Müller and H-U. Güdel, " Inelastic Neutron Scattering on a Mixed-Valence Dodecanuclear Polyoxovanadate Clusters " Applied Physics. A **74** (suppl), S734 (2002).
 42. T.G. Perring, D.T. Adroja, G. Chaboussant, G. Aeppli, T. Kimura and Y. Tokura, "Spectacular doping dependence of interlayer exchange and other results on spin waves in bilayer manganites" Physical Review Letters **87**, 217201 (2001).
 43. T.G. Perring, D.T. Adroja, G. Chaboussant, G. Aeppli and T. Kimura, " Spin Waves in the Bilayer Manganite $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $x = 0.35$ " Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **226-230**, 860 (2001).
 44. G. Chaboussant, T.G. Perring, G. Aeppli, and Y. Tokura " Spin Waves in the Two-Dimensional Colossal-magnetoresistive Ferromagnet $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ " Physica B. **276-278**, 801 (2000).
 45. G. Chaboussant, M.-H. Julien, Y. Fagot-Revurat, H. Mayaffre, M. Horvatic, L.P. Lévy, C. Berthier and O. Piovesana, " High-field magnetic phases of a two-leg spin ladder : $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ " Physica B **280**, 315 (2000).
 46. C. Berthier, M. Horvatic, Y. Fagot-Revurat, M.-H. Julien, G. Chaboussant, H. Mayaffre, L.P. Lévy and P. Ségransan, " High Magnetic Field Studies of Quantum Spin Chains and Ladders " Journal of the Physical Society of Japan, **69** (Suppl. B), 54 (2000).
 47. R. Calemczuk, J. Riera, D. Poilblanc, J.-P. Boucher, G. Chaboussant, L.P. Lévy, O. Piovesana, "Thermodynamics properties of the spin-1/2 AFM ladder $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ under magnetic field ", European Physical Journal B **73**, 171 (1999).

48. G. Chaboussant, M.-H. Julien, Y. Fagot-Revurat, M.E. Hanson, L.P Lévy, C. Berthier, M. Horvatic and O. Piovesana, " Zero Temperature Phase Transitions in Spin ladders : Phase Diagram and Dynamical Studies of $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ ", European Physical Journal B **6**, 167 (1998).

49. G. Chaboussant, Y. Fagot-Revurat, M.-H. Julien, M.E. Hanson, C. Berthier, M. Horvatic, L.P. Lévy and O. Piovesana, " NMR study of the $S = 1/2$ Heisenberg Ladder $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$: Quantum Phase Transition and Critical Dynamics", Physical Review Letters **80**, 2713 (1998).

50. G. Chaboussant, M.-H. Julien, Y. Fagot-Revurat, L.P. Lévy, C. Berthier, M. Horvatic and O. Piovesana, " Identification of Nuclear Relaxation Processes in a Gapped Quantum Magnet : ^1H NMR in the $S = 1/2$ Heisenberg Ladder $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ ", Physical Review Letters **79**, 925 (1997).

51. G. Chaboussant, P.A. Crowell, L.P Lévy, O. Piovesana, A. Madouri and D. Mailly, " Experimental Phase Diagram of $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$: a Quasi-1D Antiferromagnetic Spin-1/2 Heisenberg Ladder ", Physical Review B **55**, 3046 (1997).

52. P. A. Crowell, A. Madouri, M. Specht, G. Chaboussant, D. Mailly and L.P. Lévy, " Torsional Oscillator magnetometer for High Magnetic Fields ". Review of Scientific Instruments, **67**, 4161 (1996).

Chapitre 2

Introduction

2.1 Une histoire récente ?

Les matériaux magnétiques sont le plus souvent des métaux, des oxydes métalliques, des réseaux ioniques, ou des matériaux moléculaires organiques¹. Comme nous allons le discuter, chacune de ces grandes familles de matériaux permet l'étude de systèmes magnétiques extrêmement variés que ce soit en considérant la connectivité magnétique, la force et la symétrie des interactions ou la nature des éléments constitutifs. Les matériaux moléculaires magnétiques présentent néanmoins l'avantage de permettre une extraordinaire variété de formes et de topologies.

Le terme "magnétisme moléculaire" recouvre non seulement une large gamme de composés chimiques mais aussi une grande variété de phénomènes physiques qui se traduisent à la fois par des études de physique fondamentale [191, 77] et par de nombreuses tentatives d'applications technologiques [48]. C'est la combinaison entre théoriciens, physiciens expérimentateurs et chimistes motivés par le développement de nouveaux matériaux qui donne à ce domaine de recherche sa richesse et sa variété. Les concepts de construction ou d'architecture moléculaire permettent de progresser sur tous ces fronts à la fois. La physique et la chimie du magnétisme moléculaire concerne donc à la fois la physique de l'état solide et la physico-chimie moléculaire. Les progrès récents, dont certains seront présentés dans ce texte, sont le fruit d'un important travail coopératif entre physiciens et chimistes. Souvent ce sont ces derniers qui, à force de patience et de curiosité, ont su créer des formes cristallines entièrement nouvelles, ouvrant la route aux physiciens pour tester certains de leurs concepts.

La définition que donne Olivier Kahn dans son introduction du *Magnétisme Moléculaire* est particulièrement simple et éclairante [191] : *Le magnétisme moléculaire se rapporte aux propriétés magnétiques de molécules isolées et d'assemblées identiques de molécules. Ces molécules contiennent un ou plusieurs centres magnétiques.* Les aimants moléculaires sont donc, en général, des matériaux cristallins composés d'ions magnétiques pouvant former un système 3D, 2D, 1D ou 0D, *i.e* un agrégat ou "cluster" magnétiques [193]. Dans ce dernier cas, qui nous intéresse plus directement, les interactions magnétiques entre les molécules sont supposées très faibles. Dans la cas d'interactions inter-moléculaires non négligeables, on peut retrouver une physique à 1D, 2D ou 3D, soit la possibilité d'avoir des états magnétiques étendus ou collectifs (spinons, solitons, etc.) voire même des excitations de type "ondes de spins" dans les systèmes présentant un ordre à longue distance [127, 77, 191, 46].

L'histoire récente des aimants moléculaires remonte peut-être à la découverte des conducteurs organiques de basse dimension ("sels de Bechgaard") [16, 40, 186]. Cette découverte a montré que ces matériaux avaient des propriétés de conductivité remarquables et un diagramme de phase très riche (cf articles de revue récents par D. Jérôme [187] et E. Coronado/P. Day [118]). Les années 1970-1980 voient naître, par l'expérience et la théorie, les questions relatives à la transition dimensionnelle magnétique : Que se passe-t-il lorsqu'on a affaire à une chaîne de spins, un système planaire ? Quelle est l'influence de l'anisotropie magnétique (Ising, XY, Heisenberg) ? Quels sont les termes qui pilotent les transitions 3D de systèmes a priori quasi-1D ?

Pour répondre à ces questions les physiciens du solide ont dû exploiter les capacités des chimistes à créer des nouveaux systèmes modèles. Le contrôle, par la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse chimique, des propriétés magnéto-chimiques a permis de mettre à l'épreuve ces nouveaux concepts liés à l'abaissement de la dimensionnalité de réseau. Deux choses ont clairement propulsé les recherches sur les systèmes de basse

1. Organiques purs à radicaux libres (ex : nitroxides, TCNE) ou organo-métalliques

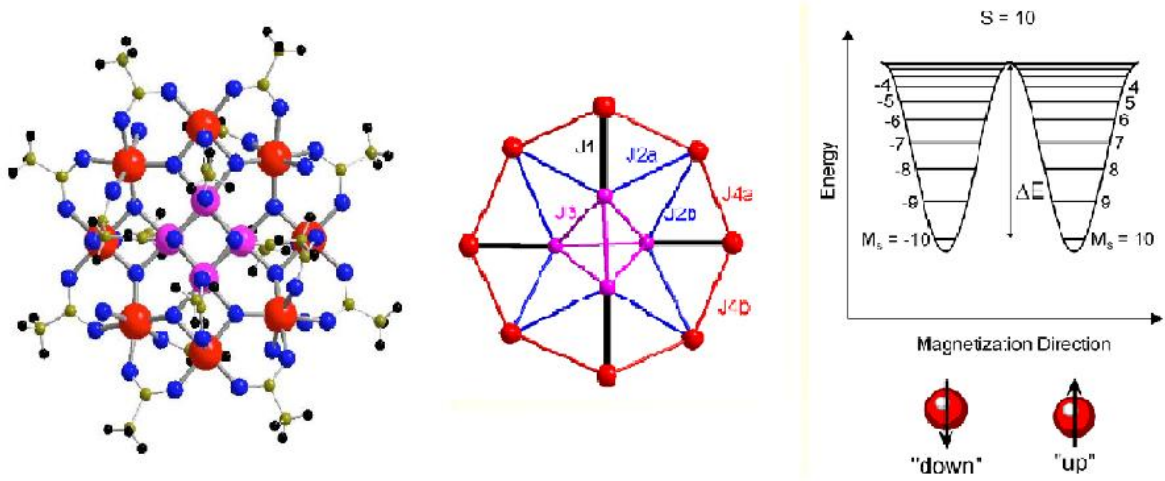


FIGURE 2.1 – Structure moléculaire de Mn_{12} -acétate [215], le prototype des aimants moléculaires dits "single-molecule magnets". La molécule est représentée selon l'axe c de facile aimantation. Les sphères solides sont les ions Mn^{3+} (couche extérieure) et Mn^{4+} (coeur). La figure centrale représente la topologie des couplages d'échanges (voir Chapitre 7). La figure de droite montre la barrière d'énergie de l'état fondamental $S = 10$ de cette molécule créée par l'anisotropie uniaxiale D [91].

dimensionnalité : Tout d'abord le besoin de simplifier en limitant la connectique des interactions d'échanges, en recherchant des systèmes modèles "simples" rendant possible un développement plus poussé des techniques de calculs analytiques (chaîne d'Ising, ansatz de Bethe, modèle de Onsager) ou numériques (Bonner-Fisher [50], méthodes de diagonalisation exacte, Groupe de Renormalisation de la Matrice Densité [352]², etc.) ; mais aussi la découverte de phénomènes nouveaux justement liés à cet abaissement de la dimensionnalité magnétique. Le passage de 3D vers 2D et 1D répondait donc à la fois au souci de mieux maîtriser l'aspect théorique mais aussi à celui de comprendre des phénomènes inexistant à 3D.

Enfin, dans la limite 0D, la création au cours des 20 dernières années de très nombreuses formes de molécules en forme d'agrégats [72, 235, 150, 154, 273], caractérisées par un cœur organométallique et un milieu de cristallisation, a permis non seulement de tester les concepts physiques les plus fondamentaux de physique statistique et quantique, comme l'effet tunnel de l'aimantation [315, 140, 287, 348], mais aussi de laisser entrevoir la production en masse d'objets nanométriques parfaitement contrôlés, tant du point de vue des propriétés que de la structure et leur fonctionnalisation [104]. Cette approche "bottom up" n'est finalement que le fruit d'une bonne compréhension des relations magnéto-structurales de ces matériaux³.

2. Il existe un très grand nombre de travaux utilisant la DMRG sur les systèmes 1D et 2D. Un des plus récents, sur la chaîne de Haldane $S = 1$, est celui de S. White et I. Affleck [354].

3. Le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de revue récent écrit par D. Gatteschi, R. Sessoli et J. Villain [156].

2.2 De l'importance des systèmes modèles

La physique des agrégats magnétiques moléculaires doit donc beaucoup aux récents progrès des chimistes pour *créer* des molécules organo-métalliques dont les principaux paramètres sont contrôlés par les méthodes de synthèse. Le contrôle de la nucléarité (le nombre d'ions magnétiques présents dans la molécule), le contrôle des liaisons chimiques assurant les couplages d'échanges, le contrôle de la cristallinité et des interactions intermoléculaires assurant que la réponse mesurée lors d'une expérience est bien celle d'une seule molécule ; tous ces éléments ont été déterminants pour mieux comprendre à la fois les propriétés uniques de ces molécules mais aussi de permettre la construction de concepts en donnant un statut de "système modèle" aux agrégats.

2.2.1 De la dimensionnalité

Les propriétés électroniques à 3D sont le plus souvent dominées par des effets collectifs conduisant à des corrélations de longue portée, et par l'absence de confinement des excitations de charge ou de spin électronique. Cette situation a conduit à développer des outils théoriques capables de correctement décrire les propriétés électroniques ou magnétiques de nombre de matériaux. Les meilleurs exemples sont la théorie des liquides de Fermi, la théorie BCS pour les supraconducteurs, la théorie des transitions de phase magnétiques et l'approche de "champ moyen", et la théorie des ondes de spins pour décrire les excitations de spin. La prédiction quantitative est, dans la majeure partie des cas, excellente.

En revanche, dès que la "dimensionnalité" est abaissée ces outils théoriques perdent leur pertinence [230, 364]. Par dimensionnalité, on entend la dimension de la connectivité électronique dans le matériau. Un confinement planaire, qu'il soit lié à une structuration artificielle comme dans le cas d'une couche mince ou à une forte anisotropie spatiale des couplages d'échange, est la première étape de l'abaissement de la dimensionnalité. Ce confinement génère un conflit qui s'exerce sur la mobilité des électrons dans un conducteur ou sur la tendance vers un ordre à longue portée dans un matériau magnétique. Au coeur du confinement, se trouve la notion de frustration topologique qui interdit l'établissement des états fondamentaux "naturels" qui s'instaurent dans les systèmes 3D. Le passage de 3D à 2D, déjà, recèle de nombreuses surprises. Du côté théorique on constate que la théorie de champ moyen et l'approche perturbative des ondes de spins fonctionnent moins bien. Expérimentalement, de nombreux matériaux de première importance conceptuelle présentent un caractère 2D marqué. Au premier rang desquels on trouve les cuprates supraconducteurs où l'apparition de la phase supraconductrice est fortement liée à la dimensionnalité planaire des matériaux. La théorie "ultime" des cuprates reste à découvrir mais il est probable que la question du confinement des degrés de liberté magnéto-électronique sera au coeur de la solution. On peut également citer les manganites de type perovskite, jumeaux des cuprates par bien des aspects, pour lesquels les phénomènes de magnéto-résistance géante (ou colossale...) sont liés indubitablement au caractère planaire [242, 199, 261, 17, 90, 262].

Abaisant encore la dimensionnalité, on arrive aux systèmes 1D que sont les chaînes de spins et, plus récemment, les structures artificielles comme les nanofils magnétiques. A 1D, le confinement topologique est très marqué, amenant à des comportements totalement nouveaux. Les outils traditionnels de traitement des propriétés magnéto-électroniques, les théories perturbatives (liquides de Fermi, théorie de champ moyen, ondes de spins), sont ici inopérants. Le confinement à 1D conduit à une domination-renforcement des fluctuations quantiques qui déstabilisent les états fondamentaux "classiques". Dans les chaînes de

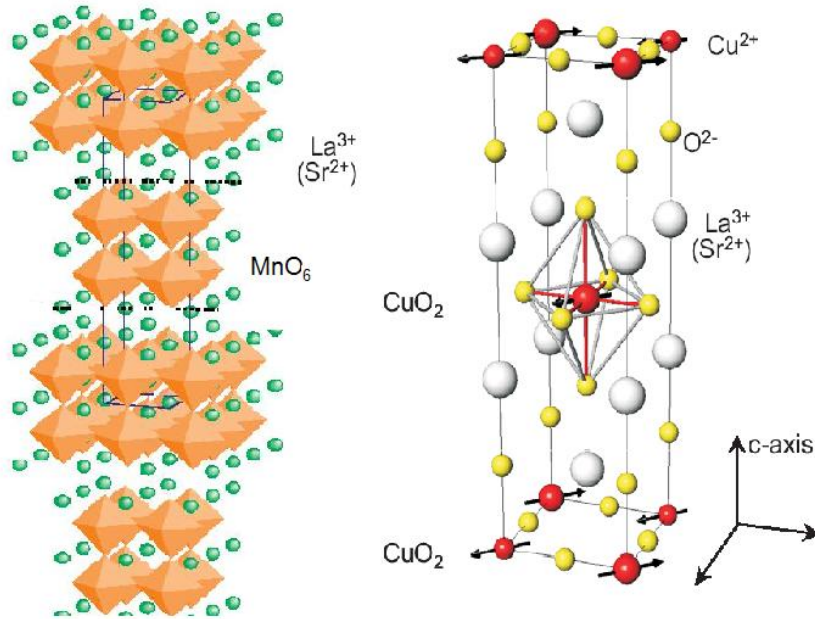


FIGURE 2.2 – Gauche : Structure perovskite en double couche de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$, manganite à effet de magnéto-résistance colossale. Droite : Structure du cuprate supraconducteur à haute-température critique $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

spins on observe que les excitations élémentaires sont non conventionnelles (solitons) ou que l'état fondamental est profondément modifié selon que les spins sont entiers ou demi-entiers (conjecture de Haldane). Les matériaux 1D développent donc des états nouveaux et les approches quantiques sont nécessaires et l'attrait pour ces systèmes magnétiques 1D n'est pas nouveau et se confond avec les fondements de la mécanique quantique. Certains des travaux les plus novateurs de cette époque traitent de spins antiferromagnétiques en dimension réduite (solution d'Ising, Ansatz de Bethe, solution de Onsager, etc.).

La physique à une ou deux dimensions est donc un champ d'application privilégié de la physique mathématique car nombre de problèmes peuvent être résolus exactement, contrairement aux systèmes 3D. A 1D ou 2D, c'est l'importance des fluctuations quantiques qui empêche l'établissement d'un ordre à longue distance même à $T = 0$ (théorème de Mermin-Wagner⁴). Ceci n'est évidemment que théorique car, dans la plupart des matériaux de basse dimensionnalité magnétique, il peut toujours exister des couplages inter-chaînes ou inter-plans qui induiront à très basse température un ordre à longue distance. Le meilleur exemple de cette physique particulière est la déstabilisation de l'état de Néel au profit d'un état fondamental désordonné même à température nulle pour la chaîne de Heisenberg de spin-1/2 (solution de Bethe). Alors que l'état de Néel est caractérisé par un véritable ordre à longue distance, la chaîne de Heisenberg est "quasi-ordonnée", i.e les corrélations de spin $\langle S_0 \cdot S_r \rangle$ décroissent comme une loi de puissance ($\propto r^{-\alpha}$). Plus récemment, une nouvelle approche théorique a été nécessaire lorsqu'ont été découverts

4. Le théorème de Mermin-Wagner [230] démontre qu'une brisure spontanée d'une symétrie continue est impossible dans un système 2D. Ce théorème a été étendu à la suprafluidité et la supraconductivité par Hohenberg. Le théorème dit que les systèmes magnétiques autre que Ising en deux dimensions ne peuvent pas présenter d'ordre à longue distance. Dans le modèle XY (transition de Kosterlitz-Thouless) on a un désordre complet à haute température et un quasi-ordre à longue distance à basse température. Dans le cas Heisenberg, on est dans une phase désordonnée à toute température. Le théorème de Mermin-Wagner permet également d'affirmer qu'une chaîne de spins antiferromagnétique (1D) ne peut pas posséder un état de Néel même à $T = 0$.

les supraconducteurs à haute température critique, les chaînes de Haldane [171] ou les échelles de spins [123] où la dimensionnalité magnétique joue un très grand rôle.

Systèmes 1D et gap de Haldane

La conjecture de Haldane dispose que les chaînes antiferromagnétiques (Heisenberg) de spin entier ont des propriétés radicalement différentes de celles ayant un spin demi-entier. Les chaînes de spin entier ont un état fondamental singulet ($S = 0$) séparé des états excités triplet ($S=1$) par un gap d'énergie Δ , alors que les chaînes de spin demi-entier n'ont pas de gap dans leur spectre d'excitations. De ce fait, contrairement aux chaînes de spin demi-entier, les fonctions de corrélations à $T=0$ décroissent exponentiellement avec la distance pour les chaînes de spin entier, indiquant ainsi que l'état fondamental est désordonné. Le système a alors un état fondamental analogue à un "liquide de spins" [234]. La première confirmation expérimentale est venue en 1986 avec le composé NENP ($S=1$) [276] et en 1996 pour la chaîne de spin $S = 2$ avec $\text{MnCl}_3(\text{bipy})$ [163].

En 1987, une description en terme de liaisons de valence résonnantes a été proposée (état AKLT [3]). Chaque spin $S=1$ est décomposé en deux pseudo-spins $s=1/2$ dont chacun forme une liaison de valence avec son plus proche voisin. L'ensemble des liaisons de valence a un caractère ordonné (solide), mais l'arrangement des spins $s=1/2$ est désordonné (liquide). Les notions de gap de spin et de liaisons de valence sont intimement liées car pour "casser" une liaison de valence, l'énergie à fournir est finie. Cette énergie est de l'ordre de grandeur du gap de spin Δ . Il s'agit en fait d'un état fragile qui peut être déstabilisé par la présence d'anisotropie d'échange ou de couplage entre chaînes.

Un état "liquide" des spins peut aussi être obtenu dans le cas d'une chaîne de spin-1/2 si les échanges le long de la chaîne sont alternés ($J_1-J_2-J_1$). On parle alors de chaîne dimérisée car l'état fondamental est alors construit à partir de dimères sur le lien le plus fort. Cette dimérisation peut être intrinsèque au matériau comme dans $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [356] et $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ [189] ou bien liée à une transition magnéto-élastique de type "spin-Peierls" comme dans CuGeO_3 [120, 57]. Dans les deux cas, un gap d'énergie dans le spectre des excitations sépare le fondamental singulet ($S = 0$) des états excités triplets ($S = 1$).

Systèmes Quasi-1D : Les échelles de spins

Le passage de une à deux dimensions peut être étudié expérimentalement dans les systèmes formant des échelles de spins [123]. Une première conclusion s'est rapidement imposée : un couplage infinitésimal entre deux chaînes suffit à abaisser l'énergie de l'état fondamental par rapport aux états excités conduisant à un gap Δ dans le spectre d'excitations [122]. Le gap s'ouvre linéairement avec l'interaction transverse J_\perp , et dans la limite isotrope $J_\parallel = J_\perp$ vaut $\Delta = J_\perp/2$. Dans la limite de fort couplage, la situation se rapproche des dimères isolés le long des barreaux de l'échelle. Le gap est alors de l'ordre de $\Delta \approx J_\perp - J_\parallel$ dans un développement perturbatif.

La deuxième conclusion essentielle est la présence d'un gap de spin dans les échelles paires, c'est-à-dire ayant un nombre pair de chaînes couplées ($n=2,4,\dots$) et l'absence de gap dans les échelles impaires ($n=1,3,\dots$). Ce résultat s'explique simplement dans la limite des couplages forts $J_\perp \gg J_\parallel$: Pour les échelles paires, les spins peuvent former un état fondamental de singulets $S = 0$ le long de barreaux contrairement aux échelles impaires qui comportent nécessairement un doublet magnétique $S = 1/2$. Toutes ces propriétés sont confirmées par l'expérience sur les composés $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ [22, 202] qui forment selon la valeur de n des bichaînes ($n = 3$) ou des trichaînes ($n = 5$).

Un début d'unification des systèmes présentant un gap de spin a émergé en 1996

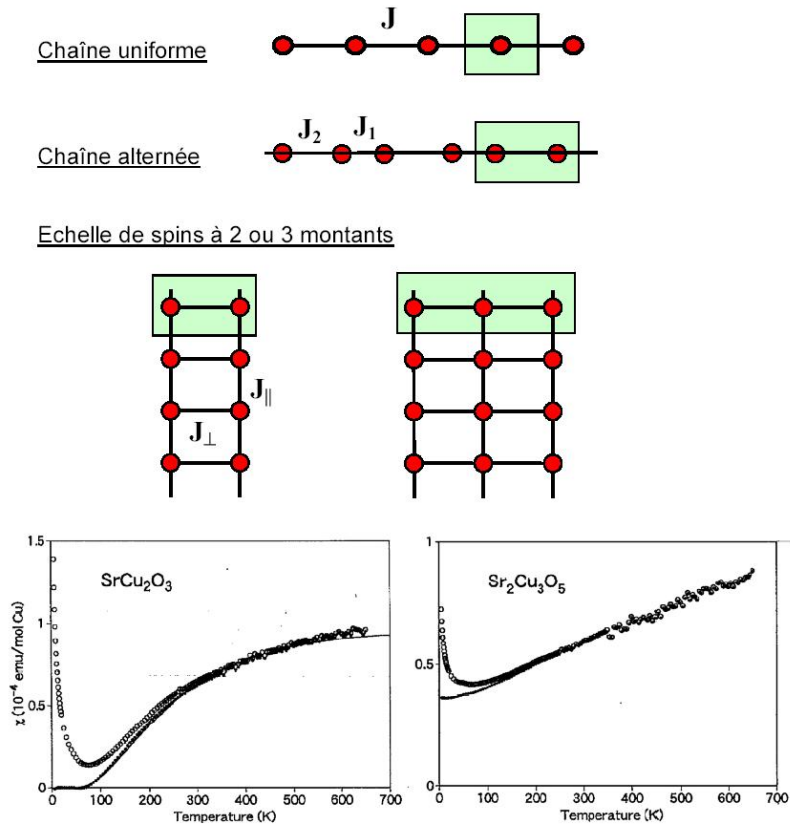


FIGURE 2.3 – Représentation de quelques uns des principaux systèmes de basse dimension. La chaîne uniforme de spin entier (gap) ou demi-entier (pas de gap) ; la chaîne dimérisée ou alternée (ex. transition de Spin-Peierls) ; les échelles à deux ou trois montants. Pour un nombre pair de montants il y a un gap, visible sur la courbe de susceptibilité ($\chi(T) \propto \exp(-\Delta/T)$), tandis que pour trois montants la susceptibilité a une valeur finie à $T=0$, i.e. qu'il n'y a pas de gap.

avec les travaux de S. White [353]. Il a montré que la chaîne $S = 1$ de Haldane, la chaîne dimérisée $S = 1/2$ et les échelles de spins $S = 1/2$ (pour $J_{\perp} > 0$), appartiennent à la même classe. Dans chaque cas, on peut construire un état fondamental composé de liaisons de valence résonnantes auxquelles il faut fournir une énergie thermique ou magnétique pour créer une excitation triplet. L'interprétation en termes de liaisons de valence [11] a permis de mieux comprendre les propriétés non conventionnelles des chaînes de spins isotropes dans la limite quantique et notamment la différence de nature entre les chaînes de spins entiers et de spins demi-entiers proposée par Haldane. L'état fondamental se décrit alors comme un liquide de spins, désordonné, singulet et doté de liaisons de valence à courtes portées.

Les mesures de résistivité sous pression du composé $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{14-x})\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ formé de plans de chaînes et de plans d'échelles ont montré que la supraconductivité pouvait s'y établir en dessous de 12K [323]. Le dopage en trous dans les échelles de spins à base de cuivre comme $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ introduit des sites effectifs Cu^{3+} ($S = 0$). Le problème du dopage dans les échelles de spins, a suscité de nombreuses études numériques [176] dans la perspective d'établir la présence de corrélations de paires à longue distance entre les charges, i.e. des corrélations caractéristiques de la supraconductivité. Dans la limite de couplage fort $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$, la nature du couplage entre les trous est assez intuitive : L'énergie

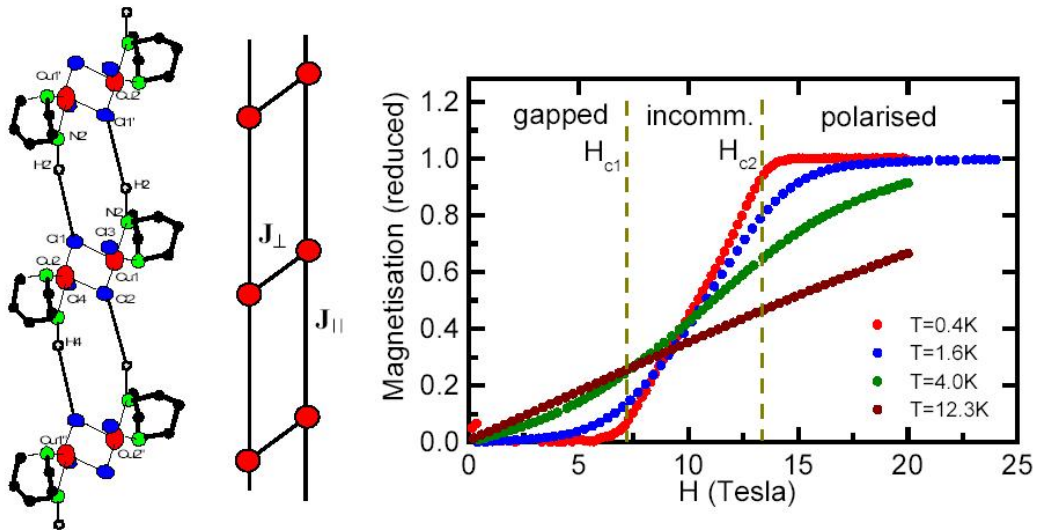


FIGURE 2.4 – Structure et courbe d’aimantation de $\text{Cu}(\text{Hp})\text{Cl}$, i.e. $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ [86].

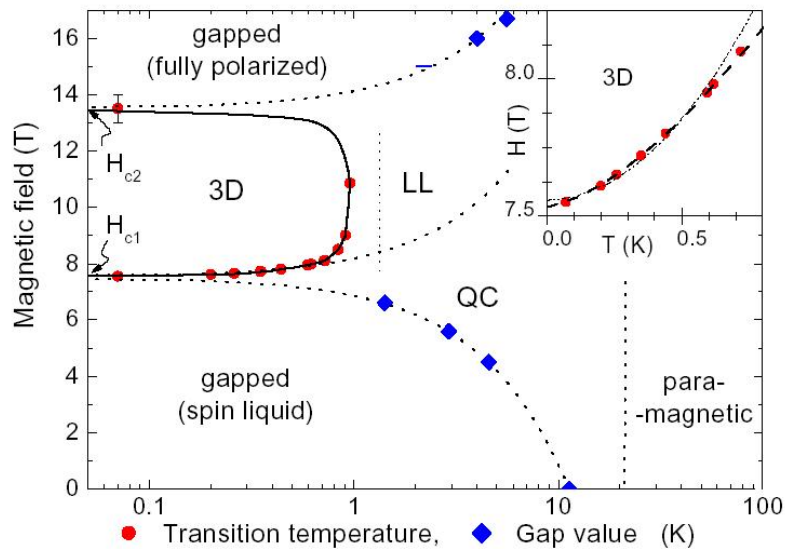


FIGURE 2.5 – Diagramme de phase expérimental de $\text{Cu}(\text{Hp})\text{Cl}$ [88, 89, 225].

du système est minimisée par la formation d’une paire de trous sur un même barreau de l’échelle afin de diminuer le nombre de liens de valence brisés. Le gap induit une attraction effective entre les trous. La paire de trous a alors un caractère bosonique qui peut conduire à un état supraconducteur. Il s’agit ici d’une condition nécessaire mais pas suffisante car un ordre cristallin des trous, i.e une assemblée ordonnée par les répulsions coulombiennes, est toujours possible. La supraconductivité dans les échelles de spins et dans les cuprates 2D semble liée à la présence d’un gap de spin dans le spectre des excitations.

Transitions de Phase Quantique à $T=0$

Dans les nombreux systèmes à 1D présentant un gap entre singulet et triplet, l’application d’un champ magnétique a permis d’accéder à de nouvelles phases magnétiques jusqu’alors inconnues. Intuitivement, l’idée est simple : Si les excitations triplets ($S=1$) sont à une énergie Δ au-dessus du fondamental, un champ magnétique lèvera la dégénérescence

des ces états par effet Zeeman. Pour une valeur du champ correspondant au gap $g\mu_B H_{c1} = \Delta$, la composante $S_z = -1$ des états triplets devient le nouvel état fondamental du système. On peut donc s'attendre à l'apparition d'une phase magnétique à basse température. La difficulté réside évidemment dans le fait que les champs magnétiques actuellement disponibles (40T en mode statique) restent trop faibles pour certains matériaux.

C'est le cas dans les cuprates comme SrCu_2O_3 [22, 202] où les interactions d'échange sont très grandes et l'effet Zeeman ne modifie pas la nature de l'état fondamental. La gageure consiste donc à synthétiser des composés présentant des énergies d'échange modestes et isotropes. Tous les systèmes modèles, que ce soit NENP [276] pour la chaîne de Haldane, CuGeO_3 pour la chaîne "Spin-Peierls" ou $\text{Cu}(\text{Hp})\text{Cl}$ [96, 86, 88, 89] pour les dimères couplés appartiennent à cette catégorie. Le seul inconvénient est que l'on doit opérer à basse température ($T \ll \Delta$) pour atteindre le régime où les effets quantiques dominent. Le composé $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ [189] est un cas intermédiaire entre ces deux régimes ; ce qui a permis d'observer la fermeture du gap par un champ magnétique $H_{c1} = 46$ Tesla [359].

Dans le composé $\text{Cu}(\text{Hp})\text{Cl}$, trois phases quantiques à $T=0$ ont été observées par RMN et mesures d'aimantation (cf Figure 2.4). Comme le montre la Figure (2.5), le diagramme de phase est caractérisé par deux champs critiques en champ nul, $H_{c1} = 7.5\text{T}$ ($\equiv \Delta$) et $H_{c2} = 13.2\text{T}$ séparant trois phases différentes à $T = 0$: (1) Une phase singulet ou "liquide de spins" quand $H \leq H_{c1}$, où l'aimantation est nulle et les fonctions de corrélations décroissent exponentiellement ; (2) une phase dite "cantée" ($H_{c1} < H < H_{c2}$) où l'aimantation augmente et qui s'apparente à une phase "incommensurable", générique des systèmes de spin-1/2 avec gap ; (3) enfin une phase où les spins sont saturés au dessus de H_{c2} . La RMN a permis d'explorer la dynamique de spin de $\text{Cu}(\text{Hp})\text{Cl}$ (via le temps de relaxation T_1) lorsque le champ magnétique appliqué contrôle les fonctions de corrélations spin-spin. Les études RMN ont mis en évidence les différents processus de relaxation associés à différents types de transitions (intra et inter "branches" de triplet). Deux mécanismes de transitions différents liés aux fonctions de corrélations transverses et longitudinales ont été mis en évidence [87]. En fonction du champ magnétique, nous pouvons reconstruire la quasi-totalité des fonctions spectrales $S(q, \omega)$ car les interactions d'échange sont du même ordre de grandeur que les champs magnétiques disponibles.

Les systèmes magnétiquement frustrés

On parle de frustration magnétique lorsque l'ensemble des couplages d'échange ne peuvent pas être simultanément satisfaits [329] ; l'état fondamental est alors décrit par une superposition d'états quantiques modulés par leur probabilité d'occurrence. C'est le cas par exemple du triangle antiferromagnétique pour lequel seuls deux des trois "liens" d'échange sont satisfaits. Le troisième est indéterminé et l'état fondamental, dans le cas de spins demi-entiers, est doublement dégénéré. Cette frustration géométrique joue un rôle majeur dans les réseaux triangulaires [285, 250], Kagome [65, 285, 272, 210, 177] ou Pyrochlore [71, 147] et, de façon générale, dans les systèmes de basse dimensionnalité [271, 351, 200].

La frustration peut aussi agir dans le cas de dimères AFM faiblement couplés, dont l'état fondamental est singulet $S=0$ avec un gap Δ le séparant des états excités triplets ($S=1$). C'est notamment le cas dans la famille des composés KCuCl_3 , TlCuCl_3 et NH_4CuCl_3 [84, 279, 280, 281, 282, 283], où les dimères de Cu^{2+} forment des paires de singulet faiblement couplés. Les deux premiers présentent un gap de spin de l'ordre de 7.5K pour TlCuCl_3 et 35K pour KCuCl_3 tandis que NH_4CuCl_3 présente un état fondamental magnétique. Les études de diffusion des neutrons (sur monocristaux de taille importante)

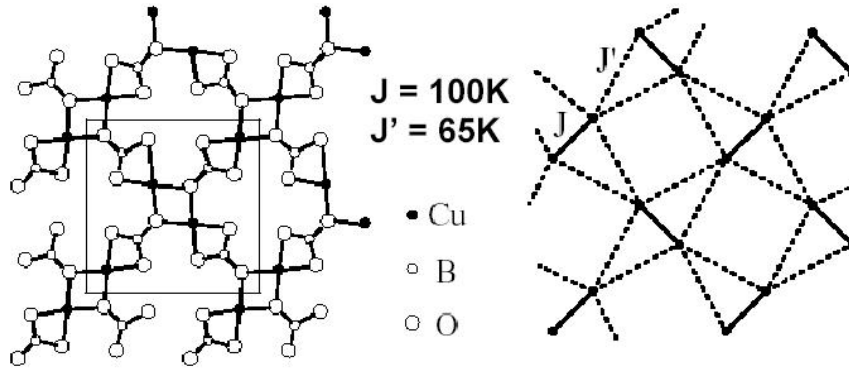


FIGURE 2.6 – Représentation schématique de $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ qui réalise le modèle de Shastry-Sutherland : Réseau triangulaire frustré.

sous champ magnétique ou sous pression hydrostatique ont permis de complètement cartographier les différentes phases du diagramme de phase d'un tel système présentant une transition de phase quantique. Ces phénomènes résultent en grande partie de la compétition entre interactions intra- et inter-agrégats.

Un cas très intéressant de frustration géométrique est le cas du modèle de Shastry-Sutherland [297]. Celui-ci est réalisé dans le système $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [190, 239, 240]. Ce composé est un AFM 2D ayant un gap d'énergie (35K) au-dessus de l'état fondamental singulet. A basse température, sa courbe d'aimantation présente des plateaux d'aimantation aux valeurs rationnelles $1/8$, $1/4$ et $1/3$ de l'aimantation à saturation. L'arrangement magnétique est un réseau carré (2D) où les spins sont couplés par un échange J' dans la matrice carrée et par un échange diagonal J pour la moitié des plaquettes carrées (cf Figure 2.6). Selon le modèle, l'état fondamental passe d'un état singulet non-magnétique à un état ordonné (Néel) en fonction du ratio J'/J . Dans le cas de $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, le ratio est estimé à $J'/J \approx 0.65$. Les excitations de spins ne présentent pas de dispersion majeure en raison des effets de frustration qui contraignent la dynamique des excitations triplets. En revanche, si l'état dimère rend compte du gap dans le spectre des excitations, il ne peut expliquer l'apparition de plateaux intermédiaires dans l'aimantation. Seule la prise en compte des interactions entre états excités (de nature bosonique) permet de rationaliser l'existence de ces plateaux d'aimantation. L'apparition des plateaux d'aimantation correspond alors à une transition isolant-suprafluide d'excitations magnétiques.

L'une des caractéristiques des systèmes frustrés est la grande dégénérescence de l'état fondamental, alors que pour les liquides de dimères ou la chaîne de Haldane, l'état fondamental est unique. Cependant, en raison même de cette dégénérescence de l'état fondamental, de très faibles perturbations (fluctuations quantiques) ou irrégularités structurales (défauts, encombrement stérique) peuvent suffire à lever partiellement ou complètement cette dégénérescence, conduisant à une stabilisation d'un état fondamental particulier parmi l'ensemble des états initialement de même énergie. La frustration peut donc conduire au processus "d'ordre par le désordre", suggéré par J. Villain [330], par lequel les fluctuations thermiques levant partiellement la dégénérescence, "ordonnent" pour partie l'état fondamental. Les effets de frustration conduisent aussi à une variété de phases magnétiques : phases ordonnées, phase liquide de spins, phase verre de spins ou encore phase "glace" de spins. La frustration est aussi souvent à l'origine des propriétés chirales de certains états fondamentaux. CsMnBr_3 et CsNiCl_3 sont deux exemples de réseaux triangulaires AFM présentant une chiralité. La frustration peut aussi induire ou favoriser énergiquement

un état singulet dans les systèmes bidimensionnels. Le composé $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$ ou PHCC présente un gap entre l'état fondamental singulet et les excitations triplets mais les échanges sont fortement frustrants. Ce système présente ainsi une transition sous champ magnétique vers une phase ordonnée autour de 7.5T, ce qui la rend aisément observable expérimentalement. On retrouve ici les problématiques développées dans le cadre des systèmes quasi-1D.

2.2.2 De la nucléarité : du dimère aux molécules géantes

Dans les agrégats, la nucléarité s'entend comme le nombre d'ions magnétiques contenus dans la cellule élémentaire ou dans une molécule. Les propriétés intrinsèques comme la valeur du spin S des ions, leurs connectivités et nucléarités y sont parfaitement contrôlés et apparaissent extrêmement diverses grâce aux progrès rapides dans la réalisation de nouveaux aimants moléculaires [15, 245, 115, 44]. Dans ce contexte, les matériaux moléculaires ont joué un rôle clé car l'approche moléculaire a permis de produire de nombreux systèmes modèles. Les techniques de synthèse de la chimie inorganique permettent de contrôler finement les différents paramètres qui pilotent la dimensionnalité de matériaux. Un peu confinée parmi les experts de la chimie magnéto-moléculaire dans les années 1980 et 1990, la physique des agrégats magnétiques est véritablement née au début des années 1990 lorsque Dante Gatteschi (Université Firenze, Italie) et son équipe ont publié les premiers résultats concernant la barrière d'énergie magnéto-cristalline $\Delta \approx |D|S^2$ de Mn_{12} -acétate, un composé ayant un spin $S = 10$ dans son état fondamental et une forte anisotropie uniaxiale $D < 0$ (cf chapitres 4 et 7).

La nucléarité du système est un élément clé de la problématique. Construire une molécule la plus grande possible, c'est se donner la possibilité d'avoir un spin total fondamental S très grand. Evidemment, ce n'est pas souvent le cas car les interactions AFM peuvent contribuer à abaisser le spin S . D'autre part, l'anisotropie magnéto-cristalline totale de la molécule dépend non seulement de la symétrie moléculaire mais aussi des axes locaux d'anisotropie (voir chapitre 4). En d'autres termes, construire une molécule "géante" n'est pas du tout la garantie de construire un système ayant une barrière d'énergie élevée.

Récemment une nouvelle vague de molécules magnétiques est apparue avec pour objectif principal le contrôle de la nucléarité la plus élevée possible tout en gardant une anisotropie uniaxiale importante. C'est le cas notamment du composé Mn_{30} (valence mixte $3 Mn^{2+} + 26 Mn^{3+} + 1 Mn^{4+}$) qui a un spin de l'état fondamental $S = 5$, une forte anisotropie uniaxiale ($D = -0.72K$) et qui donne lieu à une barrière d'énergie de l'ordre de 15K [302]. Dans le même ordre d'idée on trouve le composé Mn_{25} (valence mixte $6 Mn^{2+} + 18 Mn^{3+} + 1 Mn^{4+}$) qui a un spin de l'état fondamental $S = 51/2$ très élevé mais une barrière d'énergie de seulement 20K[248].

En 2006, le record de l'état fondamental le plus élevé a été atteint par A.M. Ako et A. Powell [6] : Le composé Mn_{19} comprenant 7 Mn^{2+} et 12 Mn^{3+} possède un état fondamental $S = 83/2$ (cf Figure 2.8) mais une anisotropie bien trop faible . Récemment le record de barrière d'énergie a été atteint par C.J. Milios et al [236, 237] sur un composé de type Mn_6 comprenant 6 Mn^{3+} (cf Figure 2.9). Le spin de l'état fondamental est $S = 12$ et il y a une forte anisotropie uniaxiale ($D = -0.62K$), ce qui donne lieu à une barrière d'énergie de l'ordre de 86K, surpassant ainsi Mn_{12} -acétate. C'est grâce à une distorsion structurale, imposée par un ligand choisi à cet effet, que ce résultat a pu être obtenu. L'une des plus grandes molécules magnétiques a été obtenue dans le groupe de G. Christou par Tassiopoulos et al [311, 104]. Il s'agit d'un tore quasi-parfait de 84 Mn^{3+} (état fonda-

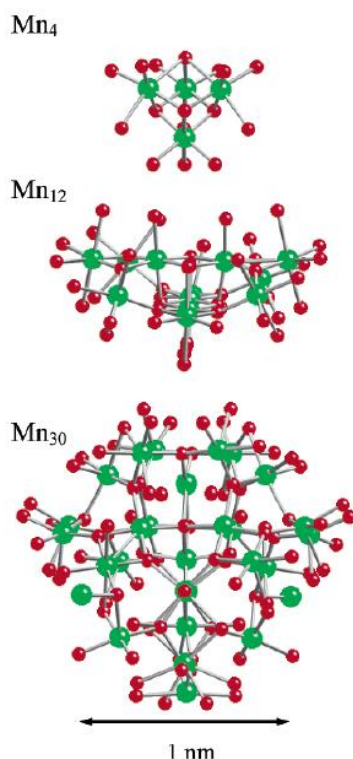


FIGURE 2.7 – Comparaison entre les structures cubanes (Mn_4), Mn_{12} -acétate et Mn_{30} . Seuls les ions Mn (vert) et O (rouge) sont représentés. D’après [302].

mental $S = 7$), de composition $[Mn_{84}O_{72}(O_2CMe)_{78}(OMe)_{24}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}(OH)_6]$, et composé d’une alternance d’unités $[Mn_3O_4]$ et $[Mn_4]$ (cf Figure 2.10). Le diamètre est de l’ordre de 4.3nm et d’épaisseur 1.2nm. Les tores Mn_{84} sont organisés en feuillets, un peu comme le graphite.

2.2.3 Le Choix des Armes : les méthodes de synthèse

L’ingéniosité et la persévérance des chimistes est une des raisons majeures pour laquelle les aimants moléculaires ont connu un tel essor au cours de ces 10-15 dernières années. C’est dans les laboratoires que se matérialisa la possibilité de varier, quasiment à l’infini, l’agencement et les liaisons entre les métaux dans les agrégats moléculaires magnétiques [245, 36, 104, 228, 44]. Les méthodes de synthèse des agrégats à base de métaux de transitions sont en général basées sur un subtil mélange entre stratégie rationnelle et ce que certains - anglophones - appellent "serendipity" (fortuité) ce qu’on pourrait traduire en "*laissons agir et voyons voir ce que cela donne...*". Cette approche a donné lieu à de nombreuses nouvelles structures. Une de ces stratégies de synthèse consiste à fournir des degrés de liberté de coordination mais aussi des éléments limitateurs qui vont "borner" les possibilités de réaction dans des limites raisonnables et souhaitées. Le choix du ligand (et ses liaisons possibles avec les métaux), du sel métallique, du pH, de la température ([247]) et du solvant, des conditions d’oxydo-réduction ; tout cela va contribuer au résultat final (cf pour cela les travaux de C. Boskovic et al [53, 54, 55, 56] ou encore ceux de E.K. Brechin et al [61, 62, 63, 64]). L’effort de synthèse s’oriente vers l’utilisation de structures modestes (de faible nucléarité) qui sont ensuite assemblées ("self-assembly") dans le processus de réaction chimique afin de former des structures en agrégats plus importants ou des structures à dimensionnalité réduite. Cette stratégie de construction

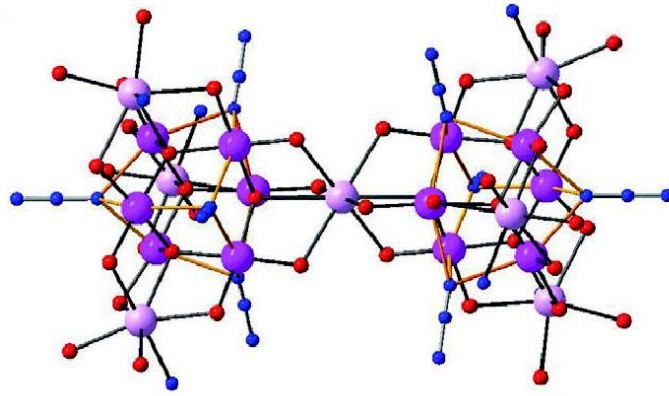


FIGURE 2.8 – Structure moléculaire de Mn_{19} comprenant 7 Mn^{2+} (rose clair) et 12 Mn^{3+} (rose foncé) [6].

par "briques élémentaires" est une des plus prometteuses, de part la variété des matériaux de départ et de part les nombreuses possibilités de coordination.

La recherche, intense et aux succès inégaux, de la barrière d'énergie Δ la plus grande possible semble faire émerger un concept de "conservation" par lequel l'optimisation d'un des ingrédients permettant d'augmenter Δ se traduit par la dégradation des autres ingrédients (cf sec-4.2.2 pour plus de détails). Par exemple, le composé $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ a une anisotropie uniaxiale de l'ordre de $D = -6.48\text{K}$ soit plus de dix fois celle de Mn_{12} -acétate mais, évidemment, un spin S beaucoup moins élevé. Les nouvelles molécules de type Mn_6 réalisées par Milios et al [236, 237] montrent qu'une molécule peut passer d'un état $S = 4$ avec $D = -2.0\text{K}$ (soit une barrière $\Delta \approx 31\text{K}$) à un état $S = 12$ mais avec $D = -0.62\text{K}$ soit $\Delta \approx 89\text{K}$ par simple inclinaison de l'axe d'un des octaèdres MnO_6 de la structure. La combinaison optimum aurait permis d'envisager une barrière d'énergie de l'ordre 290K , mais la réalité expérimentale est différente...

Ces explorations nouvelles se sont naturellement traduites par la volonté d'insérer d'autres types d'ions magnétiques, notamment la série de $4f$ qui présente un potentiel important pour obtenir des matériaux fortement anisotropes. Le développement de nouveaux aimants moléculaires mixtes $3d/4f$, à base de métaux $3d$ et lanthanides $4f$, de la forme M_2L_2 où $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$, $\text{L} = \text{Ln}, \text{Y}, \text{Yb}$ a été reporté par Murusegu et al [249], même si le couplage spin-orbite important des $4f$ rend les choses plus difficiles à interpréter.

2.3 Nanomagnétisme : des applications aux fonctions biologiques ?

Le nanomagnétisme fait référence en général aux phénomènes magnétiques dans des matériaux pour lesquels les dimensions physiques sont du même ordre de grandeur que les longueurs caractéristiques des couplages d'échange magnétiques, c'est-à-dire de quelques dizaines ou centaines d'atomes magnétiques au plus.

La réduction de la taille des particules magnétiques présentant une anisotropie magnéto-cristalline entraîne la formation d'un monodomaine sur tout le volume des particules ; la formation de domaines magnétiques n'est plus énergétiquement favorable. Dans le cas uniaxial (selon la direction \vec{z}), d'anisotropie K , une particule de volume V présentera une barrière d'énergie $\Delta = KV$ entre les deux configurations stables du système ($\vec{M} = \pm M\vec{z}$). Si la barrière d'énergie est comparable à l'énergie thermique $k_B T$, la particule perd toute

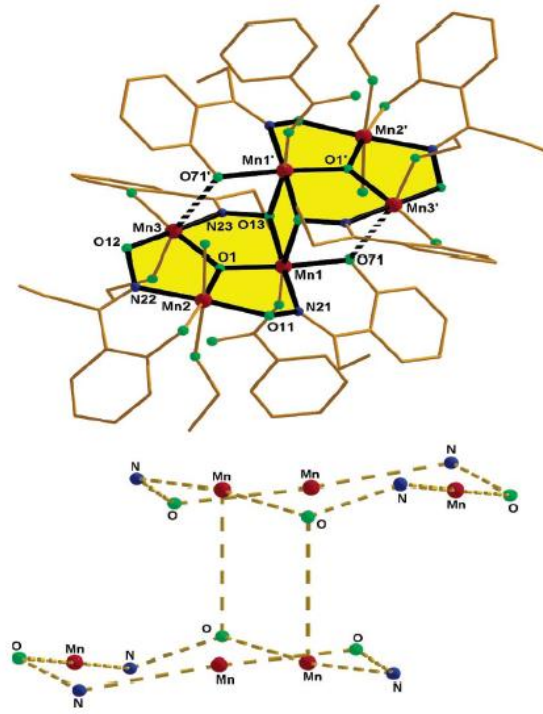


FIGURE 2.9 – Structure moléculaire de $[\text{Mn}_6^{3+}\text{O}_2(\text{Et} - \text{sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ avec, notamment, la distorsion de l’axe $\text{Mn} - \text{N} - \text{O} - \text{Mn}$ à l’origine de la barrière d’énergie élevée [236, 237].

aimantation et entre dans le régime dit ”superparamagnétique”, découvert par L. Néel en 1949 [252] puis baptisé ainsi par C.P. Bean en 1955 [39]. La relaxation de l’aimantation, $M(t) \approx M(0) \cdot \exp(-t/\tau)$ obéit à la loi d’Arrhenius, $\tau = \tau_0 \exp(\Delta/k_B T)$, et on définit une température de blocage T_B , correspondant à la température pour laquelle le temps de relaxation est égal au temps caractéristique de l’expérience. Si on arrive à bloquer l’aimantation dans l’un ou l’autre des puits de potentiel de la barrière, on obtient un objet capable de stocker une unité élémentaire d’information. Le superparamagnétisme est alors évidemment un obstacle qu’il faut surmonter. La solution réside donc dans l’optimisation soit de la taille des particules (V), aux dépens de la densité, soit en augmentant l’anisotropie V du système. Les tailles caractéristiques nécessaires à l’observation du superparamagnétisme sont de l’ordre de 2 à 50 nm selon le type de matériaux ⁵.

Dans le cas des agrégats moléculaires, la barrière d’énergie est donnée approximativement ⁶ par le produit de l’anisotropie uniaxiale D par le carré du spin total de la molécule S^2 . Mais là encore, c’est la maximisation du produit DS^2 qui pilotera l’intérêt technologique de ces systèmes. La notion ”d’aimants à une molécule” ou ”single-molecule magnets” (SMM) a donc été proposée pour décrire les assemblées macroscopiques d’agrégats magnétiques moléculaires présentant un état super-paramagnétique. Pour un tel objet on peut alors contrôler (bloquer) parfaitement son état d’aimantation sans dégradation ou perte d’information. C’est le schéma général de l’électronique de spin (contrôle externe de l’aimantation et stockage de l’information) dans lequel on cherche à créer une quantité

5. La molécule Ferritin qui comprend un coeur ferritique et une enveloppe protéinique (apoferritin) est un exemple de particule de taille importante (4000 atomes de Fe) pour laquelle ce phénomène a pu être étudié [312, 157, 158].

6. Ceci n’est que partiellement vrai car la barrière d’énergie maximale autorisée dépend principalement des spins individuels S_i présents dans la molécule et de l’anisotropie individuelle D_i . Voir section-4.1 pour plus de détails.

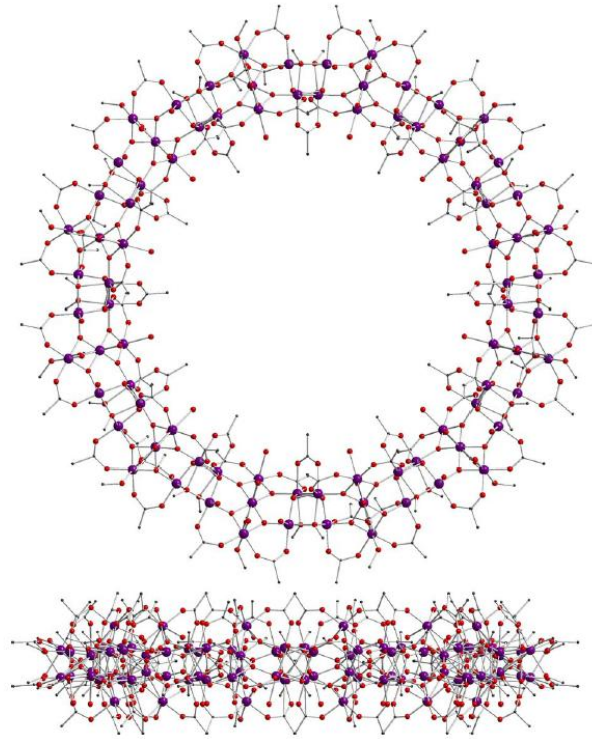


FIGURE 2.10 – Structure du composé torique Mn_{84} . Vue de dessus et de côté. [311, 104].

élémentaire ("bit") d'information aussi petite que possible.

Les nanobits ou Q-bits

Ces "nanobits" ou bits quantiques magnétiques [213, 184, 313, 211] sont l'étape ultime de la miniaturisation. S'il y a deux états magnétiques possibles ("up" et "down") séparés par une barrière d'énergie générée par l'anisotropie magnéto-cristalline, on peut bloquer l'aimantation à basse température dans l'un ou l'autre des états et le passage de l'un à l'autre se fait alors par activation thermique ou par effet tunnel à travers la barrière [305, 23, 295, 36]. Le comportement d'un seul de ces agrégats moléculaires magnétique [191] peut donc être étudié indépendamment des molécules voisines car les interactions dipolaires à longue portée sont rendues très faibles par les molécules assurant la cohésion chimique du cristal moléculaire. Des propositions réalistes utilisant des trimères de spin pouvant servir de vannes quantiques ont été récemment avancées par S. Carretta et al [81]. L'encodage de q-bits dans ces trimères permet une manipulation simple d'information quantique [213]. Cependant, le rôle joué par l'environnement cristallin dans la stabilité et la dynamique de ces systèmes est critique car les phénomènes de décohérence quantique liés aux interactions avec le monde extérieur, i.e. dans ce cas précis la perte d'information portée par la molécule, sont un obstacle majeur au développement de l'électronique de spin [267]. Le scénario "moléculaire" est donc assez radicalement différent des métaux et oxydes magnétiques formant les couches minces ou même des nano-objets de plusieurs milliers d'atomes.

La fonctionnalisation des SMM

Pour "fonctionnaliser" ces matériaux il est nécessaire de pouvoir les manipuler aisément et le contrôle de l'organisation en couches minces sur un substrat de tels matériaux est

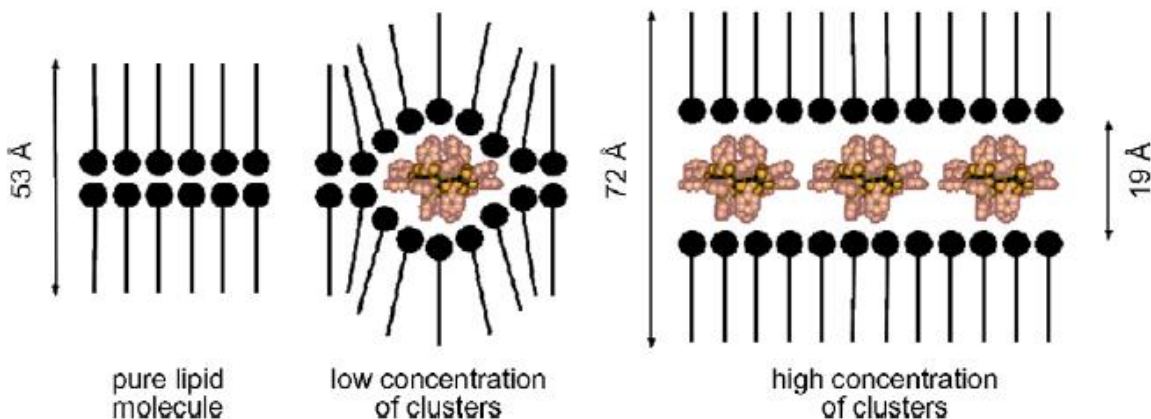


FIGURE 2.11 – Structure des films de Langmuir-Blodgett composés de molécules de Mn_{12} et d'acide béhénique [116].

une étape indispensable. Les agrégats doivent être organisés en réseaux (auto)-organisés, notamment grâce aux affinités chimiques, ou même biologiques, des molécules greffées avec leur substrat [198, 85, 284]. A cette fin, la technique de Langmuir-Blodgett permet, à partir d'un film de molécules amphiphiles insolubles à la surface de l'eau, de former sur un substrat solide un film constitué de quelques couches d'épaisseur moléculaire [108, 116]. Un film bidimensionnel peut ainsi être obtenu (Figure 2.11). L'avantage de cette méthode de dépôt est de permettre un contrôle de l'organisation du film à l'échelle moléculaire. L'effet de réduction de la dimension réelle du matériau (quelques nanomètres d'épaisseur au maximum) peut avoir une influence critique sur les propriétés magnétiques [286]. La technique des films de Langmuir, associée aux propriétés magnétiques des aimants moléculaires, ouvre donc la voie au développement de couches minces composées d'éléments moléculaires magnétiques dont les interactions peuvent être modulées en jouant sur la concentration d'agrégats (rapport agrégats moléculaires/matrice organique lors de la formation du film). D'autres tentatives récentes, comme l'utilisation de substrats d'Or [114, 137], de Silice SiO_2 [222], de Silicium [138], de films de polymères [284], de techniques LASER [229] sont prometteuses sinon abouties. On peut aussi citer le développement de matériaux multifonctionnels, mêlant magnétisme et conduction électrique dans des structures donneur/accepteur composées de couches organiques et organo-métalliques [117, 118, 119].

En plus d'être des objets modèles pour étudier les nano-objets de manière contrôlée, les agrégats moléculaires pourraient donc ouvrir la voie vers des applications industrielles comme le stockage de très haute densité et les ordinateurs à logique quantique [295, 213]. Les avantages associés aux molécules magnétiques pour ce qui est de l'enregistrement magnétique sont liés non seulement à la possibilité de synthèse de monocristaux mais aussi à la fonctionalisation sur une surface manipulable,

Comprendre certains aspects biologiques

Les assemblées moléculaires magnétiques, notamment ferriques, ont aussi été l'objet de nombreuses études en relation avec certaines molécules biologiques riches en fer et capables

de transporter l'oxygène. En effet, dans certains systèmes biologiques, les ponts de type oxo-, hydroxo- ou carboxylato- jouent un rôle important dans les sites actifs de protéines ferriques [151, 73, 266]. La plus étudiée a été la ferritine, une protéine responsable du stockage du fer dans les organismes vivants. Cette molécule a un coeur oxy-hydroxyde ferreux contenant jusqu'à 4500 atomes de Fer. Ce coeur est formé à l'intérieur de la protéine sous l'effet de l'oxydation et de l'hydrolyse du Fe^{2+} . Avec l'objectif de pouvoir reproduire et de mieux comprendre le comportement de ce type de protéines, notamment la formation du coeur métallique, un grand nombre de complexes ferriques, polynucléaires, ont été synthétisés. On peut citer le cas des agrégats ferriques Fe_2 ($S=0$) et Fe_3 ($S=1/2$) [55].

Un autre aspect de ces recherches concerne certains agrégats moléculaires à base de Mn^{3+} , en raison de leur proximité structurale et leur potentiel de "modèle" pour les protéines et enzymes [355]. Par exemple, un tétramère manganèse est responsable de l'oxydation de l'eau en O_2 dans le photosystème de plantes et de cyanobactéries [103, 357].

Le photomagnétisme et les composés de "spin crossover"

Les matériaux dits à "spin crossover" ou à "transition de spin" [192, 167, 212], i.e. la faculté de changer de l'état haut-spin (magnétique) à l'état bas-spin (non magnétique) permet d'envisager des matériaux magnétiques opérationnels avec deux états et donc une bistabilité, i.e. manipulable par activation thermique ou optique⁷. Ceci est vrai notamment à partir des composés de la famille des "bleus de prusse"⁸, composés de métaux de transitions (Fe, Cr, V, Ni, etc.) coordonnés par des ponts cyanides (C-N), présentant des températures d'ordre ferromagnétique ou ferrimagnétique élevées ($T_C \approx 300 - 400\text{K}$) [221, 136, 131, 328]. Cette famille de composés est également intéressante du point de vue de la photoinduction de transferts d'électrons [179] conduisant à l'effet dit de LIESST ("Light-Induced Excited Spin State Trapping") par lequel on peut faire évoluer le système vers un état haut-spin métastable par illumination de lumière de la bonne longueur d'onde [125, 175].

7. Pour un métal de configuration électronique $3d^n$ ($n=4-7$) dans un environnement octaédral, l'état fondamental peut être soit haut spin (HS) soit bas spin (LS) en fonction de la différence d'énergie Δ des orbitales e_g et t_{2g} et de l'énergie de couplage moyenne E_C . Si ces énergies sont comparables (disons, $|\Delta - E_C| \approx k_B T$), une perturbation extérieure (température ou lumière par exemple) peut suffire à induire une transition de spin entre LS et HS. Ex) Fe^{2+} : HS ($S=2$), LS ($S=0$).

8. Le bleu de Prusse, $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, est la création d'un fabricant de couleur berlinois du XVIIIe siècle. Sa couleur bleue provient de la bande d'absorption lorsqu'un électron est transféré d'un site Fe^{2+} à un site Fe^{3+} .

Chapitre 3

Diffusion inélastique des neutrons

3.1 Pour quoi faire ?

La diffusion des neutrons est un outil unique d'analyse de la matière permettant de déterminer la position des atomes, même les plus légers comme l'hydrogène, et leurs mouvements [304]. Pour reprendre Clifford G. Shull et Bertram N. Brockhouse, Prix Nobel de Physique 1994 pour leurs travaux sur la diffraction et la spectroscopie par diffusion des neutrons, les neutrons **"nous disent où sont les atomes et ce que les atomes font"**. La relative simplicité de l'interaction neutron-matière et la capacité de la diffusion des neutrons à donner des réponses claires et sans (trop) d'ambiguïté sur les structures (transitions de phase, y compris magnétiques) ou les excitations (phonons, diffusion, ondes de spins, solitons, excitations d'échange ou de champ cristallin, etc.) a permis le développement de liens très forts entre théorie et expériences de neutrons¹. La faculté des neutrons de mesurer directement, sur une large gamme d'énergie et de vecteur d'ondes Q , la susceptibilité dynamique $\chi(Q, \omega)$ donne aux théoriciens la possibilité de confronter directement leurs idées avec les résultats obtenus.

Deux sortes d'expériences intéressent en particulier le magnétisme moléculaire :

- 1) La diffraction des neutrons polarisés permettant de cartographier la distribution de densité d'aimantation d'une molécule magnétique ou entre deux molécules, via les liaisons hydrogènes par exemple [159].
- 2) La diffusion inélastique magnétique qui permet de visualiser directement la distribution de niveaux d'énergie (états de spin) induits par l'anisotropie magnéto-cristalline ou les couplages d'échange (dans le cas des agrégats) [142]. Alors que la RMN ou la RPE sont limitées en vecteur d'onde de transfert (Q) et en énergie (ω), les neutrons couvrent une très large gamme de l'espace (Q, ω). La diffusion des neutrons est capable d'obtenir des informations de l'échelle atomique jusqu'à l'échelle du micromètre (cela en utilisant la diffusion des neutrons aux petits angles) tandis que la gamme d'énergie accessible s'étend typiquement de 0.01 meV jusqu'à 1eV².

3.1.1 Les techniques de choix de la diffusion des neutrons

Il y a deux manières de produire des neutrons en grande quantité. La première est d'utiliser un réacteur nucléaire optimisé pour la production de neutrons (^{235}U produit en moyenne 2.5 neutrons par fission) et non de chaleur; la deuxième est de tirer profit du phénomène de spallation, expulsion de certains neutrons du noyau, apparaissant lorsque des protons très énergétiques entrent en collision avec une cible faite de métal lourd (U, W, Hg). Contrairement aux réacteurs qui sont des sources continues, les sources à spallation sont dites " pulsées " avec une fréquence de quelques dizaines de Hz . La plupart des pays de bon niveau scientifique possède une ou plusieurs sources. En France, la source nationale est le laboratoire Léon Brillouin (LLB-Orphée, CEA Saclay) tandis que Grenoble accueille l'Institut Laue-Langevin (ILL), un laboratoire européen, le plus important réacteur de neutrons au monde.

Après la production initiale, les neutrons sont ralentis par des " modérateurs " (eau légère ou lourde, méthane liquéfié, graphite)³ et canalisés par des guides de neutrons vers

1. Unique en son genre, le neutron permet d'accéder à la fois aux structures (par phénomène de diffraction) et à la dynamique magnétique (via la spectroscopie).

2. $1 \text{ meV} = 8 \text{ cm}^{-1} = 11.6\text{K} = 0.24\text{THz}$.

3. Les neutrons produits dans le coeur ont une énergie de l'ordre de 2 MeV tandis que les expériences de diffusion utilisent des neutrons d'énergie comprise entre 0.1 et 100 meV. Cette perte d'énergie colossale

les spectromètres installés autour du coeur. Chaque spectromètre est spécifique et est dédié à un type d'étude particulier (haute résolution, haut flux, angle solide important des détecteurs, etc.). L'énergie incidente des neutrons E_i , de façon équivalente sa longueur d'onde de de Broglie $\lambda_i = h/mv = \hbar/\sqrt{2mE_i}$ (4) peut être variée selon les objectifs du spectromètre en utilisant des monochromateurs (réflexion de Bragg). On utilise alors le caractère ondulatoire des neutrons. Une autre manière de sélectionner l'énergie est l'utilisation de "hâcheurs" ou sélectionneurs de vitesse. Ces dispositifs sont capables de ne faire passer que les neutrons ayant la vitesse désirée ($E_i = \frac{1}{2}mv_i^2 = (\hbar\mathbf{k})^2/2m = 1 \text{ meV}$ correspond à une vitesse $V_i = 437 \text{ m/s}$) en utilisant le "temps de vol" des neutrons (caractère "corpusculaire" des neutrons).

La diffusion de l'échantillon a deux origines : la diffusion nucléaire avec les noyaux de l'échantillon et la diffusion magnétique due à l'interaction entre le spin-1/2 du neutron et l'induction magnétique créée par l'échantillon⁵. Après la diffusion par l'échantillon, les neutrons diffusés sont collectés par un ou plusieurs détecteurs placés autour de l'échantillon⁶. La position d'un neutron détecté détermine son changement de direction et donc son vecteur d'onde transféré $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ où \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f sont respectivement les vecteurs d'ondes initiaux et finaux du neutron. Les variations d'énergie sont mesurées soit à partir d'analyseur (cas des trois-axes) où on sélectionne l'énergie finale des neutrons (connaissant l'énergie incidente on en déduit le transfert d'énergie) soit à partir de techniques de temps-de-vol où on mesure le temps mis par les neutrons à parcourir la distance entre son point de départ (le monochromateur-hâcheur ou "chopper"), l'échantillon et les détecteurs. Le temps perdu ou gagné lors de la diffusion permet de déterminer l'énergie cédée ou gagnée par l'échantillon.

Les avantages des neutrons sont de plusieurs ordres :

(i) La neutralité électrique rend les neutrons pénétrants, insensibles au nuage électronique (pas de barrière coulombienne). Des mesures en profondeur sur les matériaux massifs sont donc possibles malgré les phénomènes d'absorption⁷.

(ii) En raison de sa masse, la longueur d'ondes de neutrons ayant une énergie comprise entre 1 et 10 meV est comparable aux distances inter-atomiques dans l'état solide permettant la diffraction de Bragg.

(iii) L'énergie des neutrons est comparable aux énergies des vibrations de réseaux, aux mouvements moléculaires et aux excitations magnétiques.

(iv) Pour finir, les neutrons sont très sensibles aux isotopes nucléaires mais pas de façon systématique comme les rayons-X pour lesquels la section efficace de diffusion croît

s'opère dans des modérateurs par collision. La perte d'énergie sera d'autant plus importante que les noyaux du modérateur seront légers. Un modérateur à hydrogène liquide produira des neutrons "froids" de l'ordre du meV d'énergie alors qu'un modérateur à eau liquide produira des neutrons "thermiques" de l'ordre de 25meV.

4. Le facteur de conversion le plus utile est : $E = 81.8/\lambda^2$ où E s'exprime en meV et λ en Å et $81.8 = \hbar^2/2m$.

5. Le moment magnétique du neutron, $\mu_n = 1.91\mu_{Bn} = 9.66310^{-27} \text{ J.T}^{-1}$ (μ_{Bn} est le magnéton de Bohr du neutron) est trois ordres de grandeur plus petit que celui de l'électron.

6. L'absence de charge électrique du neutron rend sa détection plus difficile. Les détecteurs utilisent des réactions nucléaires produisant soit des charges électriques (chambre d'ionisation contenant un gaz type BF₃ ou ³He) soit des photons (scintillateurs) qui, eux, sont détectés facilement.

7. L'absorption dépend de l'énergie (donc de λ_i) et peut être très forte au voisinage des énergies correspondant aux excitations de l'ensemble noyau+neutron. L'absorption diminue fortement lorsqu'on s'éloigne de ces résonances. Pour la majorité des noyaux, ces énergies sont bien plus grandes que celle des neutrons thermiques (i.e. $\leq 100 \text{ meV}$).

quasi-régulièrement avec la masse atomique. Utilisant cette propriété remarquable des neutrons, la technique dite de " variation de contraste " entre différents isotopes (par exemple Hydrogène et Deutérium) se révèle très utile dans l'étude des matériaux hydrogénés (macromolécules, polymères, colloïdes, systèmes biologiques). En faisant varier la proportion H/D on peut remonter à la contribution intrinsèque de chacun des constituants de ces systèmes complexes.

Dans le cas de la diffusion magnétique, on considère l'interaction entre le spin-1/2 du neutron et l'induction électromagnétique (termes $L + S$) générée dans l'échantillon. Les diffusions nucléaires et magnétiques sont comparables en intensité.

La seule vraie limitation des neutrons est l'intensité du faisceau. Les neutrons sont difficiles à obtenir et difficiles à focaliser. Le flux moyen sur l'échantillon est en général de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celui des rayons-X d'une source de rayonnement synchrotron. Dans le cas plus spécifique des aimants moléculaires, la grande quantité d'hydrogène généralement présente dans les échantillons (groupes organiques, molécules de cristallisation, solvants) rend plus difficile l'observation du signal magnétique. En effet, l'hydrogène a une très forte diffusion incohérente contribuant à un haut niveau de bruit de fond et à une dégradation de la résolution. A chaque fois qu'elle est possible, une deutériation est donc souhaitable.

3.1.2 Applications aux aimants moléculaires

De façon générale, depuis les systèmes magnétiques de basse dimensionnalité (chaînes de spin [148, 274, 172], échelles de spin [132], liquides de spin [279, 84], etc.) et les systèmes magnétiques frustrés [209, 111] jusqu'aux agrégats magnétiques aux formes très variées [238, 68, 36, 217, 79, 341, 44], la diffusion des neutrons joue un rôle crucial dans la compréhension des phénomènes physiques fondamentaux observés sur ces systèmes.

Le domaine du magnétisme moléculaire a grandement profité des études par diffusion des neutrons. Un travail pionnier a été réalisé dans les années 70 par H.U. Güdel et A. Furrer [164, 143] sur le complexe "acid-rhodo" $((\text{ND}_3)_5.\text{CrODCr}(\text{ND}_3)_5\text{Cl}) \cdot \text{D}_2\text{O}$ - avec la détermination du couplage d'échange intra-agrégat - puis sur de nombreux autres systèmes. Par exemple, les paramètres d'anisotropie du champ cristallin dans Mn_{12} -acétate [42], Fe_8 [78, 10] et dans un très grand nombre d'autres SMM [299, 14, 94, 43, 109] ont été déterminés avec une très grande précision par des mesures de diffusion des neutrons. La diffusion des neutrons est une technique de champ magnétique nul et ne requiert aucune hypothèse sur le facteur de Landé g . Il s'agit donc d'une technique parfaitement complémentaire de la RPE [155], notamment la RPE en champ fort [30, 182, 134], de la résonance magnétique de domaines en fréquence (FDMRS) [336, 243], l'équivalent de la RPE mais en champ nul, et de la magnétométrie [295].

La diffusion des neutrons est également parfaitement adaptée pour déterminer les interactions d'échange à l'intérieur des agrégats⁸, en particulier quand des effets de frustration géométrique sont à l'oeuvre, conduisant à des états fondamentaux non-conventionnels [36] (voir chapitre 6). Dans ce cas, la diffusion des neutrons est très supérieure aux mesures de susceptibilité pour déterminer les couplages d'échange, la susceptibilité n'étant sensible qu'à la somme pondérée des couplages d'échange [93].

8. Récemment l'utilisation de spectroscopie optique haute-résolution a permis de déterminer avec beaucoup de précisions les couplages d'échange d'un certain nombre d'agrégats [226], notamment des composés à base de Cr [277].

Les progrès récents dans l'instrumentation neutronique (meilleur flux, meilleure résolution en énergie, meilleur environnement échantillon notamment avec inserts pour champ magnétique intense ou encore cellules de haute pression) autorise maintenant l'utilisation d'échantillons moins volumineux et des expériences plus ambitieuses. Les mesure de diffusion des neutrons sous pression hydrostatique de Mn_{12} et Mn_4 [299, 300] a permis d'entrevoir les mécanismes conduisant à une très forte anisotropie axiale négative (voir chapitre 7). Grâce aux spectromètres à très haute résolution [42] il est possible de déterminer avec une très grande précision les termes d'anisotropie d'ordre supérieur dans Mn_{12} -acétate qui sont responsables de l'effet tunnel macroscopique en accord avec les hypothèses formulées par Cornia et al [112] (voir chapitre 7).

L'application d'un champ magnétique extérieur est une autre façon de sonder la nature des états de spin. La nature de l'état fondamental $S = 1/2$ du polyoxovanadate V_{15} [98, 25], son gap d'énergie et ses fonctions d'ondes ont pu être dérivées à partir de la diffusion des neutrons en prenant avantage de la dépendance de la position en énergie et de l'intensité des transitions observées en fonction du champ magnétique appliqué (cf section 6.2). Dans leur expérience sur Mn_{12} -acétate, Waldmann et al [344] ont utilisé le champ magnétique pour contrôler la population des états de spins (états M_S) de l'état fondamental $S = 10$ et pour suivre directement les effets tunnel à travers la barrière d'anisotropie. La détermination des couplages d'échange dans Mn_{12} -acétate (cf chapitre 7) est un autre exemple éclairant des capacités de la diffusion des neutrons. Ce résultat n'aurait pas pu être obtenu à partir des mesures standard de magnétométrie en raison de l'amplitude des couplages d'échange (le régime de Curie-Weiss ne peut pas être observé avant que l'échantillon ne se décompose) et de la compétition d'au moins 4 interactions d'échange, ferromagnétique et antiferromagnétique, entre les différents Mn de l'agrégat Mn_{12} . Une combinaison de mesures à basse (0-2 meV) et haute énergie (2-50 meV) confrontée à des simulations numériques ont permis d'obtenir une solution unique de couplages d'échange, satisfaisant à la fois les données de diffusion des neutrons, de susceptibilité et un état fondamental $S = 10$.

Des mesure de diffusion des neutrons sur le composé Cr_8 (anneau de spin) et ses variantes avec substitution d'un Cr pour un autre métal Cr_7M avec $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$ [69] ont permis non seulement de mesurer l'énergie et l'intensité de plusieurs transitions liées aux excitations magnétiques mais aussi de déterminer les fonctions d'ondes de spins.

Jusqu'à maintenant, seul un très petit nombre d'expériences ont été faites sur des monocristaux moléculaires. La principale raison est la nécessité d'utiliser de gros cristaux (typiquement $m = 1\text{g}$) pour obtenir une statistique raisonnable. En de très rares occasions, il a été possible de faire croître de gros cristaux moléculaires et de faire des expériences de neutrons [314, 220, 306] comme $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{D}_2\text{O}$ ($S=1/2$, chaîne alternée [356]). La diffusion des neutrons est alors à son maximum d'efficacité car il est possible de sonder n'importe quel point (en principe) de l'espace (Q, ω) . Une cartographie complète des phonons et des excitations magnétiques (type onde de spin dans les systèmes ordonnés) peut ainsi être obtenue. La possibilité d'étudier des cristaux moléculaires de grande taille avec les neutrons est donc d'un très grand intérêt. Les avancées en instrumentation ont déjà permis d'augmenter significativement les rapports flux/résolution et de moins en moins de volume est nécessaire pour extraire une information en quelques jours, le temps caractéristique d'une expérience de diffusion des neutrons [257]. Les sources de neutron de la prochaine génération, lorsqu'elle atteindront leur vitesse de croisière, seront à même de faire la jonction entre les besoins du neutronicien et la capacité de synthèse des chimistes. La diffusion inélastique des neutrons sur de petits monocristaux deviendra alors possible.

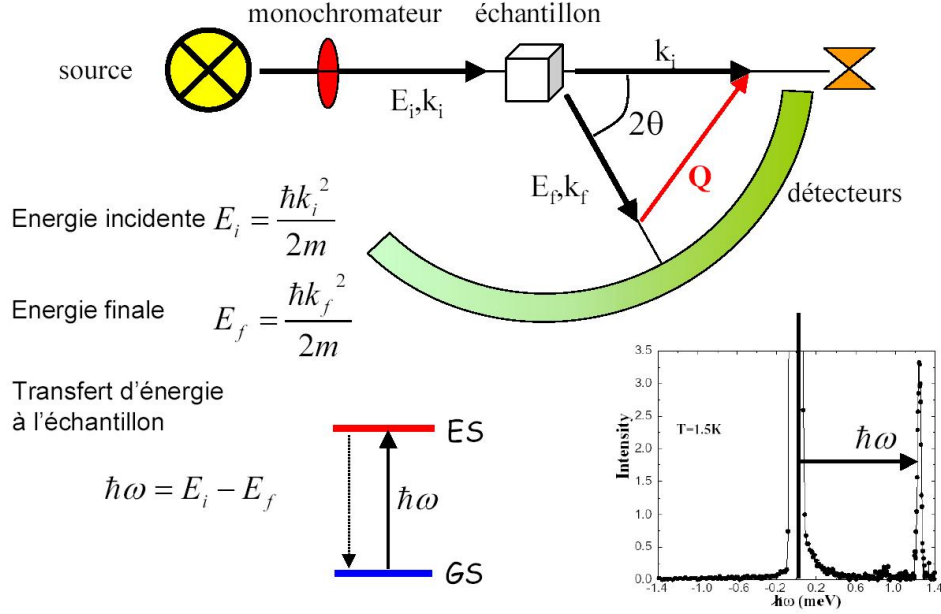


FIGURE 3.1 – Représentation schématique d'un spectromètre à temps-de-vol de géométrie "directe". Un faisceau blanc de neutrons (polychromatique) sort du réacteur. Un monochromateur sélectionne l'énergie incidente désirée E_i . le vecteur d'onde \mathbf{k}_i est complètement déterminé par la géométrie. Après diffusion par l'échantillon, les neutrons sont détectés par une série de détecteurs fonctionnant en temps résolu. Le temps d'arrivée des neutrons diffusés est mesuré, d'où l'on déduit l'énergie finale E_f des neutrons, et donc le transfert d'énergie au système mesuré. Le vecteur d'onde final \mathbf{k}_f est déduit de l'angle de diffusion 2θ .

3.2 La section efficace diffusion inélastique

Durant le processus de diffusion, les neutrons d'énergie E_i et de moment \mathbf{k}_i sont diffusés par l'échantillon. Après cette diffusion, les détecteurs enregistrent l'énergie E_f et le moment \mathbf{k}_f des neutrons diffusés. Les règles de conservation de l'énergie et du moment s'appliquent. L'énergie transférée au système est :

$$\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar}{2m}(\mathbf{k}_i^2 - \mathbf{k}_f^2), \quad (3.1)$$

et le vecteur d'ondes de transfert (ou de diffusion...) est $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ avec $k_i = 2\pi/\lambda_i$ et $k_f = 2\pi/\lambda_f$ les moments initiaux et finaux des neutrons.

3.2.1 Potentiels d'interaction nucléaire et magnétique

Les forces nucléaires entre le neutron et le noyau agissent sur des distances très courtes (de la taille du noyau : $< 10^{-4} \text{ \AA}$). Dans le cas des neutrons, la longueur d'ondes des neutrons est beaucoup plus grande que la portée de l'interaction et le potentiel d'interaction $V_{j,m}(\mathbf{r})$ entre un neutron (\mathbf{r}) de masse m et un noyau (\mathbf{R}_j) peut alors être assez bien représenté par une fonction- δ ou pseudo-potentiel de Fermi

$$V_{j,n}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar}{m} b_j^\pm \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (3.2)$$

où b_j^\pm est la longueur de diffusion du noyau d'indice j et ayant un état de spin $\pm 1/2$. Les longueurs de diffusion dépendent de manière hautement non systématique du type de noyau (isotopes, spin nucléaire) présents dans l'échantillon. Dans le cas, d'un mélange d'isotopes, et en faisant l'hypothèse raisonnable qu'il n'y a pas de relation entre la position dans l'échantillon et la nature de l'isotope, la longueur de diffusion observée sera la moyenne pondérée par les abondances isotopiques des différentes longueurs de diffusion. Le deuxième terme qui vient se greffer au potentiel nucléaire est le potentiel magnétique.

$$V_{j,m}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar}{m} b_{j,m} F_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) , \quad (3.3)$$

où $b_{j,m}$ est la longueur de diffusion magnétique et F_j est le facteur de forme magnétique qui entre en ligne de compte car l'interaction électromagnétique s'étend sur un volume de taille comparable, voire très supérieur, à la longueur d'ondes des neutrons. F_j n'est en fait rien d'autre que la transformée de Fourier de la densité de spin $s_j(\mathbf{r})$ des électrons non-appariés.

3.2.2 Section efficace de diffusion : les différents termes

De façon très générale, on peut décomposer la section efficace de diffusion en deux grands termes, la diffusion magnétique et la diffusion nucléaire [218] :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = S_{mag}(\mathbf{Q}, \omega) + S_{nucl}(\mathbf{Q}, \omega) . \quad (3.4)$$

La diffusion nucléaire elle-même étant décomposée en deux termes, diffusion cohérente $S_C(\mathbf{Q}, \omega)$ (qui traduit l'interaction entre paires d'atomes, ou corrélations de paires) et diffusion incohérente $S_{IC}(\mathbf{Q}, \omega)$ (qui traduit l'interaction de chaque atome avec lui-même, ou autocorrélation). La diffusion nucléaire provient de la diffusion isotrope des neutrons incidents par les différents noyaux présents dans l'échantillon.

La diffusion nucléaire pour un système de N molécules ou atomes s'exprime alors en fonction des longueurs atomiques de diffusion :

$$I_{nucl}(\mathbf{Q}, \omega) = N \cdot \frac{k_f}{k_i} (\sigma_C S_C(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{IC} S_{IC}(\mathbf{Q}, \omega)) , \quad (3.5)$$

Où les sections efficaces cohérentes/incohérentes pour le j ème atome sont $\sigma_C^j = \langle b_j \rangle^2$ et $\sigma_{IC}^j = \langle b_j^2 \rangle - \langle b_j \rangle^2$ et ont pour unité le barn : **1 barn** = 10^{-24} **cm**².

Les sections efficaces cohérentes et incohérentes peuvent être considérées comme des propriétés caractéristique d'un matériau donné. Une liste complète de ces sections efficaces est disponible à la référence [253]. Pour des systèmes polyatomiques, il faut additionner les sections efficaces élémentaires en fonction de la composition de l'échantillon :

$$\sigma_C^{tot} = \sum_j x_j \cdot \sigma_C^j \quad \text{et} \quad \sigma_{IC}^{tot} = \sum_j x_j \cdot \sigma_{IC}^j . \quad (3.6)$$

La diffusion cohérente traduit les interférences entre paires d'atomes et donne la diffusion de Bragg et les pics de phonons; la diffusion incohérente donne en général une diffusion quasi-élastique et inélastique (phonons) mais la diffusion incohérente est la principale source de bruit de fond lors des mesures de pics magnétiques dans les agrégats magnétiques en raison de leur contenu en hydrogène (pour l'hydrogène on a $\sigma_{IC} = 80$ barns contre $\sigma_C = 1.8$ barns tandis que pour le deutérium on a $\sigma_{IC} = 5.6$ barns contre $\sigma_C = 2.0$). La diffusion incohérente de l'hydrogène (H) est donc 40 fois plus grande que celle du

deuterium (D), et elle est de loin la plus importante contribution à σ_{IC} dans la quasi totalité des composés moléculaires non deutérés. Pour réduire autant que possible le bruit de fond incohérent, on pratique, quand cela est techniquement et économiquement faisable, la deutériation des matériaux ; ou bien encore la substitution de H par un autre élément ayant un σ_{IC} plus petit, comme le fluor (F).

3.2.3 Section efficace de diffusion magnétique

Le cas général, pour tout type d'agégats moléculaires, dans l'hypothèse où les couplages d'échanges sont dominants devant les termes anisotropes ou Zeeman a été traité théoriquement par O. Waldmann et al [343, 339, 345]. Nous ne donnerons ici que quelques résultats pour des systèmes où une solution analytique relativement simple existe.

La diffusion inélastique magnétique mesure directement la section efficace de diffusion différentielle pour une transition entre l'état initial

$$|\lambda_i \rangle = |S_\zeta, S, M \rangle, \quad (3.7)$$

et l'état final

$$|\lambda_f \rangle = |S'_\zeta, S', M' \rangle, \quad (3.8)$$

d'énergies E_i et E_f , respectivement. D'après Lovesey [218] on obtient, pour une transition "intermédiaire" ζ donnée :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_\zeta &= \frac{N}{Z} \left(\frac{\gamma r_0}{2} \right)^2 \frac{k_f}{k_i} \cdot F^2(\mathbf{Q}) \cdot e^{-2W(\mathbf{Q})} \times \sum_{\alpha, \beta} \left(\delta_{\alpha, \beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) \\ &\times \sum_{i, j} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \cdot e^{-\beta E_i} \langle \lambda_i | S_i^\alpha | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | S_j^\beta | \lambda_i \rangle \times \delta(\hbar\omega + E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f}). \end{aligned} \quad (3.9)$$

ζ reflète la nature de la transition, à travers notamment le nombre et le type d'états quantiques "intermédiaires" pris en compte⁹. N est le nombre de centres magnétiques dans l'échantillon ; Z est la fonction de partition ; $(\gamma r_0/2)^2 = 0.294$ barn/Steradian ; \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f sont les vecteurs d'ondes (initial et final) des neutrons avec le vecteur de diffusion : $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$; $F(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme magnétique pour les ions considérés ; $\exp[-2W(\mathbf{Q})]$ est le facteur de Debye, \mathbf{R}_i est la position du i ème ion magnétique de l'agrégat ; α et β sont les coordonnées cartésiennes x , y et z ; $\hbar\omega$ est l'énergie transférée aux neutrons lors du processus de diffusion ; $\beta = (k_B T)^{-1}$; enfin la somme inclut le terme $i = j$.

Pour alléger la notation, on peut écrire (3.10) sous la forme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = B_{\mathbf{Q}} \cdot e^{-\beta E_i} \cdot I(\mathbf{Q}) \times \delta(\hbar\omega + E_i - E_f), \quad (3.10)$$

où on a introduit $B_{\mathbf{Q}}$:

$$B_{\mathbf{Q}} = \frac{N}{Z} \left(\frac{\gamma r_0}{2} \right)^2 \frac{k_f}{k_i} \cdot F^2(\mathbf{Q}) \cdot e^{-2W(\mathbf{Q})}, \quad (3.11)$$

et le terme d'"interférence" $I(\mathbf{Q})$:

$$I(\mathbf{Q}) = \sum_{\alpha, \beta} \left(\delta_{\alpha, \beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) \times \sum_{i, j} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \langle \lambda_i | S_i^\alpha | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | S_j^\beta | \lambda_i \rangle \quad (3.12)$$

9. Par exemple, pour un triangle de spins-1/2, nous aurons $\zeta = S_{12} = 0$ ou 1 , soit l'état de spins pour deux des trois spins couplés et la base sera : $|S_{12}, S, M \rangle$.

Pour une poudre (cas qui nous concerne directement ici), il faut obtenir la moyenne sur toutes les directions de \mathbf{Q} de (3.12), soit :

$$\overline{I(\mathbf{Q})} = \int \frac{d\Omega}{4\pi} I(\mathbf{Q}) . \quad (3.13)$$

L'expression générale de $I(\mathbf{Q})$ et $\overline{I(\mathbf{Q})}$, incluant non seulement les couplages d'échanges mais aussi les termes d'anisotropie et Zeeman, peut être obtenue par la méthode de transformation des opérateurs de spins en Opérateurs Tensoriels Irréductibles (ITO) [66, 47, 343].

Pour une système isotrope (Heisenberg) en champ nul, la moyenne intégrée est :

$$\overline{I(\mathbf{Q})} = \sum_{ij} I_{\lambda_i, \lambda_j}(\mathbf{Q}) \times j_0(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{ij}) , \quad (3.14)$$

où $j_k(x)$ est la fonction de Bessel sphérique d'ordre k .

3.2.4 Dimères et trimères

Les cas les plus simples sont utiles pour bien saisir la méthodologie permettant de déterminer la section efficace de diffusion des neutrons. Seront traités les cas des dimères et trimères triangulaires. Ce dernier cas sera également abordé plus loin dans la section (6.2).

3.2.4.1 Cas d'un dimère

Pour un dimère, le Hamiltonien de Heisenberg s'écrit :

$$H = J\mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b , \quad (3.15)$$

qui s'écrit, en l'exprimant grâce à la représentation des opérateurs de spin en ITO $T_q^k(u)$ qui est le tenseur irréductible de rang k et de composante q . Dans ce cas, on a $k = 1$ et $q = -1, 0, 1$, i.e : $T_0^1 = S_z$, $\sqrt{2}T_1^1 = -S_+$, $\sqrt{2}T_{-1}^1 = +S_-$ et il vient :

$$H = J\{-T_{+1}^1(a)T_{-1}^1(b) - T_{-1}^1(a)T_{+1}^1(b) + T_0^1(a)T_0^1(b)\} . \quad (3.16)$$

On utilise la relation (Racah) :

$$T^k(a)T^k(b) = \sum_q (-1)^q T_q^k(a)T_{-q}^k(b) , \quad (3.17)$$

et il vient :

$$H = JT^1(a)T^1(b) . \quad (3.18)$$

Pour obtenir les niveaux d'énergie, il convient de calculer les éléments de matrice de la forme :

$$\begin{aligned} \langle S_1, S_2, S, M | T_a^1 T_b^1 | S'_1, S'_2, S', M' \rangle &= \sqrt{S_1(S_1+1)(2S_1+1)} \cdot \sqrt{S_2(S_2+1)(2S_2+1)} \\ &\times \delta_{S, S'} \delta_{M, M'} \cdot (-1)^{S'_1+S'_2+S} \cdot \begin{pmatrix} S_1 & S_2 & S \\ S'_2 & S'_1 & 1 \end{pmatrix} , \end{aligned} \quad (3.19)$$

où le symbole $3j$ s'écrit en fonction des coefficients de Clebsch-Jordan relatifs au couplage $S = S_a + S_b$:

$$\begin{pmatrix} S_a & S_b & S \\ M_a & M_b & M \end{pmatrix} = (-1)^{S_a-S_b-M} \frac{1}{\sqrt{2S+1}} \langle S_a, M_a, S_b, M_b | S_a, S_b, S, -M \rangle . \quad (3.20)$$

Seuls les termes ayant $M_a + M_b + M = 0$ seront non nuls.

Pour déterminer la section efficace de diffusion, il reste à évaluer les éléments de matrice de l'expression (3.12) à l'aide des ITO's. En identifiant $|\lambda_i\rangle = |SM\rangle$ et $|\lambda_f\rangle = |S'M'\rangle$:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha,\beta} \langle SM|S_i^\alpha|S'M'\rangle \langle S'M'|S_j^\beta|SM\rangle &= \langle SM|T_0^i|S'M'\rangle \langle S'M'|T_0^j|SM\rangle \\ - \langle SM|T_{+1}^i|S'M'\rangle \langle S'M'|T_{-1}^j|SM\rangle &- \langle SM|T_{-1}^i|S'M'\rangle \langle S'M'|T_{+1}^j|S'M'\rangle . \end{aligned} \quad (3.21)$$

Ces éléments de matrice sont évalués via le Théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle S, M|T_q^k|S', M'\rangle = (-1)^{S-M} \begin{pmatrix} S & k & S' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle S||T^k||S'\rangle , \quad (3.22)$$

et $\langle S||T^k||S'\rangle = \sqrt{S(S+1)(2S+1)}\delta(S, S')$. Le terme $3j$ impose la relation suivante : $-M + q + M' = 0$, ce qui signifie que seules des transitions satisfaisant à la relation

$$M' - M = 0, \pm 1 , \quad (3.23)$$

auront une intensité non nulle. Cela traduit la conservation du moment angulaire. De plus on a la règle de sélection :

$$S' - S = 0, \pm 1 . \quad (3.24)$$

En l'absence de champ magnétique ou de termes d'anisotropie levant la dégénérescence des états M , il faut sommer sur toutes les valeurs de M et M' pour évaluer la section efficace.

Dans le cas des dimères, $I(\mathbf{Q})$, en champ nul, s'écrit, pour les transitions entre $|S\rangle$ (E_i) et $|S'\rangle$ (E_f) [164, 143] :

$$I(\mathbf{Q}) \propto \left(1 + (-1)^{S-S'} \cos(\mathbf{u})\right) |\mathcal{M}_{S,S'}|^2 , \quad (3.25)$$

où $|\mathcal{M}_{S,S'}|^2$ est le résultat de l'équation (3.21) et $\mathbf{u} = \mathbf{QR}$. Pour une poudre, moyennant sur toutes les directions dans l'équation (3.12), on obtient :

$$\overline{I(\mathbf{Q})} \propto 2 \left(1 + (-1)^{S-S'} \cdot \frac{\sin(\mathbf{u})}{\mathbf{u}}\right) \times |\mathcal{M}_{S,S'}|^2 . \quad (3.26)$$

Cette relation est vraie après sommation de toutes les transitions et en supposant que les états M sont dégénérés. Ce qui est vrai pour un système isotrope et en champ nul. Si la dégénérescence est levée par l'anisotropie ou le champ magnétique, il faut tenir compte des états M, M' .

Pour $M - M' = 0$, on a :

$$\overline{I(\mathbf{Q})}_{\Delta M=0} \propto \frac{2}{3} + (-1)^{S-S'} \left(\frac{2 \sin \mathbf{u}}{\mathbf{u}^3} - \frac{2 \cos \mathbf{u}}{\mathbf{u}^2}\right) |\mathcal{M}_{S,S'}|^2 . \quad (3.27)$$

Pour $M - M' = \pm 1$, on a :

$$\overline{I(\mathbf{Q})}_{\Delta M=\pm 1} \propto \frac{2}{3} - (-1)^{S-S'} \left(\frac{\sin \mathbf{u}}{\mathbf{u}^3} - \frac{\cos \mathbf{u}}{\mathbf{u}^2} - \frac{\sin \mathbf{u}}{\mathbf{u}}\right) |\mathcal{M}_{S,S'}|^2 . \quad (3.28)$$

En faisant la somme de ces 3 transitions, on retrouve l'expression (3.26).

3.2.4.2 Trimère

On considère le cas d'un trimère AFM de spin-1/2 ayant des couplages indéterminés et a priori différents.

$$\mathcal{H}_{trim} = J_{12}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + J_{13}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + J_{23}\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3, \quad (3.29)$$

ce qui peut s'écrire également ainsi.

$$\mathcal{H}_{trim} = J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \alpha_{13} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \alpha_{23} \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3), \quad (3.30)$$

où on a défini : $J_{12} = J$, $J_{13} = \alpha_{13}J$ et $J_{23} = \alpha_{23}J$.

Le Hamiltonian, sous forme matricielle, s'écrit : :

$$\mathcal{H} = (J/4) \times \begin{pmatrix} 1 + \alpha_+ & 0 & 0 \\ 0 & 1 - 2\alpha_+ & \sqrt{3}\alpha_- \\ 0 & \sqrt{3}\alpha_- & -3 \end{pmatrix}, \quad (3.31)$$

où $\alpha_+ = \alpha_{13} + \alpha_{23}$ et $\alpha_- = \alpha_{13} - \alpha_{23}$.

Les niveaux d'énergie sont, pour le quartet $S_{tot} = 3/2$:

$$E_{S=3/2} = \frac{J}{4}(1 + \alpha_+), \quad (3.32)$$

et pour les deux doublets $S_{tot} = 1/2$:

$$E_{S=1/2,\pm} = -\frac{J}{4} \left(1 + \alpha_+ \pm \sqrt{(2 - \alpha_+)^2 + 3\alpha_-^2} \right). \quad (3.33)$$

Les cas isocèle ($\alpha_+ = 2\alpha_{13}$ et $\alpha_- = 0$) et équilatéral peuvent être déduits simplement.

Le gap séparant les deux doublets dans le cas d'un triangle quelconque ou scalène est donc¹⁰ :

$$2\Delta_0 = \frac{J}{2} \sqrt{(2 - \alpha_+)^2 + 3\alpha_-^2}. \quad (3.34)$$

Dans une autre notation, souvent rencontrée, on obtient :

$$2\Delta_0 = (\delta_{12}^2 + \delta_{13}^2 - \delta_{12}\delta_{13})^{1/2}, \quad (3.35)$$

où $\delta_{12} = J_{12} - J_{23}$ et $\delta_{13} = J_{13} - J_{23}$.

Pour évaluer la section efficace de diffusion, dans le cas le plus simple du triangle équilatéral, on considère les spins "intermédiaire" $\mathbf{S}_{12} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$. La section efficace, en champ nul, s'écrit, pour les transitions entre $|S_{12}, S\rangle$ et $|S'_{12}, S'\rangle$ [144] :

$$I(\mathbf{Q}) \propto \left(1 + (-1)^{S_{12}-S'_{12}} \cos \mathbf{u}_{12} + 2\delta(S_{12}, S'_{12})[1 - \cos \mathbf{u}_{13} - \cos \mathbf{u}_{23}] \right), \quad (3.36)$$

avec : $\mathbf{u}_{12} = \mathbf{QR}_{12}$, $\mathbf{u}_{13} = \mathbf{QR}_{13}$, $\mathbf{u}_{23} = \mathbf{QR}_{23}$ où les vecteurs \mathbf{u}_{ij} connectent les sites i et j . De la même façon que précédemment, l'intensité des transitions pour une poudre prend la forme :

$$\overline{I(\mathbf{Q})} \propto \left(1 + (-1)^{S_{12}-S'_{12}} \cdot C_{\mathbf{Q}} + 2\delta(S_{12}, S'_{12}) \cdot [1 - 2C_{\mathbf{Q}}] \right), \quad (3.37)$$

où on fait l'hypothèse de $|R| = |R_{ij}|$ pour toutes les paires (ij) et $C_{\mathbf{Q}} = \sin(\mathbf{QR})/\mathbf{QR}$.

Il est important de noter que l'intensité dépend explicitement de la nature des états initiaux et finaux (ici selon les valeurs de S'_{12} et S_{12}). Le cas du triangle scalène de spin-1/2 a été traité par Qiu et al [268]. Les transitions dépendent alors explicitement des rapports entre chaque couplage J_{12} , J_{13} et J_{23} .

10. Dans le cas isocèle ($J_{12} = J$, $J_{13} = J_{23} = \alpha J$ avec $\alpha \leq 1$), on a simplement : $2\Delta_0 = J(1 - \alpha_{13}) = J(1 - \alpha)$.

3.3 Conduite des expériences

Il y a 4 paramètres majeurs dans la définition et l'opérabilité d'un spectromètre inélastique :

- 1 La longueur d'onde λ qui détermine la gamme d'énergie accessible.
- 2 La résolution en énergie, déterminée en première approximation par la largeur du signal élastique. Les spectromètres présentent une variation marquée de la résolution en fonction de l'énergie de transfert et est typiquement de l'ordre de 1% à 10% de E_i .
- 3 la gamme de vecteur d'onde de transfert Q est définie par l'énergie incidente mais aussi et surtout par l'angle solide couvert par les détecteurs.
- 4 Le flux de neutrons qui est fonction des paramètres définis ci-dessus, du volume disponible des échantillons et du niveau de deutériation éventuelle. La quantité de matière nécessaire au bon déroulement des expériences dépend de plusieurs paramètres : Tout d'abord du flux du spectromètre et du niveau de bruit de l'espace échantillon ; ensuite de la quantité de diffuseur incohérent (hydrogène) présent dans l'échantillon (celle-ci doit être la plus faible possible), enfin du signal purement magnétique attendu (celui-ci dépend du type d'état fondamental et du type de transitions étudiées).

3.3.1 Les spectromètres : Temps-de-vol et 3-axes

Dans les spectromètres à temps-de-vol, une série de bouffées de neutrons monochromatiques est acheminée jusqu'à l'échantillon. L'énergie des neutrons diffusés est alors analysée en mesurant le temps mis par ces neutrons pour atteindre les détecteurs (le "temps de vol"). Pour maximiser le nombre de neutrons récoltés et pour obtenir une information sur le vecteur d'ondes de transfert Q , les détecteurs couvrent une large gamme angulaire (cf Figure 3.1).

Temps de vol : Le cas de IN5 à l'ILL

Une grande partie des expériences présentées dans les chapitres suivants ont été menées sur IN5 à l'ILL (Grenoble) ; c'est pourquoi il semble utile de décrire un peu plus en détail cet instrument. IN5 est un spectromètre à temps-de-vol en géométrie directe qui est optimisé pour les neutrons froids et qui permet des études en haute résolution dans la gamme 0.01 - 5 meV (coté perte d'énergie des neutrons). La "monochromatisation" est assurée par quatre "choppers" (hâcheurs) dont la vitesse de rotation peut aller jusqu'à 20000 rpm permettant d'accéder à des longueurs d'ondes $\lambda = 2 - 20 \text{ \AA}$. Ces choppers sont synchronisés pour ne permettre le passage que des neutrons ayant la vitesse, donc l'énergie, désirée. Pour une longueur d'onde $\lambda = 14 \text{ \AA}$, la résolution, de forme triangulaire, est de $10 \mu\text{eV}$ ($100 \mu\text{eV}$ à $\lambda = 5 \text{ \AA}$). La meilleure résolution en énergie est de l'ordre de 1% de l'énergie incidente. La longueur d'onde et la vitesse des choppers peuvent être changées au gré des besoins. La partie secondaire du spectromètre consiste en une chambre sous Argon que les neutrons traversent après la diffusion due à l'échantillon. Sur IN5, il y a 259 détecteurs comprenant 852 détecteurs à tubes ^3He et couvrant un angle de diffusion entre 15° et 132° .

D'autres spectromètres à temps de vol ont été utilisés ; notamment IN4 et IN6 à l'ILL, NEAT au HMI (Berlin, Allemagne) et FOCUS au PSI (Villigen, Suisse). NEAT, dans son

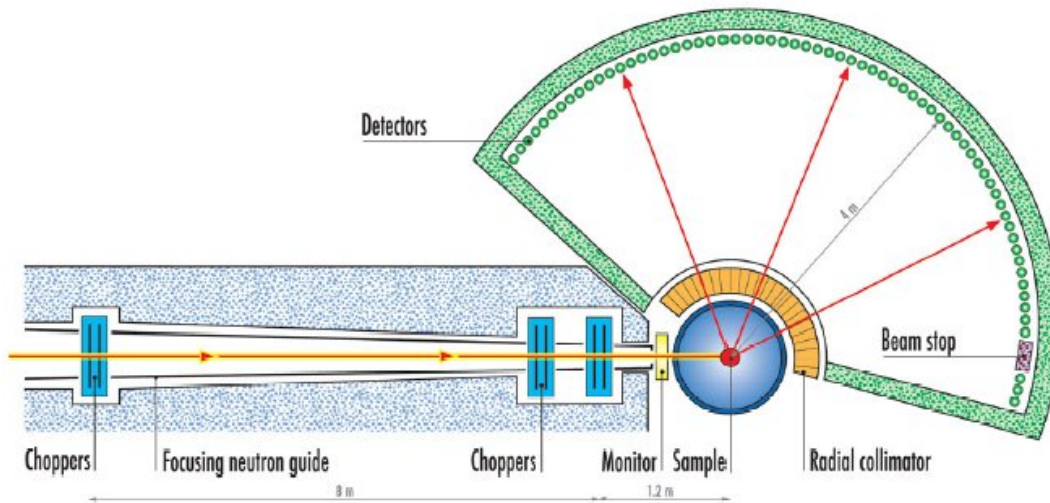


FIGURE 3.2 – Schéma de fonctionnement de IN5 à l'ILL (www.ill.eu/in5/home/).

principe de fonctionnement, est analogue à IN5. Sur IN4 et IN6, la monochromatisation est effectuée par un ensemble de cristaux (notamment graphite pyrolytique) et le faisceau est pulsé par un chopper de Fermi. Les gammes d'énergie sont différentes : IN6 est un "neutron froid" ($4.1 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 5.9 \text{ \AA}$) tandis qu'IN4 est plutôt "thermique" (jusqu'à 1.5 \AA). Sur IN4 les bancs de détecteurs (détecteurs tubes ^3He) couvrent un angle jusqu'à 120° , sensiblement le même angle maximum pour IN6.

Les spectromètres 3 axes

Les expériences sur les spectromètres dits à "3 axes" apportent quantité d'informations lorsqu'on travaille sur des monocristaux. Ils permettent de déterminer les excitations dispersives, i.e. celles dépendantes de \mathbf{Q} . Le faisceau émergent du réacteur est monochromatisé par un cristal-monochromateur (Cu ou Si), on définit ainsi \mathbf{k}_i , et le faisceau diffusé est réfléchi par un cristal-analyseur, permettant de déterminer \mathbf{k}_f . On mesure ainsi un ensemble de points $(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ permettant de reconstruire la cartographie des excitations. On peut donc mesurer la diffusion à un point précis de l'espace $(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$. Des mesures sur trois-axes sont présentées au chapitre (5.2) consacré à MoMnO_4 .

3.3.2 Comparaison critique avec les autres techniques spectroscopiques

La diffusion inélastique des neutrons est un outil unique qui permet de discriminer de façon univoque différents scénarios quand les effets de compétition et de frustration magnétiques jouent à plein. Cela est permis par la grande gamme d'énergie couverte et par l'accès à la dépendance en \mathbf{Q} des excitations. Lorsqu'on s'intéresse aux propriétés magnétiques des matériaux moléculaires, ceci est vrai pour la plupart des matériaux magnétiques, la panoplie de techniques disponibles est importante : Magnétométrie, RPE, RMN, spectroscopie Mössbauer, spectroscopie Raman et même, depuis quelques années, microscopie à force magnétique. Ces techniques sont complémentaires de neutrons mais ne peuvent recouvrir le champ de compétences des neutrons lorsqu'il s'agit de décrire les excitations magnétiques et, au delà d'une certaine énergie, les niveaux d'énergie liés aux interactions d'échange ou aux effets de champ cristallin.

D'autres techniques spectroscopiques comme la RMN ou la RPE en haut-champ peuvent également apporter de précieuses informations. La RMN permet un accès aux parties imaginaires et réelles, moyennées sur \mathbf{Q} , de $\chi(\mathbf{Q}, \omega)$ dans la limite des faibles fréquences $\omega \rightarrow 0$, mais alors qu'en diffusion de neutrons, il est nécessaire d'avoir de gros échantillons (de l'ordre du gramme) et que les résolutions en \mathbf{Q} et en ω peuvent être relativement limitées, la RMN s'accommode de petits cristaux (de l'ordre du mg). Dans les phases préliminaires d'exploration de nouveaux matériaux, la RMN a, ici, un avantage certain. En fait, ces deux techniques sont complémentaires lorsqu'il s'agit d'étudier les fluctuations magnétiques. La spectroscopie RMN offre le double avantage de sonder l'aimantation locale (par le biais du couplage hyperfin spin nucléaire-spin électronique) et la dynamique des spins à basse fréquence. Le temps de relaxation spin-réseau (T_1) sonde le comportement des fonctions de corrélation spin-spin. Par exemple, dans les échelles de spins, nous avons pu montrer le comportement critique des fonctions de corrélation à l'approche d'une transition de phase quantique (i.e. à $T = 0$) [88, 89, 225]. Le caractère sélectif de la RMN (choix du noyau que l'on souhaite regarder dans le cristal) permet également de suivre l'évolution, simultanément, des différentes composantes de ces fonctions de corrélations (longitudinales et transversales).

Chapitre 4

Physique des agrégats magnétiques

Dans ce chapitre, il a semblé souhaitable de remettre à plat les différents ingrédients physiques, en lien avec la structure chimique sous-jacente, qui gouvernent les propriétés physiques des aimants moléculaires ; puis d'exposer les différents phénomènes physiques observés sur ces molécules magnétiques. Dans un premier temps, une brève description de l'interaction d'échange (Hamiltonien d'échange et formation de l'état fondamental) et de l'anisotropie magnéto-cristalline (termes diagonaux et non-diagonaux) servira à introduire les termes et notions qui seront utiles par la suite. Ceux-ci seront ensuite exposés en faisant un rappel non exhaustif des résultats obtenus ces dernières années dans ce domaine.

4.1 Nucléarité et topologie

La nucléarité d'un agrégat s'entend comme le nombre d'ions magnétiques présents dans l'assemblée moléculaire, ou plus généralement, il peut s'agir de la "cellule élémentaire" d'un agrégat magnétique (par exemple dans un oxyde). La topologie des couplages d'échange rend compte de la connectique des couplages entre ces ions magnétiques et détermine l'état fondamental et la position en énergie des états excités.

4.1.1 Les couplages d'échange : Hamiltonien de spin d'un dimère

Le couplage d'échange entre deux ions magnétiques est d'origine électrostatique et est la conséquence du principe d'exclusion de Pauli. Ce couplage peut être ramené à un couplage d'échange de spins entre deux spins \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j des ions i et j . Dans une forme simplifiée, l'interactions d'échange [12] peut s'écrire sous la forme phénoménologique d'un Hamiltonien de Heisenberg¹ qui s'écrit :

$$H_{Heis} = -2J_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) . \quad (4.1)$$

J_{ij} est un scalaire (intégrale d'échange) et est déterminé par le recouvrement des distributions électroniques des deux atomes en question (type d'orbitale, symétrie locale). L'interaction d'échange peut être directe ou via un ligand diamagnétique comme l'oxygène (super-échange). Une des approximations qui est faite dans ce modèle de couplages est que le moment orbital est faible et peut être traité comme une perturbation². Les couplages d'échanges J peuvent, en principe, être calculés par la théorie de structure des bandes mais en pratique la détermination expérimentale reste encore souvent indispensable³.

Avec la notation $H_{dim} = -2J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$, $J < 0$ signifiant alors un couplage antiferromagnétique, les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E(S) = -J(S(S+1) - S_i(S_i+1) - S_j(S_j+1)) , \quad (4.2)$$

car $\mathbf{S} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j$ commute avec H_{dim} . Les valeurs de S sont : $S = 0, 1, \dots, |S_i + S_j|$. Lorsqu'on considère les différents termes entrant en jeu dans le calcul de l'interaction, on s'aperçoit que le Hamiltonien (4.1) est pour le moins simplifié⁴. En réalité, l'échange entre

1. Il existe plusieurs conventions de notation. J_{ij} positif ou négatif peut signifier un couplage antiferromagnétique...Les notations $H_{ij} = -2J_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$ et $H_{ij} = +J_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$ sont couramment rencontrées et interchangeables...

2. Cela est vrai dans la plupart des cas pour les métaux de transitions $3d$, à l'exception notable de Ti^{3+} (d^1) et Co^{2+} (d^7), mais mais le plus souvent faux pour les terres rares.

3. Les couplages d'échange sont, dans certains cas, rationalisés (règles de Goodenough-Kanamori [162]).

4. Dans certains cas, rares, on considère un terme biquadratique de la forme $K_{ij}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2$. Ce terme est le plus souvent faible et a été rarement observé [164, 143].

deux spins est un tenseur général comportant une partie symétrique et une partie anti-symétrique (terme de Dzialoshinski-Moriya [128]) que l'on peut écrire de façon générique ainsi :

$$H_{gen} = J_{ij}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + (\mathbf{S}_i \cdot \overline{J_{ij}} \cdot \mathbf{S}_j) + \tilde{\mathbf{d}}(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) . \quad (4.3)$$

$\overline{J_{ij}}$ est un tenseur de trace nulle qui traduit l'anisotropie spatiale des échanges (souvent représentée sous la forme $J_\alpha S_{i,\alpha} S_{j,\alpha}$ avec $\alpha = x, y, z$) et $\tilde{\mathbf{d}}$ est un vecteur qui peut être strictement nul dans certaines configuration (règle de Moriya)⁵. La contribution anti-symétrique est de l'ordre de $J_{ij}(\delta g/g)$ où g est le facteur de Landé. Si l'état fondamental est un singulet orbital ($L = 0$) et que le couplage spin-orbite est faible, alors la partie anisotrope de l'échange, $\overline{J_{ij}}$, sera de l'ordre de $J_{ij}(\delta g/g)^2$. Dans ce cas, avec $\delta g/g \approx 0.1$, on a $J_{ij} \gg |\tilde{\mathbf{d}}| \gg \overline{J_{ij}}$. Si le moment orbital L n'est pas nul, la partie anisotrope peut être du même ordre de grandeur voire supérieure à la partie isotrope.

4.1.1.1 Hamiltonien Zeeman

Sous champ magnétique \mathbf{H} , le terme d'interaction Zeeman entre le champ magnétique extérieur \mathbf{H} et le moment magnétique $\mu_B \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$ s'ajoute aux termes d'interaction d'échange et s'écrit :

$$H_Z = \mu_B(\mathbf{g}_i \mathbf{S}_i + \mathbf{g}_j \mathbf{S}_j) \cdot \mathbf{H} , \quad (4.4)$$

où \mathbf{g}_i et \mathbf{g}_j sont les tenseurs locaux du facteur de Landé.

Pour deux spins \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j , l'expression du facteur de Landé pour l'état de spin S est :

$$\mathbf{g}_S = \frac{(1+c)\mathbf{g}_i}{2} + \frac{(1-c)\mathbf{g}_j}{2} , \quad (4.5)$$

avec

$$c = \frac{S_i(S_i+1) - S_j(S_j+1)}{S(S+1)} . \quad (4.6)$$

Si $S_i = S_j$, on a $c = 0$ et donc $\mathbf{g}_S = (\mathbf{g}_i + \mathbf{g}_j)/2$.

4.1.2 Trimère triangulaire

Pour un trimère triangulaire,

$$H_{dim} = -2J_1(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B) - 2J_2(\mathbf{S}_B \cdot \mathbf{S}_C) - 2J_3(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_C) . \quad (4.7)$$

Si les échanges sont égaux ("triangle équilatéral"), on obtient, de la même façon que pour un dimère, les niveaux d'énergie :

$$E(S) = -J(S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1) - S_C(S_C+1)) , \quad (4.8)$$

avec $S = 0, 1, \dots, |S_A + S_B + S_C|$.

Dans le cas d'une distorsion isocèle (2 échanges égaux, $J_1 = J_2$ mais différents du troisième J_3) on peut obtenir une solution simple pour toute valeur de S . Le hamiltonien s'écrit :

$$H_{dim} = -2J(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_B \cdot \mathbf{S}_C) - 2J' \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_C . \quad (4.9)$$

En reprenant le même procédé, et en ignorant les termes constants, on arrive à l'expression des niveaux d'énergie :

$$E(S) = -JS(S+1) - (J - J')S'(S'+1) , \quad (4.10)$$

5. Nous avons $\tilde{\mathbf{d}} = 0$ dans deux cas : (1) S'il existe un centre d'inversion entre le site i et le site j ; (2) Si la symétrie de la molécule est C_{nv} (avec $n \geq 2$) et que l'axe C_n passe par les deux centres magnétiques.

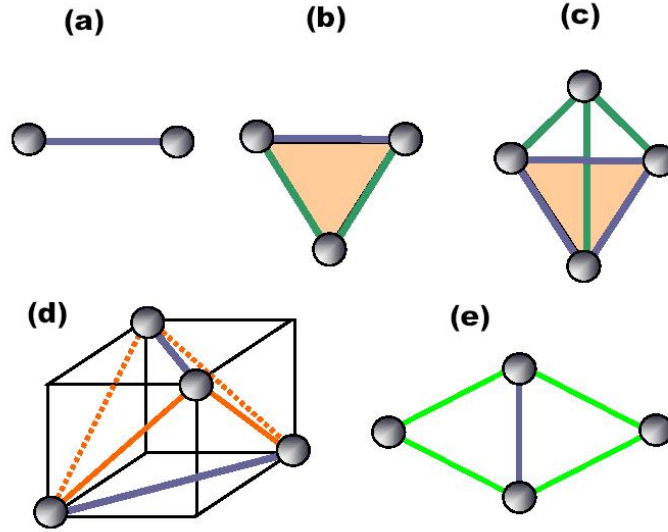


FIGURE 4.1 – Schémas de couplages de quelques agrégats simples : du dimère aux trois principales formes de tétramères (pyramide trigonale, cubane irrégulier, structure "butterfly").

où $\mathbf{S}' = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B$ et $\mathbf{S} = \mathbf{S}' + \mathbf{S}_C$. Le spin intermédiaire S' varie de 0 à $|S_A + S_B|$ et le spin total S varie de $|S' - S_C|$ à $|S' + S_C|$. Si les échanges ne sont pas égaux ($J_1 \neq J_2 \neq J_3$), la situation se complique. Le cas du triangle quelconque (pour un spin-1/2) est traité dans le chapitre (6.2) consacré à V_{15} .

4.1.3 Tetramères

Les tetramères offrent de nombreuses possibilités d'arrangement que l'on retrouve très souvent dans les structures d'agrégats moléculaires. Rapidement, on rappellera les résultats pour la pyramide trigonale et le cubane irrégulier. Le cas particulier de la structure dite "butterfly" sera traité dans la section (6.1).

4.1.3.1 Pyramide trigonale régulière

Le couplage s'effectue entre les trois spins (S_1, S_2, S_3) du plan de base de la pyramide, et entre le spin du sommet (S_4) et les trois spins de base (Figure 4.1-c). On a ainsi :

$$H_{4,pyr} = -2JS_4(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3) - 2J'(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) . \quad (4.11)$$

En considérant le spin intermédiaire $\mathbf{S}' = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3$ et spin total $\mathbf{S} = \mathbf{S}' + \mathbf{S}_4$ on obtient, en ignorant les termes constants, l'énergie des différents états S de l'agrégat :

$$E = -JS(S + 1) + (J - J')S'(S' + 1) , \quad (4.12)$$

avec les conditions habituelles sur les valeurs de S et S' .

4.1.3.2 Cubane irrégulier

La structure cubane a un couplage J sur les faces supérieures et inférieures du cube et un couplage J' sur les 4 autres faces (Figure 4.1-d).

$$H_{4,cub} = -2J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4) - 2J'(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_4) . \quad (4.13)$$

On introduit deux opérateurs de spin intermédiaire, $\mathbf{S}_{12} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ et $\mathbf{S}_{34} = \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$, puis $\mathbf{S} = \mathbf{S}_{12} + \mathbf{S}_{34}$. Les énergies sont données par l'expression :

$$E = (J' - J)\{S_{12}(S_{12} + 1) + S_{34}(S_{34} + 1)\} - J'S(S + 1) . \quad (4.14)$$

4.1.4 Systèmes complexes : approximations

A mesure que la nucléarité N et le spin S augmentent, le nombre d'états devient rapidement très important ($\propto (2S + 1)^N$ pour N spins de valeur S). On a alors recours aux méthodes numériques et/ou à certaines approximations. L'une des approches les plus utilisées est celle consistant à hiérarchiser les interactions d'échanges, à évaluer les couplages forts, et à réduire l'espace des spins en ne considérant que les états de plus basse énergie [cf chapitres (6.2) et (7) sur V_{15} et Mn_{12}]. Dans certains cas cependant il est possible de dégager une solution analytique relativement simple, comme la méthode de Kambe.

4.1.4.1 Méthode de Kambe : agrégats de haute symétrie

La méthode de Kambe [194] s'applique à des agrégats pour lesquels on peut écrire un Hamiltonien de spin de la forme :

$$H = -2J \sum_{\langle i \neq j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j , \quad (4.15)$$

où la somme se fait sur toutes les paires $\langle i, j \rangle$ possibles des N spins de l'agrégat. C'est le cas par exemple du triangle ($N = 3$), du tetramère trigonal régulier ($N = 4$). Dans cas on définit le spin total \mathbf{S} comme $\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i$ et donc :

$$H = -J(\mathbf{S}^2 - \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i^2) , \quad (4.16)$$

soit les énergies :

$$E = -J(S(S + 1) - N S_i(S_i + 1)) . \quad (4.17)$$

4.1.4.2 Intervalles de Landé : cas des anneaux de spins

Un autre système de haute symétrie sont les "anneaux de spins" ou "roues moléculaires" (voir Chapitre-5.1) dont l'Hamiltonien pour un anneau de N spins S s'écrit :

$$H = -2J \left(\sum_{i=1}^{N-1} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{S}_N \cdot \vec{S}_1 \right) \quad (4.18)$$

Dans le cas antiferromagnétique ($J < 0$), les états de plus basse énergie, pour chaque secteur de spin total $\vec{S}_T = \sum_i \vec{S}_i$ sont données, avec une bonne précision, par la règle des intervalles de Landé [113, 188, 338, 337] :

$$E = \frac{4|J|}{N} S_T(S_T + 1) , \quad (4.19)$$

où S_T varie de 0 à NS . Ces états constituent une "bande d'états" qui sont les modes de rotation cohérente du vecteur de Néel. Cette bande du fondamental est séparée des états excités par un gap. Ces états excités étant analogues aux excitations d'ondes de spins ($\Delta S = 1$) caractéristiques des systèmes étendus.

4.2 L'Anisotropie magnétocristalline

La découverte, au début des années 1990, des propriétés magnétiques de Mn_{12} [293, 294] caractérisées par une relaxation très lente de l'aimantation à basse température a déclenché nombre de recherches sur l'anisotropie magnéto-cristalline des agrégats moléculaires. La relaxation très lente à basse température, sous la température de blockage T_B , est due à la présence d'une barrière d'énergie Δ d'origine magnétocristalline (anisotropie "single-ion") qui empêche la relaxation spontanée de l'aimantation vers la situation d'équilibre et permet en principe un contrôle facile de l'aimantation individuelle sur des objets de quelques nanomètres seulement.

4.2.1 Origines, termes d'anisotropie à "un ion"

L'anisotropie dans les systèmes magnétiques, et les agrégats en particulier, trouve sa source soit dans l'existence d'un champ cristallin, créé par l'environnement électronique, soit dans l'effet Zeeman en fonction de la direction du champ appliqué par rapport aux axes de facile aimantation éventuels. Dans les deux cas, on observe une levée de dégénérescence des états de spins $|S, \pm M_S\rangle$. L'anisotropie magnétique des agrégats de spins est la résultante des anisotropies individuelles ("single-ion") de chacun des ions magnétiques composant un agrégat et des termes dipolaires entre ions magnétiques proches. Pour des ions ayant $S > 1/2$, les termes orbitaux peuvent être couplés aux termes de spins à travers le couplage spin-orbite [191]

$$H = \lambda \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} . \quad (4.20)$$

Le couplage induit une levée de dégénérescence des états $|S, \pm M_S\rangle$ et donc à une stabilisation de certains états au détriment d'autres moins favorables énergétiquement. En pratique, cela signifie que les spins auront une orientation préférentielle liée aux axes d'anisotropie de l'agrégat ou de l'ion dans le cas d'un monomère. L'amplitude de l'anisotropie est directement proportionnelle au carré de la constante de couplage spin-orbite λ .

4.2.1.1 Termes axiaux et rhombiques

Pour un ion magnétique seul, le terme d'anisotropie peut s'écrire sous la forme d'un Hamiltonien de spin :

$$\hat{H}_{ani} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} . \quad (4.21)$$

Si \mathbf{D} et \mathbf{g} ont les mêmes axes principaux et que le champ magnétique est orienté selon z , on a alors une expression particulièrement simple de l'Hamiltonien⁶ :

$$\hat{H}_{ani} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) + \mu_B g_z \cdot \hat{S}_z \cdot H_z , \quad (4.22)$$

où $D = (3/2)D_{zz} - (1/2)(D_{xx} + D_{yy})$ est le terme axial et $E = (1/2)|D_{xx} - D_{yy}|$ est le terme rhombique qui reflète les déviations par rapport à une symétrie purement axiale⁷. Dans cette notation, $D < 0$ indique une anisotropie de type "axe facile" tandis que si $D > 0$ nous aurons à faire avec une anisotropie de type "plan facile"⁸. On voit immédiatement

6. Cette expression est valable si l'on se restreint à l'ordre 2 du calcul de l'anisotropie ; Nous verrons que les termes d'ordre supérieurs (en \hat{S}_α^4 par exemple) jouent un grand rôle dans la physique des aimants moléculaires.

7. Dans une symétrie cubique ($D_{zz} = D_{xx} = D_{yy}$) on a donc $D = E = 0$ tandis que dans une symétrie axiale ($D_{xx} = D_{yy}$), on a $E = 0$.

8. Ces expressions n'ont de sens que si $|E/D| \leq 1/3$. Si ce n'est plus le cas, l'axe facile n'est pas l'axe z mais se trouve dans le plan $x - y$.

que le terme axial $D(\dots)$ est diagonal dans la base $|S, \pm M_S\rangle$, ce qui n'est pas le cas du terme $E(\dots)$ qui mixe des états de spins $|S, \pm M_S\rangle$ et $|S', \pm M'_{S'}\rangle$ remplissant la condition $M - M' = \pm 2$. Le terme axial du champ cristallin lève la dégénérescence des $(2S+1)$ états $|S, \pm M_S\rangle$ avec pour énergie :

$$E(M_S) = DM_S^2 . \quad (4.23)$$

Les états sont donc doublement dégénérés ($\pm M_S$). Cette dégénérescence est partiellement levée par le terme rhombique E quand S est entier alors que quand S est demi-entier, les doublets restent dégénérés (doublets de Kramers). Un terme uniaxial négatif $D < 0$ induit une barrière d'énergie entre les états $+M_S$ d'un coté et les états $-M_S$ de l'autre coté (cf Section 4.3).

4.2.1.2 Termes d'ordres supérieurs

L'anisotropie ne se limite pas aux termes axiaux et rhombiques, qui sont les premiers termes (quadratiques) de l'Hamiltonien de l'anisotropie. La contribution du champ cristallin peut en fait être représentée par une somme de termes de la forme :

$$\hat{H}_{Ani} = \sum_{k,l} B_l^k \mathbf{O}_l^k , \quad (4.24)$$

avec $l = 2, 4, \dots, 2N$ et $-l \leq k \leq +l$. Les termes B_l^k sont des paramètres numériques et \mathbf{O}_l^k sont les opérateurs de Stevens qui permettent une notation compacte (ici jusqu'à l'ordre $k = l = 4$) :

$$\begin{aligned} \mathbf{O}_2^0 &= 3\hat{S}_z^2 - S(S+1) , \\ \mathbf{O}_2^2 &= \frac{1}{2}(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2) , \\ \mathbf{O}_4^0 &= 35\hat{S}_z^4 - [30S(S+1) - 25]\hat{S}_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 , \\ \mathbf{O}_4^2 &= \frac{1}{4}\left(7\hat{S}_z^2 - S(S+1) - 5\right)(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2) + \frac{1}{4}(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2)\left(7\hat{S}_z^2 - S(S+1) - 5\right) , \\ \mathbf{O}_4^3 &= \frac{1}{4}\hat{S}_z(\hat{S}_+^3 + \hat{S}_-^3) + \frac{1}{4}(\hat{S}_+^3 + \hat{S}_-^3)\hat{S}_z , \\ \mathbf{O}_4^4 &= \frac{1}{2}\left(\hat{S}_+^4 + \hat{S}_-^4\right) . \end{aligned} \quad (4.25)$$

Dans le cas d'un système de symétrie tetragonale (S_4), seuls les termes $k = 0, \pm 4$ vont contribuer :

$$\hat{H}_{S_4} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + B_4^0 \mathbf{O}_4^0 + B_4^4 \mathbf{O}_4^4 , \quad (4.26)$$

où B_4^0 et B_4^4 sont les seuls termes d'ordre supérieur admis pour cette symétrie. Le terme B_4^4 mixe des états de spins $|S, \pm M_S\rangle$ et $|S', \pm M'_{S'}\rangle$ remplissant la condition $M - M' = \pm 4$ et introduit une forme d'anisotropie dans le plan de base ($x - y$).

4.2.2 Anisotropie d'un agrégat : Composition des anisotropies

L'anisotropie d'un agrégat est le résultat de la combinaison des anisotropies individuelles et des relations de symétrie locale de l'agrégat. Rappelons que ce qui suit n'est strictement valable que si les interactions d'échange dominant devant les anisotropies. Le spin total S doit rester un bon nombre quantique.

Dans le cas simple du dimère, on peut écrire que le Hamiltonien global est la somme de l'interaction d'échange J_{12} isotrope (Heisenberg), des deux contributions individuelles \mathbf{D}_1 et \mathbf{D}_2 et d'un terme issu de l'anisotropie d'échange \mathbf{D}_{12} ⁹ :

$$\hat{H} = J_{12}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{D}_{12} \cdot \mathbf{S}_2 . \quad (4.27)$$

Si S est un bon nombre quantique, i.e. si J_{12} est le terme dominant, on peut obtenir une expression simplifiée de l'anisotropie de l'agrégat :

$$\hat{H} \approx J_{12}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D}_S \cdot \mathbf{S} , \quad (4.28)$$

où \mathbf{D}_S est ainsi la résultante des termes individuels d'anisotropie \mathbf{D}_i et des termes dipolaires \mathbf{D}_{12} . En fonction de ces contributions, l'anisotropie \mathbf{D}_S devient [191] :

$$\mathbf{D}_S = \frac{c_1 + c_2}{2}\mathbf{D}_1 + \frac{c_1 - c_2}{2}\mathbf{D}_2 + \frac{1 - c_1}{2}\mathbf{D}_{12} . \quad (4.29)$$

Les valeurs de c_1 et c_2 sont tabulées pour toutes les paires S_1 et S_2 .

Quel est le comportement de l'anisotropie effective \mathbf{D}_S en fonction des différents paramètres physiques qui nous intéressent ? Dans le cas homonucléaire (formalisme beaucoup plus simple que dans la situation hétéronucléaire), $S_1 = S_2 = S_i$, et en négligeant le terme \mathbf{D}_{12} qui complique un peu les choses, on a $c_2 = 0$ et donc :

$$\mathbf{D}_S = \frac{c_1}{2}(\mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_2) , \quad (4.30)$$

avec :

$$c_1 = \frac{3(S(S+1) - 1) - 4S_i(S_i + 1)}{(2S+3)(2S-1)} . \quad (4.31)$$

Selon la nature de l'état S en question (donc selon la nature de l'interaction d'échange), l'anisotropie \mathbf{D}_S sera différente. Il y a donc une dépendance explicite entre le spin du multiplet en question et son anisotropie effective. Si on prend le cas ferromagnétique alors le fondamental aura un spin $S = 2S_i$ et on obtient :

$$\mathbf{D}_S = \frac{1}{2} \left(\frac{2S_i - 1}{4S_i - 1} \right) (\mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_2) . \quad (4.32)$$

On peut généraliser cette discussion à un agrégat de N spins S_i formant un état fondamental $S = NS_i$, i.e. la valeur maximale possible. L'anisotropie de l'agrégat s'exprime alors par [156] :

$$\mathbf{D}_S = \sum_{i=1}^N \frac{S_i(2S_i - 1)}{S(2S - 1)} |\mathbf{D}_i| \approx \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N |\mathbf{D}_i| \quad (4.33)$$

où, dans l'approximation, on fait l'hypothèse que $2S_i, 2S \gg 1$.

Si tous les termes \mathbf{D}_i sont colinéaires (hypothèse rarement complètement vérifiée mais qui constitue un bon point de départ), alors la relation entre \mathbf{D}_S et \mathbf{D}_i est :

$$\mathbf{D}_S \approx \frac{|\mathbf{D}_i|}{N} . \quad (4.34)$$

En définissant la barrière d'énergie Δ comme $\Delta = |\mathbf{D}_S|S^2$ (cf section suivante), on voit alors que :

$$\Delta \approx |\mathbf{D}_i| \cdot S_i \cdot S . \quad (4.35)$$

9. Il s'agit ni plus ni moins que du terme $\mathbf{S}_i \cdot \overline{J_{ij}} \cdot \mathbf{S}_j$ décrit plus haut.

Dans l'optique d'améliorer la barrière d'énergie des agrégats moléculaires on voit que, dans le cas simple des agrégats ferromagnétiques, la barrière d'énergie dépend linéairement de l'anisotropie, du spin S_i et du spin total S .

La situation est différente dans le cas ferrimagnétique, caractérisé par $S \leq NS_i$. La barrière d'énergie Δ peut alors prendre toutes les valeurs possibles entre 0 et la valeur supérieure Δ_{sup} définie par :

$$\Delta_{sup} = \sum_{i=1}^N \frac{\kappa(2S_i - 1)}{(2S - 1)} S_i \cdot S |D_i|, \quad (4.36)$$

où $\kappa = 1$ pour $S_i > 1$ et $\kappa = 2$ pour $S_i = 1$. Si le spin de l'état fondamental est grand ($2S \gg 1$), on obtient :

$$\Delta_{sup} = \sum_{i=1}^N \kappa(S_i - 1/2) \cdot S_i |D_i|. \quad (4.37)$$

Cette relation montre que la barrière d'énergie maximale possible Δ_{sup} ne dépendra pas de S^2 mais plutôt d'une combinaison linéaire de S_i^2 et D_i . La barrière d'énergie réelle Δ est nécessairement inférieure ou égale à Δ_{sup} . En d'autres termes, la recherche de la plus grande barrière d'énergie possible dans les agrégats moléculaires passe par l'utilisation d'ions magnétiques de grand spin S_i , et d'anisotropie individuelle importante dont les axes de facile aimantation sont parallèles. Le cas de Mn^{3+} avec $S = 2$ et une forte distorsion Jahn-Teller paraît donc un choix judicieux... ce que l'expérience confirme. On voit également que Δ_{sup} varie quasiment linéairement avec N . Dans une approche "simple", on aurait $S \approx NS_i$ et $D \approx N|D_i|$ soit une barrière $\Delta = DS^2 \approx N^3|D_i|$. Ce n'est pas le cas et cela signale le fait que la barrière d'énergie dépend plus de la "coopérativité" des éléments individuels que d'une simple agrégation d'ions magnétiques. C'est pourquoi les stratégies de synthèse visant à augmenter "S" [248, 6] ont eu moins de succès que celles cherchant à augmenter "D" [237] dans la recherche des plus grandes barrières possibles. L'ingénierie chimique visant à augmenter S et D_S indépendamment se heurte donc à de vraies difficultés.

4.3 Modèle du macrospin unique

L'état fondamental d'un agrégat magnétique est caractérisé par deux paramètres cruciaux : son spin total S , fruit des interactions d'échange, et l'anisotropie magnéto-cristalline D_S de l'état S en question. Après avoir discuté rapidement la formation de l'état fondamental et l'existence de l'anisotropie, nous allons considérer les conséquences physiques qui en découlent. Si l'état fondamental est suffisamment isolé des états excités¹⁰, i.e. si les états excités sont, en gros, à des énergies plus grandes que $k_B T$, alors on peut considérer que la molécule se comporte comme un "macro-spin" ou "spin géant" (ce dernier terme dépend du point de vue...). On peut donc associer à la molécule dans son ensemble un spin S collectif sans se soucier des mécanismes qui ont conduit à l'établissement de cet état fondamental (Figure 4.2). C'est ce qui a été communément baptisé "Single-Molecule Magnets" (SMM).

Il s'agit bien sûr d'une simplification remarquable du problème mais dont il s'agit de bien prendre la mesure. Ce n'est pas le cas de tous les agrégats, loin s'en faut, et à tout moment ces états excités, négligés au premier abord, peuvent jouer un rôle crucial

¹⁰ comme nous allons le voir cet "isolement" n'est vrai que dans la mesure où les états excités n'influent pas (trop) sur les propriétés physiques à basse température. En ce sens, chaque situation demande une évaluation spécifique.

dans les propriétés physiques comme l'aimantation ou la dynamique de spin [91, 80]. Ceci est notamment vrai lorsqu'on examine les effets des termes non-diagonaux (faibles en principe) de l'anisotropie, par exemple à travers la relaxation de l'aimantation ou l'effet tunnel quantique de l'aimantation.

4.3.1 Bistabilité magnétique et relaxation de l'aimantation

En présence de la seule anisotropie magnétocristalline uniaxiale D (selon z) et sous champ magnétique \mathbf{H} , un agrégat magnétique dont l'état fondamental a un spin S peut être décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = DS_z^2 + \mu_B \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} \mathbf{S} . \quad (4.38)$$

Si le champ magnétique est parallèle à l'axe de l'anisotropie $H//z$, les niveaux d'énergie des $(2S+1)$ états, en fonction de M_S et H_z , sont :

$$E(M_S) = DM_S^2 + g\mu_B H_z M_S . \quad (4.39)$$

Pour $D < 0$, les états pour lesquels M_S est le plus grand auront l'énergie la plus basse. La différence d'énergie Δ , en champ nul, entre les états de plus basse énergie et ceux de plus haute énergie est donc : $\Delta = |D|S^2$ pour S pair et $\Delta = |D|(S^2 - 1/4)$ pour S impair. Il existe donc une barrière d'énergie de hauteur Δ entre les deux puits de potentiel caractérisés par $M_S < 0$ et $M_S > 0$ (Figure 4.2). L'effet du champ magnétique étant de lever la dégénérescence des états $\pm M_S$.

Cette barrière d'énergie Δ se traduit concrètement par un comportement thermiquement activé de la relaxation de l'aimantation. La mesure de la relaxation de l'aimantation, après saturation sous champ selon une direction de l'aimantation, suit une loi quasi-exponentielle :

$$M(t) \approx M(0) \exp(-t/\tau) , \quad (4.40)$$

où τ est le temps de relaxation. R. Sessoli et al [293] ont mesuré le temps de relaxation sur le composé Mn_{12} -acétate et ont constaté qu'il suivait la loi d'Arrhenius dans la gamme 2K-10K :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(U/k_B T) , \quad (4.41)$$

où l'énergie d'activation U est de l'ordre de 65K et le préfacteur $\tau_0 \approx 10^{-8}$ secs [293, 216]. Ce comportement provient de processus activés thermiquement, i.e que la relaxation s'effectue grâce aux interactions entre les spins et les phonons thermiques¹¹ ("processus Orbach") [331]. L'interaction spin-phonons est une interaction quadratique, i.e. le Hamiltonien spin-phonons contient uniquement des termes de la forme $(\hat{S}_\alpha \cdot \hat{S}_\beta)$ [1], en conséquence seules les transitions de spin $M_s \rightarrow M'_s$ remplissant les conditions suivantes :

$$M_s - M'_s = \pm 1, \pm 2 , \quad (4.42)$$

pourront être induites par le couplage des spins avec le bain de phonons¹². Sans entrer dans des détails trop précis, des transitions (M, M') sont générées par émission ou l'absorption de phonons. Les phonons sont caractérisés par un vecteur d'ondes q et une énergie $\hbar\omega_q$, et seuls les phonons ayant une énergie identique aux différences d'énergie entre les niveaux

11. Les phonons produisent une modulation dans le temps des molécules et, par incidence, des termes d'anisotropie.

12. Cette règle est vraie si le Hamiltonien spin-phonons peut être considéré comme une perturbation de l'Hamiltonien d'anisotropie $D\hat{S}_z^2$ et si il n'y a pas de termes non-diagonaux significatifs.

de spins $|E_{M'} - E_M|$ pourront contribuer à la relaxation. La probabilité de transition $p_{M,M'}$ est pilotée par un élément de matrice de la forme (règle d'or de Fermi) :

$$p_{M,M'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle M, n_q | \mathcal{H}_{s-ph} | M', n_q \pm 1 \rangle|^2 \times \delta(E_{M'} - E_M \pm \hbar\omega_q). \quad (4.43)$$

Le taux de transition $\gamma_{M,M'}$, qui va piloter le comportement de la relaxation à l'équilibre thermodynamique, peut être exprimé, moyennant quelques hypothèses raisonnables¹³, par l'expression suivante :

$$\gamma_{M,M'} \propto \frac{|U_{M,M'}|^2}{c_s} \cdot \frac{(E_{M'} - E_M)^3}{\exp\{\beta(E_{M'} - E_M)\} - 1}, \quad (4.44)$$

où $|U_{M,M'}|$ est un élément de matrice de l'hamiltonien d'anisotropie générale¹⁴ et c_s est la vitesse du son. A partir de ce modèle on peut déduire que le taux de transition sera relativement faible vers le haut de la barrière (i.e. quand $|E_{M'} - E_M|$ est petit) et que c'est donc le comportement du haut de la barrière qui pilotera la valeur absolue de la relaxation de l'aimantation. J. Villain et al [331] ont estimé le temps de relaxation τ effectif pour un système simplifié. Dans la limite $k_B T \ll \Delta$, en champ nul, le temps de relaxation τ est donné par :

$$\tau \propto \frac{c_s^5}{|U_{1,0}|} \cdot \left(\frac{S^2}{\Delta}\right)^3 \cdot \exp(\Delta/k_B T). \quad (4.45)$$

Le temps de relaxation dépend ainsi de la vitesse du son c_s , donc de la nature des liaisons cristallines, de la "dernière marche" de la barrière (terme $|U_{1,0}|$) et de l'anisotropie axiale D comme :

$$\tau \propto \frac{1}{|D|^3} \exp(|D|S^2/k_B T). \quad (4.46)$$

En conséquence, l'énergie d'activation macroscopique U s'identifie bien avec la barrière d'énergie $|D|S^2$ d'une seule molécule :

$$U \equiv \Delta \approx |D|S^2. \quad (4.47)$$

L'état fondamental de Mn₁₂-acétate a un spin total $S = 10$. Cela a été suggéré pour la première fois par Sessoli *et al.* [294, 293] et confirmé par de nombreuses études ultérieures ; notamment par aimantation [315], RMN [145], RPE [29, 181] et diffusion des neutrons [238]. Cet état $S = 10$ est rationalisé schématiquement en considérant un ordre ferri-magnétique : les 8 Mn³⁺ ($S = 2$) étant orientés antiparallèlement aux 4 spins Mn⁴⁺ ($S = 3/2$)¹⁵.

La forte anisotropie uniaxiale $D \approx -0.65$ K de Mn₁₂, principalement due à la distorsion Jahn-Teller (élongation axiale de l'octaèdre MnO₆ des ions Mn³⁺)¹⁶, lève la dégénérescence du multiplet $S = 10$: $M_S = \pm 10, \pm 9, \dots, 0$. Les états $M_S = \pm 10$ et $M_S = 0$ sont séparés par une barrière d'énergie Δ qui bloque la relaxation thermique de l'aimantation [294, 161, 361, 49].

Cet exemple historique montre la démarche ayant permis de mettre en évidence la bistabilité magnétique d'une molécule magnétique. Un agrégat doit donc avoir un spin S

13. On suppose que (1) Les phonons sont à l'équilibre thermodynamique (la population des phonons ne dépend que de $k_B T$) ; (2) Les phonons ont une énergie de la forme $\hbar\omega_q = c_s q$ (modèle de Debye).

14. $|U_{M,M'}|$ est de la forme $|\langle M' | \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} S_\alpha S_\beta | M \rangle|$ où $D_{\alpha\beta}$ est une composante du tenseur général d'anisotropie.

15. Voir chapitre consacré à Mn₁₂ pour plus de détails sur la formation de l'état fondamental.

16. Alors que tous les atomes de Mn ont une géométrie de coordination octaédrale, la distorsion est plus importante pour les Mn³⁺ de la couronne.

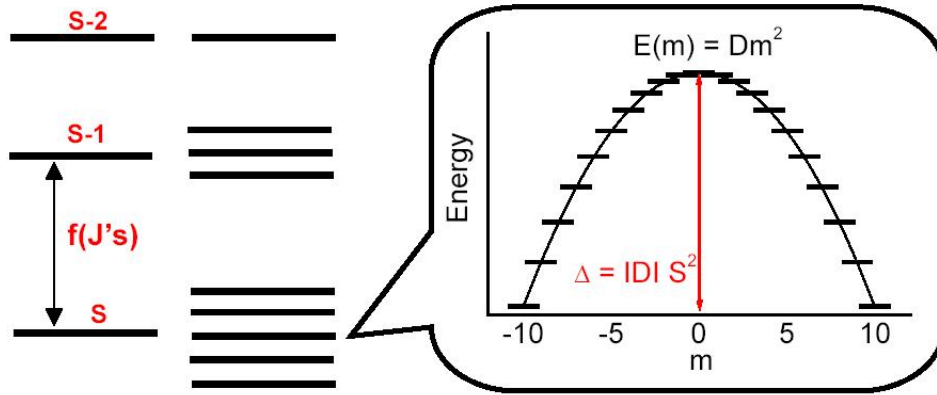


FIGURE 4.2 – Gauche : Représentation schématique des états de spin S pour un aimant moléculaire de type "single-molecule magnet" ou molécule à macro-spin. Droite : Zoom sur l'état fondamental ($S = 10$ ici) dont la dégénérescence est levée par l'anisotropie uniaxiale $D \leq 0$, générant une barrière d'énergie $|D|S^2$ entre les états $M_S = -10$ et $M_S = +10$.

le plus élevé possible et une anisotropie axiale négative importante $D < 0$ afin de pouvoir se comporter comme un macro-spin à haute température, i.e. une barrière d'énergie élevée et un temps de relaxation intrinsèque τ_0 important. Cependant, il y a des limitations importantes. En fonction de la symétrie de la molécule ou des champs magnétiques divers (champ extérieurs, champs hyperfins, etc.), l'énergie d'activation U n'est pas exactement identique à Δ . Par exemple, la molécule de Fe_8 ($[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]_8$) [150, 287, 68, 31] a un spin $S = 10$ mais la molécule n'est pas axiale (symétrie D_2) et possède même un terme rhombique E important : $D \approx -0.29\text{K}$ et $E \approx -0.05\text{K}$ ($E/D = 0.17$)¹⁷. Dans ces conditions, la barrière d'énergie nominale (estimée à partir des mesures de diffusion des neutrons [68] et de RPE [28]) est de l'ordre de 32K tandis que celle extraite des mesures de relaxation est seulement de 24-25K [287] (voir Figure 4.4).

4.3.2 Effet tunnel de l'aimantation

L'effet tunnel de l'aimantation dans les agrégats moléculaires s'est d'abord manifesté par le fait que le temps de relaxation τ ne divergeait pas à basse température. Cette saturation dans la limite $T \rightarrow 0$ a été interprétée comme la preuve d'un effet tunnel à travers la barrière, court-circuitant ainsi la barrière d'énergie [259, 23]. Cependant une preuve microscopique de l'origine moléculaire de l'effet tunnel manquait. C'est en observant des sauts à intervalles réguliers dans le cycle d'hystérésis à basse température en fonction du champ magnétique appliqué (voir Fig -4.5) que L. Thomas et al [315] et J.R. Friedman et al [140] ont montré que l'effet tunnel s'effectuait entre états M_S de part et d'autre de la barrière d'anisotropie de Mn_{12} -acétate à chaque fois que deux niveaux situés de chaque côté de la barrière avaient la même énergie (coïncidence des niveaux). Cet effet tunnel quantique de l'aimantation, responsable d'un temps de relaxation fini à très basse température, a été maintes fois observé [24, 295, 156] et théoriquement expliqué via les spins électroniques et nucléaires ("bain de spins") ou encore les couplages spin-phonons

¹⁷. Il existe aussi des termes d'ordre supérieurs : $B_4^0 = 0.87 \times 10^{-4}$ meV, $B_4^2 = 0.1 \times 10^{-4}$ meV et $B_4^4 = 7.4 \times 10^{-4}$ meV [68].

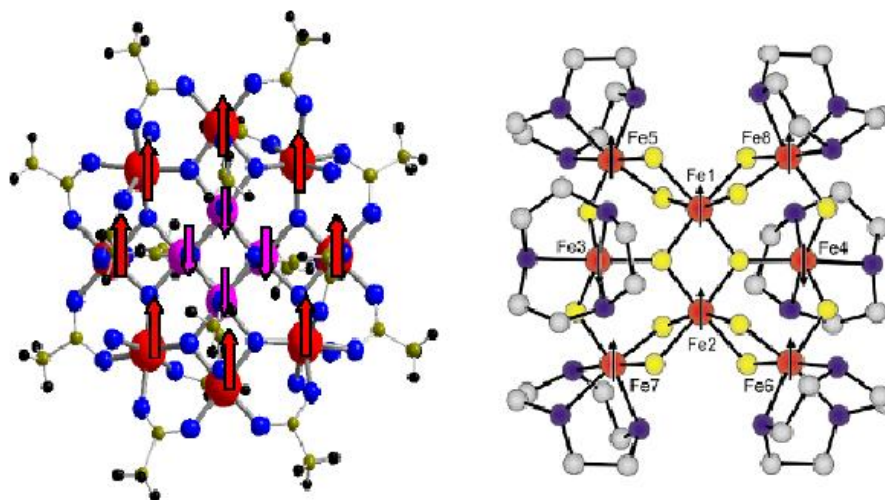


FIGURE 4.3 – Gauche : Structure de Mn_{12} -acétate. Les Mn sont représentés par les grandes sphères (rouge = Mn^{3+} , magenta = Mn^{4+}). L'état fondamental $S = 10$ est schématiquement rationalisé par l'arrangement ferrimagnétique des Mn^{3+} ($S = 2$) de la couronne et des Mn^{4+} ($S = 3/2$) de coeur. Droite : Structure de Fe_8 . Les atomes de Fer sont représentés par les grandes sphères. L'état fondamental $S = 10$ est schématiquement rationalisé par l'arrangement ferrimagnétique des Fe^{3+} ($S = 5/2$).

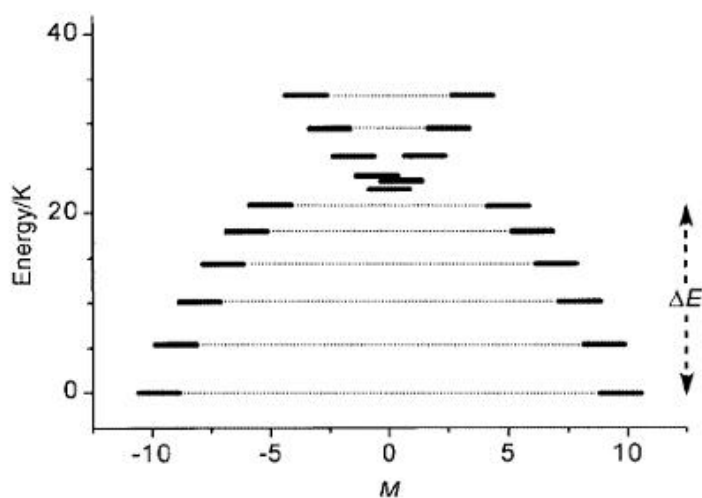


FIGURE 4.4 – Barrière d'énergie de Fe_8 . L'effet du terme rhombique est évident dans le haut de la barrière, contribuant à réduire la barrière thermodynamique mesurée par relaxation de l'aimantation.

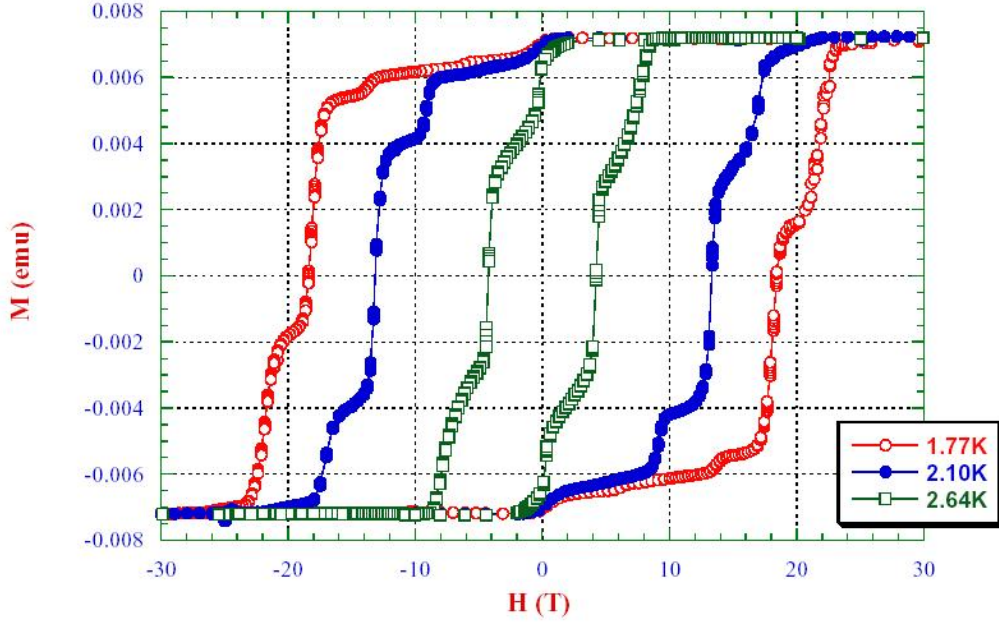


FIGURE 4.5 – Hystérésis de l'aimantation de Mn_{12} -acétate [315].

[264, 267, 332, 139, 156] dans la structure cristalline.

Dans le cas simple (mais assez réaliste pour Mn_{12} -acétate) d'un système qui peut être décrit par :

$$\hat{H} = -|D|\hat{S}_z^2 + g\mu_B \cdot H_z \hat{S}_z . \quad (4.48)$$

Pour deux états M et M' situés de part et d'autre de la barrière, la condition $E_M = E_{M'}$ sera satisfaite pour toutes les valeurs de champ magnétique remplissant la condition :

$$g\mu_B \cdot H_{M,M'} = |D|(M + M') . \quad (4.49)$$

Si on tient compte du terme d'ordre supérieur admis par la symétrie, $B_0^4 \mathbf{O}_0^4 \equiv B_4 S_z^4$ ($B_4 \geq 0$) on a une expression modifiée pour les champs magnétiques de croisement :

$$g\mu_B \cdot H_{M,M'} = |D|(M + M') \left(1 - \frac{B_4}{D}(M^2 + M'^2) \right) . \quad (4.50)$$

Cela permet d'expliquer assez bien la position en champ magnétique des sauts dus à l'effet tunnel mais en aucun cas l'effet tunnel lui-même. Pour que l'effet tunnel puisse exister, il doit y avoir des termes non-diagonaux dans l'Hamiltonien moléculaire. Les termes non-diagonaux sont les termes d'ordre supérieur de l'anisotropie - \mathbf{O}_2^2 (i.e. terme rhombique), \mathbf{O}_4^2 , \mathbf{O}_4^3 , \mathbf{O}_4^4 - ou une contribution transverse de champ magnétique (H_x, H_y) provenant soit d'un champ extérieur appliqué soit de champs internes créés par les interactions dipolaires ou hyperfines. Pour un système ayant la symétrie D_2 on a deux contributions : Une qui est diagonale (dans la base $|S, \pm M_S\rangle$) et ne va donc pas contribuer à l'effet tunnel, et l'autre qui est non-diagonale :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{diag} &= D\hat{S}_z^2 + B_0^4 \mathbf{O}_0^4 + \mu_B g_z H_z \cdot \hat{S}_z , \\ \hat{H}_{off-diag} &= E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + B_2^4 \mathbf{O}_2^4 + B_4^4 \mathbf{O}_4^4 + \mu_B (g_y H_x \cdot \hat{S}_x + g_y H_y \cdot \hat{S}_y) . \end{aligned} \quad (4.51)$$

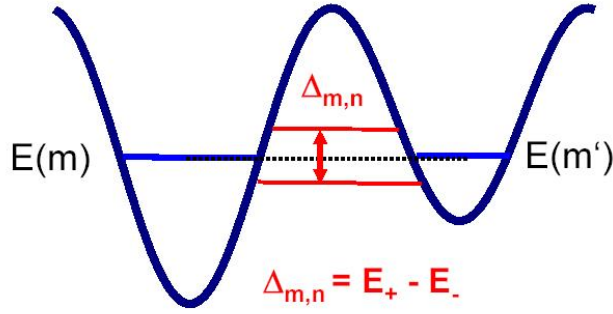


FIGURE 4.6 – Schéma de l'effet tunnel entre les états $E(M)$ et $E(M')$ mis en coïncidence par un champ magnétique longitudinal. Le gap tunnel $\Delta_{m,n}$ est défini comme la différence entre les états E_+ et E_- .

Pour chaque type de terme diagonaux, il existe des règles de sélection qui précisent pour quelles paires (M, M') ¹⁸ l'effet tunnel est possible¹⁹ :

- Pour le terme rhombique, $E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$, l'effet tunnel n'est possible que pour $|M - M'| = 2N$ ($N > 0$ entier).
- Pour le terme $B_4^4 \mathbf{O}_4^4$, on a $|M - M'| = 4N$ ($N > 0$ entier).
- Pour les termes (H_x, H_y) , on a $|M - M'| = N$ ($N > 0$ entier).

Une des propriétés de l'effet tunnel est de conduire à un anti-croisement (ou répulsion de niveaux) des états initialement dégénérés, et donc à l'ouverture d'un "gap tunnel" (théorème de Wigner-Von Neumann) qui peut s'écrire selon certaines conditions [333] :

$$\Delta_{M,M'} = 2 (\Delta_T^2 + (\hbar\omega_T)^2)^{1/2}, \quad (4.52)$$

où $\Delta_T = \frac{1}{2}g\mu_B\delta H_z(M - M')$ est le terme qui dépend de l'écart du champ magnétique H_z par rapport à sa valeur au croisement de niveau. Ce terme est donc nul au moment exact de croisement de niveaux. Le terme $\hbar\omega_T$ dépend explicitement des termes non-diagonaux [324, 325, 173]. Pour exemple, on a pour un champ transverse H_x ²⁰ :

$$\hbar\omega_T = 4|D|S^2 \left(\frac{g\mu_B H_x}{2|D|} \right)^{2S} \cdot \frac{1}{(2S)!}, \quad (4.53)$$

et pour le terme rhombique E :

$$\hbar\omega_T = 4|D|S^2 \left(\frac{E}{8|D|} \right)^S \cdot \frac{(2S)!}{(S!)2}. \quad (4.54)$$

Si $\Delta_T \gg \hbar\omega_T$ alors les spins de chaque coté de la barrière sont assez bien localisés car on s'éloigne de la coïncidence. Dans l'hypothèse où $\hbar\omega_T \approx |(1/2)\Delta_{M,M'} - \Delta_T^2|$, la délocalisation sera maximum, avec une probabilité de présence égale de chaque coté de la barrière.

18. Dans ce cas, il est important de noter que la notation M_S n'est plus rigoureusement exacte car les états sont mélangés. Les états sont donc plus ou moins bien décrits par M et M' en fonction du degré de mélange...

19. Le résultat est déterminé par les élément de matrice $\langle M | \hat{H}_{off-diag} | M' \rangle$ qui sont non nuls.

20. si S est grand, on peut utiliser la formule de Stirling : $S! = S^{S+1/2} e^{-S} \sqrt{2\pi}$.

4.4 Rôle et influence des couplages intermoléculaires

Le modèle à spin unique non seulement demande que les états excités soient relativement éloignés de l'état fondamental mais aussi que les couplages inter-moléculaires soient faibles et ne viennent pas perturber le comportement singulier des molécules. Si ces couplages (super-échanges ou dipolaires) sont trop importants il en résulte une modification des propriétés de relaxation ou de tunneling voire même l'établissement d'un ordre à longue distance.

C'est le cas notamment dans le composé $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CEt})_3(\text{py})_3]_2$ qui consiste en deux dimères de Mn_4 ($S = 9/2$) couplés antiferromagnétiquement par interactions de super-échange du type C – H.. – Cl [349, 350, 298, 301]. La distance entre les deux Mn_4 peut être modifiée par substitution du solvant de cristallisation. On constate une forte dépendance de l'échange avec la distance moyenne entre les deux unités . Ce système peut être décrit par un Hamiltonien assez simple, qui est la somme des deux termes d'anisotropie pour chaque unité Mn_4 et un couplage effectif J_{12} entre les deux agrégats :

$$\mathcal{H}_{tot} = \mathcal{H}_{1,ani} + \mathcal{H}_{2,ani} + J_{12}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 , \quad (4.55)$$

où $S_1 = S_2 = 9/2$. Il y a une forte dépendance de l'échange avec la distance moyenne entre les deux unités. Dans certaines situations, les couplages sont si effectifs que le système s'ordonne à basse température [185, 255, 316] ou devient désordonné [207]. Cet aspect sera traité en particulier dans le chapitre (5.2) consacré à MnMoO_4 .

Chapitre 5

les agrégats comme systèmes modèles

Dans ce chapitre nous traiterons de deux cas spécifiques qui montrent que les agrégats magnétiques peuvent jouer le rôle de "systèmes modèles" pour comprendre la physique des chaînes de spins et les effets transitionnels liés aux interactions inter-moléculaires.

1. Le premier exemple est un anneau de 12 atomes Ni^{2+} ($S = 1$), dans lequel les échanges dominants sont ferromagnétiques et conduisent à un état fondamental $S = 12$. Une faible anisotropie axiale conduit également à une barrière d'énergie de l'ordre de 10 K. Ni_{12} appartient à une famille déjà nombreuse d'anneaux de spins, FM ou AFM, utile pour comprendre la physique à 1D.
2. Le deuxième exemple est MnMoO_4 , un agrégat dont les interactions intra-agrégats sont majoritairement FM, donnant lieu à un état fondamental $S = 10$ mais où les interactions inter-agrégats sont AFM, conduisant ainsi à une transition de phase vers un état ordonné à longue distance à $T_N = 10.7\text{K}$.

5.1 Les anneaux antiferromagnétiques

5.1.1 Présentation

Les anneaux AFM sont considérés comme des modèles en "miniature" des systèmes unidimensionnels (chaînes) en raison de leur topologie : Cela supposerait que les concepts physiques qui pilotent la physique à 1D pourrait s'appliquer "tel que" aux anneaux de spins. Cependant, les réalisations expérimentales montrent que les effets de taille finie des anneaux de spins sont trop dominants pour que l'on puisse y observer expérimentalement une véritable physique à 1D. Malgré cela, les anneaux de spins constituent un terrain d'investigation de choix des effets quantiques.

Il existe maintenant une longue liste d'agrégats magnétiques moléculaires en forme d'anneaux ayant N (de $N = 6$ à $N = 24$) atomes magnétiques. On peut citer les anneaux antiferromagnétiques avec état fondamental singulet ($S = 0$) : Fe_6 [205], CsFe_8 [341, 337], Fe_{10} [308, 113, 188, 288], Fe_{12} [75], Cu_8 [206], $\text{Cr}_{10}\text{Cu}_2$ [296] ou bien encore Cr_8 [20, 326, 79, 5] et ses variantes Cr_7M [69, 82]¹ ou Fe_7Mn [208, 166]. Parmi celles-ci, la molécule Fe_{10} ($[\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$) comportant 10 Fe^{3+} ($S = 5/2$) est une des plus étudiées [308], notamment par diffusion inélastique des neutrons [288]. D'autres anneaux sont ferromagnétiques avec états fondamentaux variant de $S = 3$ pour Cu_6 [205, 146] à $S = 12$ pour Ni_{12} [45]. Un des plus grands anneaux existants est Ni_{24} [124] même si dans ce dernier cas les interactions sont très faibles. D'autres enfin ont des structures en "roue ouverte" telle la molécule en "fer-à-cheval" Cr_6 [256].

Outre le fait que les anneaux de spins AFM sont de bons candidats pour l'observation de l'effet tunnel du vecteur de Néel² \vec{n} [97, 232, 233, 338, 342], comme l'a montré O. Waldmann et al [341] sur le composé CsFe_8 , ces systèmes modèles peuvent tout de même permettre d'explorer la frontière entre 1D et 0D et constituent ainsi un outil supplémentaire pour l'étude des propriétés magnétiques en dimension réduite. Dans la limite $N \gg 1$, les anneaux de spins peuvent-ils être traités comme des objets "1D" i.e. une chaîne de spins bouclée sur elle-même? Dans le cas des anneaux AFM avec état fondamental singulet $S = 0$, on ne semble pas retrouver l'essence de la physique de la chaîne de Heisenberg. En fait, les propriétés de ces anneaux sont assez bien décrites par la théorie des ondes de

1. $\text{Cr}_7\text{M} = [\text{Cr}_7\text{MF}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{16}]$, avec $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$, conduisant à des états fondamentaux $S = 1/2, 1, 3/2$ pour $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$ respectivement.

2. Le vecteur de Néel pour un anneau de N spins s est défini comme $\vec{n} = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^N (-1)^i \vec{s}_i \equiv (\vec{M}_A - \vec{M}_B)/(2\mu_B N s)$.

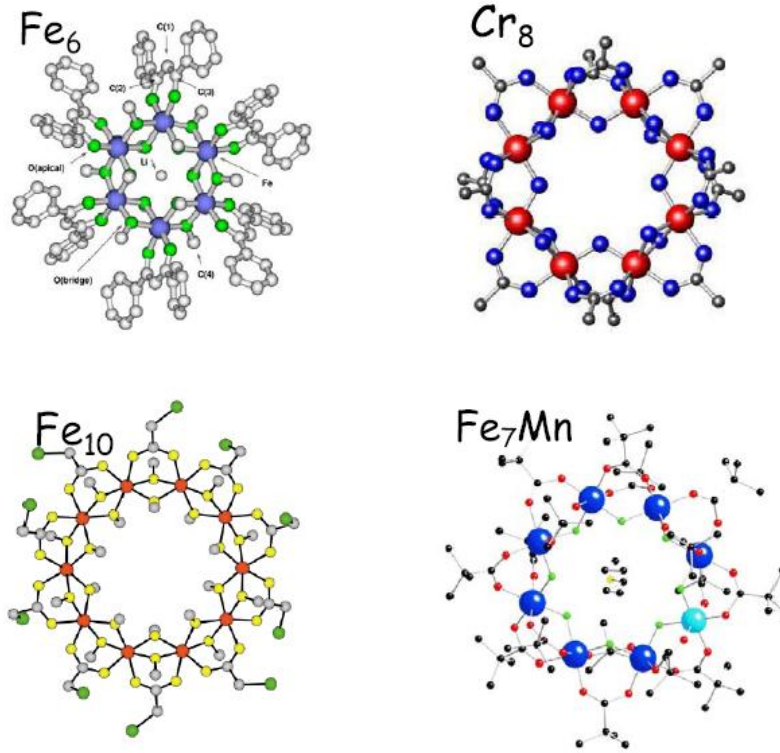


FIGURE 5.1 – Exemples de "roues" ou "anneaux" de spins avec un nombre N pair d'atomes magnétiques. Fe_6 [205], Cr_8 [20], Fe_{10} [308], Fe_7Mn [208].

spins [338, 256]. Comment s'opère le passage d'un système discret à un système continu par augmentation de la taille des anneaux ? Quelle est la pertinence de la conjecture de Haldane sur les systèmes de taille finie [160, 319, 358] ? Quels sont les effets de frustration dans les cas d'anneaux comportant un nombre impair de spins ? Pour progresser dans la compréhension de ces problèmes, des efforts concertés entre physiciens et chimistes de synthèse devront être développés.

5.1.2 Ni_{12} : un système ferromagnétique quasi-1D

Le complexe cyclique $[\text{Ni}_{12}(\text{chp})_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{THF})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (chp = 6-chloro-2-pyridonate) ou plus simplement Ni_{12} est un système cyclique avec échange ferromagnétique. Il faut trois couplages d'échange différents pour expliquer à la fois les mesures neutrons et les mesures de susceptibilité : Deux échanges ferromagnétiques de premiers voisins et un échange antiferromagnétique entre seconds voisins.

La figure (5.2) montre la structure cristalline de Ni_{12} [45]. Les molécules de Ni_{12} sont disposées le long de l'axe c , avec une symétrie S_6 . Il y a deux sites de Nickel indépendants. Ces deux sites sont liés à 6 atomes d'oxygène, via une molécule d'eau, des carboxylates et des pyridonates ou THF. Les sites de Ni ont une coordination locale pseudo octaédrique. Les couplages d'échanges peuvent être schématisés par trois termes : J_1 , J_2 et J_3 (cf figure 5.2) :

$$\mathcal{H}_{\text{Ni}_{12}} = -J_1 \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - J_2 \sum_i \mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2} - J_3 \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}, \quad (5.1)$$

avec la convention : $J > 0$ pour un échange ferromagnétique ; $i = 1, 2, \dots, N-2$ avec $N=12$

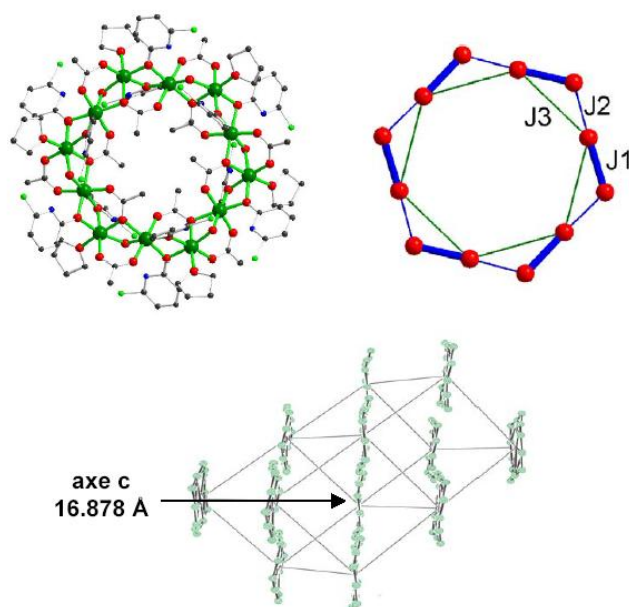


FIGURE 5.2 – Gauche : Structure de Ni_{12} . Droit : Représentation des couplages d'échange

et la condition périodique $i + 1 = 12$. Les mesures d'aimantation³ et de susceptibilité montrent que l'état fondamental possède un spin $S = 12$ [15]. L'échange dominant entre les ions Ni^{2+} ($S = 1$) est donc ferromagnétique, cependant une mesure précise de ces échanges ne pouvait se faire, à partir des mesures de susceptibilité, qu'avec un modèle simple de couplage d'échange uniforme le long de l'anneau : $J_1 = J_2$ et $J_3 = 0$ (cf Fig-5.2).

Nous avons mené des mesures de diffusion inélastique des neutrons⁴ sur ce composé pour comprendre la formation de l'état fondamental via la détermination des couplages d'échange. En raison de la très faible anisotropie globale⁵ de Ni_{12} nous nous limitons au modèle isotrope (Heisenberg).

Dans la gamme d'énergie $0 - 3.8$ meV (Fig.-5.3), il y a deux transitions à 2.85 meV [transition (I)] et 3.35 meV [transition (II)]. Un zoom sur la région intéressante, pour différentes valeurs de Q , est représenté sur le panneau inférieur. Sur TASP (détection avec une énergie finale $E_f = 2.7$ meV), la résolution instrumentale sur la ligne élastique est de $64\mu\text{eV}$ mais monte à $170 \pm 190\mu\text{eV}$ entre 2.8 and 3.4 meV. la faible dépendance en Q s'explique par la présence d'hydrogène causant une forte contribution incohérente et une diffusion multiple importante ayant tendance à émousser la dépendance en Q . Ces transitions (I) et (II) voient leurs intensités baisser continûment quand la température augmente, une forte présomption en faveur de transitions magnétiques⁶ entre l'état fondamental $S = 12$ et les états excités $S = 11$.

3. Mesures isothermes effectuées à 150mK : $M_S = 25.5\mu_B$ et $g = 2.13$.

4. Mesures effectuées sur une poudre ($m = 8g$) non deutériée sur le trois-axes TASP au PSI (Villigen, Suisse).

5. Les mesure de susceptibilité AC indique que la barrière d'énergie dans l'état fondamental est de l'ordre de 10K ; on a donc un paramètre d'anisotropie axiale $D \approx -0.067\text{K}$. Malgré un état fondamental de spin élevé ($S = 12$) on a donc une barrière d'énergie assez faible en raison de la faible anisotropie d'ensemble de la molécule.

6. On observe à la fois une baisse d'intensité, expliquée par le facteur de population de Boltzmann et un élargissement des pics qui peut s'expliquer par la diffusion multiple et les couplages électrons-phonons qui prennent de plus en plus d'importance à mesure que la température augmente.

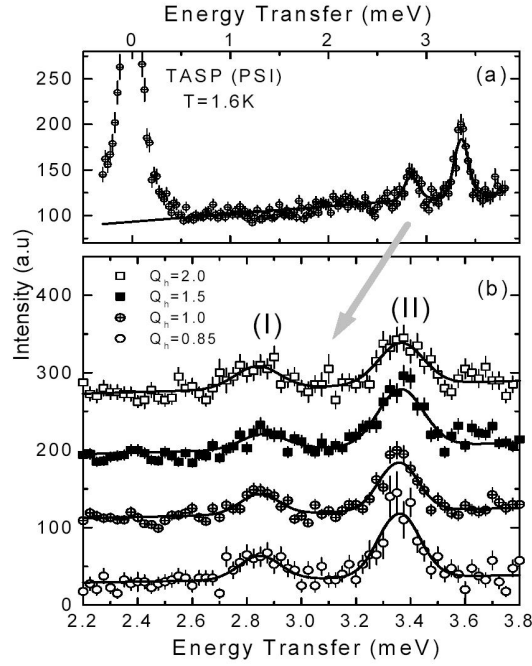


FIGURE 5.3 – Spectre inélastique de Ni_{12} à 1.5K pour plusieurs valeurs de Q . Les courbes d’ajustement des données sont représentées par des lignes continues. Les deux transitions sont notées (I) et (II) [15].

Interprétation des résultats

Deux scenarios, dont les résultats sont résumés sur la Figure (5.4), ont été considérés : a) $J_1 = J_2$, $J_3 = 0$ et b) $J_1 > J_2$, $J_3 = 0$. les niveaux d’énergie ont été calculés par diagonalisation de l’Hamiltonien (5.1) à l’aide de MAGPACK [52]. On retrouve $S = 12$ dans tous les cas où $J_1 > 0$. On voit d’emblée que la dimérisation $J_1 \neq J_2$ modifie considérablement le spectre des niveaux d’énergie et donc la position des transitions. Dans le cas $J_1 = 1.4$ meV et $J_2 = 0.2$ meV, les niveaux $S = 11$ et $S = 10$ sont regroupés en paquets, ce qui n’est pas le cas de la situation uniforme. Les mesures neutrons montrent qu’il n’y a pas de transition magnétique entre 0.5 meV et 2.8 meV, preuve que le modèle uniforme n’est pas adapté. Une forte dimérisation de l’échange principal est donc nécessaire. Le meilleur accord théorie-expérience, avec $J_3 = 0$, est trouvé pour $J_1 = 1.4$ meV et $J_2 = 0.2$ meV. Cependant, l’introduction d’un échange J_3 , dit de second voisin, est rendu nécessaire pour expliquer l’écart entre les deux transitions.

Les états $S = 11$ en fonction de J_3 pour $J_1 = 1.4$ meV et $J_2 = 0.2$ meV sont représentés sur la Figure (5.5). Quand J_3 est FM (> 0), les niveaux $S = 11$ situés autour de 3 meV se regroupent tandis que ceux proches du fondamental se dispersent. Quand J_3 est AFM, c’est l’inverse. Dans ce dernier cas, la compétition entre J_3 et J_2 détermine si les ”dimères” $S = 2$ formés sur le lien J_1 vont s’ordonner parallèlement ou antiparallèlement le long de l’anneau. Pour $|J_3| > |J_1|$, on obtiendrait un état fondamental singulet $S = 0$. Cependant, ce n’est pas le cas ici et l’état fondamental est bien $S = 12$. L’analyse comparée des données neutrons et d’aimantation conduisent aux paramètres suivants : $J_1 = 1.40(5)$ meV, $J_2 = 0.24(3)$ meV et $J_3 = -0.12(2)$ meV. Ces couplages d’échange reflètent la présence de trois chemins de super-échanges différents dans la structure, à la fois par

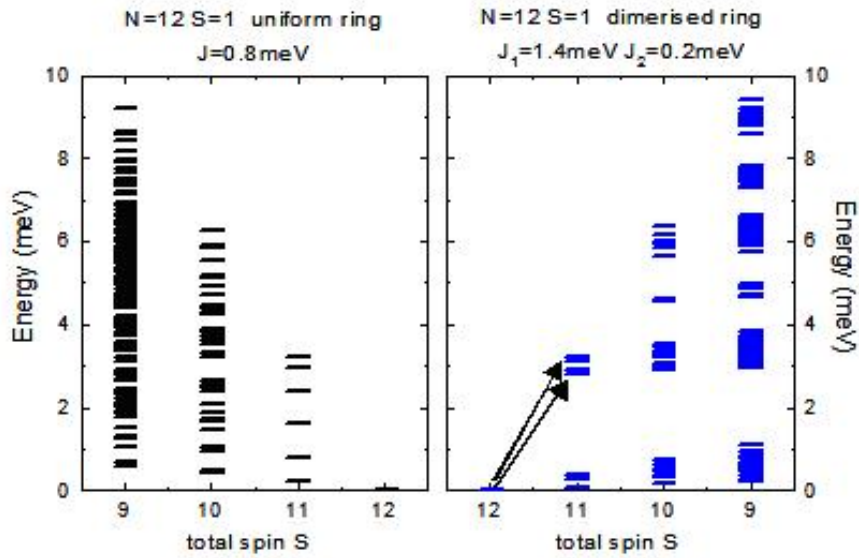


FIGURE 5.4 – Niveaux d’énergie (limités à $S > 9$) et transitions INS observées en fonction des couplages d’échange pour un anneau de 12 spins $S=1$. a) modèle uniforme ($J_1 = J_2$) et b) modèle avec forte dimérisation ($J_1 \gg J_2$). La somme ($J_1 + J_2$) est constante dans les deux cas.

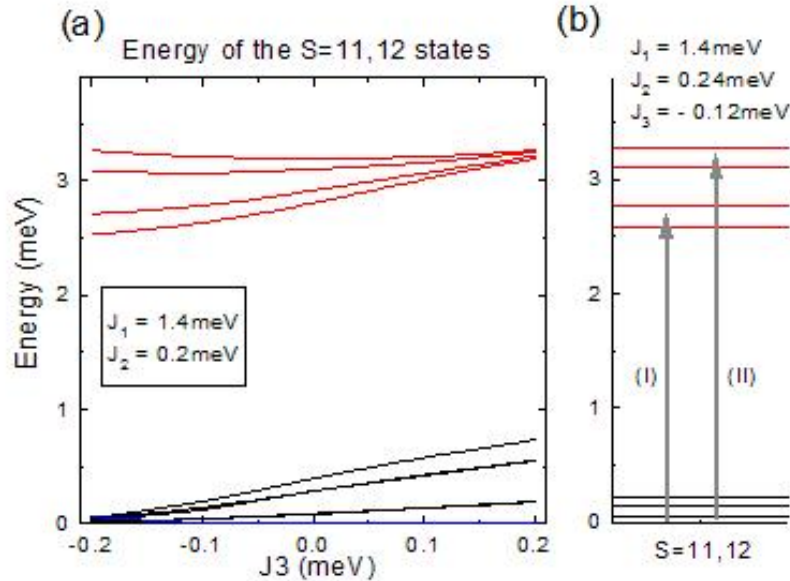


FIGURE 5.5 – Evolution des niveaux d’énergie en fonction de l’interaction de deuxième voisin. a) Niveaux d’énergie calculés pour les états $S = 11$ et $S = 12$ en fonction de l’interaction de second voisin J_3 . b) Diagramme des niveaux d’énergie pour $J_1 = 1.40$, $J_2 = 0.24$ et $J_3 = -0.12$ meV. Les deux flèches indiquent la positions des transitions observées.

les distances et angles de liaisons et par le nombre de chemins possibles entre deux sites voisins de Ni. Les valeurs obtenues et la hiérarchie de ces valeurs est en accord qualitatif avec les études de corrélations magnétostructurales existantes sur les agrégats de Nickel [251, 170]. Des calculs récents de DFT (Density Functional Theory) et comparaison avec la susceptibilité [76] par Venegas et al [327] confirment la dimérisation, même si celle-ci apparaît moins marquée qu'à partir des mesures neutrons, mais indiquent que le couplage de second-voisins J_3 devrait être FM tout en restant faible. Cependant, la présence d'une anisotropie uniaxiale D , faible mais suffisante pour induire une barrière d'énergie de l'ordre de 10 K (⁷) et de faibles couplages inter-moléculaires [15, 195] suffisent à considérablement modifier la susceptibilité à basse température. Un traitement théorique complet devrait donc prendre en compte non seulement les trois couplages décrits ici mais aussi les termes d'anisotropie axiale pour les deux sites inéquivalents de la molécule.

5.2 Ordre magnétique et ondes de spins dans MnMoO₄

5.2.1 Structure

Le composé MnMoO₄ est formé, en première approximation, d'un tetramère d'ions Mn²⁺ ($S = 5/2$) dans une géométrie de type "butterfly" (cf figure 5.7), i.e. un dimère central et deux atomes en position terminale de chaque coté. MnMoO₄ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/m$. Les paramètres de maille sont : $a = 10.47 \text{ \AA}$, $b = 9.52 \text{ \AA}$ et $c = 7.14 \text{ \AA}$ et l'angle β entre \mathbf{a} et \mathbf{c} est de 106.6° . La cellule élémentaire est représentée sur la figure 5.6 (gauche). La structure contient un "tetramère" d'agrégats composé de quatre octaèdres MnO₆ disposés de telle sorte que les agrégats Mn₄O₁₆ ont la symétrie $2/m(C2h)$ (figure 5.6 à droite).

La structure magnétique a été caractérisée par diffraction de neutrons sur une poudre par Attfield et al [21]. On retrouve un alignement FM des 4 moments magnétiques de l'agrégat (le macrospin de l'agrégat est $S = 10$ i.e. $4 \times 5/2$) et un ordre 3D AFM à $T_N = 10.7\text{K}$ des agrégats. Les interactions de super-échange entre agrégats, responsables de la transition de phase vers un ordre à longue distance, se font via les tetrahèdres molybdates MoO₄. La distance entre agrégats est de l'ordre de 7 à 8 \AA et chaque agrégat Mn₄O₁₆ est entouré de 8 agrégats "plus proches voisins", ayant tous, dans la phase ordonnée, une aimantation opposée.

5.2.2 Excitations magnétiques sur une poudre : modèle de champ moyen

Les premières mesures sur poudre ont été menées sur le spectromètre FOCUS⁸. Il s'agissait de voir s'il était possible de suivre en continu l'évolution d'un agrégat isolé, caractérisé par des niveaux d'énergie sans dispersion et parfaitement localisables en énergie, vers un système ordonné caractérisé par des excitations de type "ondes de spins". Le spectre de diffusion des neutrons obtenu à 1.5 K (Figure 5.7) montre clairement quatre pics inélastiques entre 0.5 et 2meV. A plus haute température, ces pics diminuent en énergie,

7. Les propriétés d'anisotropie de Ni₁₂ ne sont pas abordées dans ce chapitre car il s'agit surtout de mettre l'accent sur les différents couplages d'échange de cette molécule. Pour plus de précisions sur l'anisotropie de Ni₁₂ : cf Ref-[15].

8. Mesures sur poudre de MnMoO₄ à $\lambda = 4.75 \text{ \AA}$ entre 1.5 K et 11 K (spectromètre temps-de-vol FOCUS au PSI (Villigen, Suisse)).

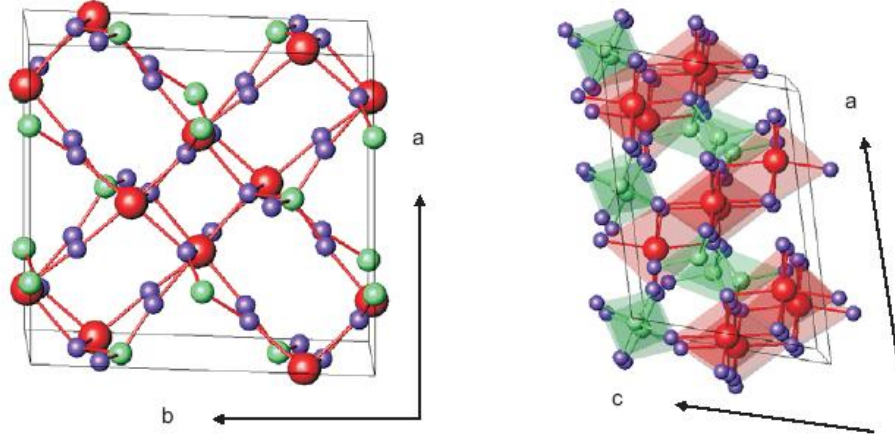


FIGURE 5.6 – Structure de MnMoO_4 . Gauche : cellule élémentaire chimique selon la projection (a-b). Droit : Les agrégats Mn_4O_{16} sont composés de 4 octaèdres MnO_6 en conformation "edge-sharing". Vue selon la projection dans le plan (a-c).

s'affaiblissent en intensité avant de disparaître à la température de Néel, $T_N = 10.7\text{K}$ [255].

Pour rendre compte de ces résultats, on considère un modèle d'agrégat ferromagnétique soumis à un champ moléculaire de Weiss H_{int} généré par les agrégats voisins et non nul quand $T \leq T_N$. L'objectif est de déterminer à la fois les couplages d'échange à l'intérieur des agrégats et d'avoir une bonne estimation des couplages inter-agrégats.

Le Hamiltonien Heisenberg d'échange pour un agrégat isolé de type-butterfly s'écrit :

$$\hat{H}_{intra} = -2J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_4) - 2J' \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 . \quad (5.2)$$

Le couplage des spins naturel pour cette géométrie est : $\mathbf{S}_{12} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_{34} = \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$, et enfin $\mathbf{S} = \mathbf{S}_{12} + \mathbf{S}_{34}$. Dans la phase ordonnée AFM, il faut tenir compte du champ moyen H_{int} créé par les clusters voisins via les interactions d'échange. On obtient ainsi l'énergie des différents états :

$$\begin{aligned} E(S_{12}, S_{34}, S, M_S) &= -J[S(S+1) - S_{12}(S_{12}+1) - S_{34}(S_{34}+1)] \\ &\quad - J'[S_{12}(S_{12}+1) - S_i(S_i+1)] - g\mu_B H_{int} M_S , \end{aligned} \quad (5.3)$$

où $g\mu_B H_{int} M_S$ représente l'énergie Zeeman⁹ associée pour chaque valeur de $M_S = -10, \dots, +10$. Les mesures de diffraction des neutrons [21] ont montré que, dans la phase ordonnée, les spins d'un agrégat sont tous parallèles. On en conclut que le couplage J dans l'Eq. (5.3) est dominant et ferromagnétique tandis que le couplage J' le long de la diagonale courte peut être aussi bien FM qu'AFM.

Pour 4 Mn^{2+} ($S = 5/2$), si $J' < 0$, les états de plus basse énergie sont données par :

$$\begin{aligned} |\Gamma_0\rangle : & E(5, 5, 10, 10) = -50J - 12.5J' - 10g\mu_B H_{int} , \\ |\Gamma_1\rangle : & E(5, 5, 10, 9) = -50J - 12.5J' - 9g\mu_B H_{int} , \\ |\Gamma_2\rangle : & E(4, 5, 9, 9) = -40J - 2.5J' - 9g\mu_B H_{int} , \\ |\Gamma_3\rangle : & E(5, 4, 9, 9) = -40J - 12.5J' - 9g\mu_B H_{int} , \\ |\Gamma_4\rangle : & E(5, 5, 9, 9) = -30J - 12.5J' - 9g\mu_B H_{int} . \end{aligned}$$

9. L'interaction entre agrégat est modélisée par un champ interne effectif H_{int} dans une approche de champ "moyen" ou "moléculaire". $H_{int} = -g\mu_B \sum_i \vec{S}_i = -g\mu_B \vec{S}$.

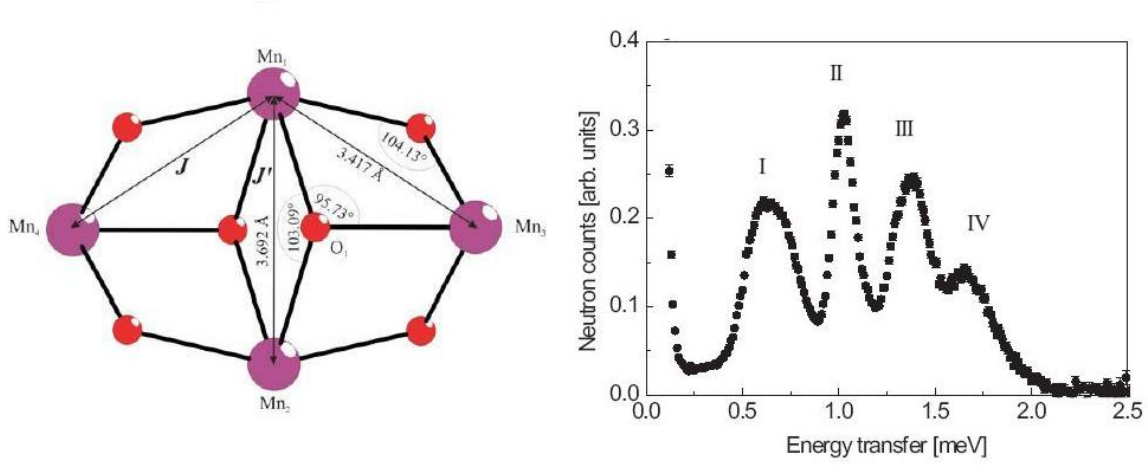


FIGURE 5.7 – Gauche : Structure de l’agrégat Mn_4O_{16} . L’axe \mathbf{a} est perpendiculaire au plan de la feuille. J et J' sont les couplages d’échange. Droite : Spectre inélastique de MnMoO_4 (poudre) obtenu sur FOCUS (PSI) à 1.5K et $\lambda = 4.75 \text{ \AA}$ [255]. Les pics inélastiques (I) à (IV) correspondent aux transitions de l’état fondamental vers les états excités du tétramère.

Si $J' > 0$, il suffit d’intervertir $|\Gamma_2\rangle$ et $|\Gamma_3\rangle$ et cela donnerait des résultats aussi en accord avec l’expérience ; cependant, l’angle de liaison $\text{Mn}_1 - \text{O}_1 - \text{Mn}_2$ (103°) rend plus probable un échange AFM ($J' < 0$). C’est pourquoi on attribue les quatre transitions I, II, III et IV à des transitions de l’état $|\Gamma_0\rangle$ vers les quatre états excités $|\Gamma_1\rangle$, $|\Gamma_2\rangle$, $|\Gamma_3\rangle$ et $|\Gamma_4\rangle$, respectivement.

Les intensités et dépendances en q des trois types de transitions entre $|S_{12}S_{34}SM_S\rangle$ et $|S'_{12}S'_{34}S'M'_S\rangle$ deviennent [144, 165] :

Pour la transition (II) :

$$\begin{aligned} \Delta S = -1, \Delta M_S = -1, \Delta S_{34} = 0, \Delta S_{12} = -1 : \\ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \left[1 + (-1)^{-\Delta S_{12}} \frac{\sin(QR_{12})}{QR_{12}} \right] |A_1^q|^2. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Pour la transition (III) :

$$\begin{aligned} \Delta S = -1, \Delta M_S = -1, \Delta S_{34} = -1, \Delta S_{12} = 0 : \\ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \left[1 + (-1)^{-\Delta S_{34}} \frac{\sin(QR_{34})}{QR_{34}} \right] |A_3^q|^2. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Enfin pour les transitions (I) et (IV) ($\Delta S = 0, -1$ respectivement)

$$\begin{aligned} \Delta S = 0(-1), \Delta M_S = -1, \Delta S_{34} = 0, \Delta S_{12} = 0 : \\ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \left[1 + (-1)^{-\Delta S_{12}} \frac{\sin(QR_{12})}{QR_{12}} \right] |A_1^q|^2 + \left[1 + (-1)^{-\Delta S_{34}} \frac{\sin(QR_{34})}{QR_{34}} \right] |A_3^q|^2 \\ + \left[4 \frac{\sin(\frac{Q}{2} \sqrt{R_{12}^2 + R_{34}^2})}{\frac{Q}{2} \sqrt{R_{12}^2 + R_{34}^2}} \right] A_1^q A_3^q. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Dans ces équations, R_{ij} est la distance entre les ions i et j , et A_j^q sont les éléments de matrice de la forme :

$$\langle S'_{12}S'_{34}S'M'_S | \hat{T}_j^q | S_{12}S_{34}SM_S \rangle, \quad (5.7)$$

où \hat{T}_j^q est l'opérateur tensoriel de rang 1 avec $q = 1$ (cf Sec. 3.2.3). Les dépendances en Q , facteur de structure ou terme d'interférence, sont également explicites [142] et sont en accord avec les mesures expérimentales des dépendances en Q [255]. Le meilleur accord entre théorie et expérience (comparaison des intensités et des dépendances en Q pour les quatre transitions) est trouvé pour :

$$\begin{aligned} J &= 0.051 \pm 0.004 \text{ meV} , \\ J' &= -0.019 \pm 0.003 \text{ meV} , \\ g\mu_B H_{int} &= 0.72 \pm 0.04 \text{ meV} . \end{aligned} \quad (5.8)$$

L'accord est très satisfaisant si on tient compte de l'approche "champ moyen" du modèle. Les déviations observées sur les énergies de transition sont liées au caractère dispersif des modes dans la phase ordonnée [cf section (5.2.3)]. Un autre élément soutenant cette hypothèse est le fait que les largeurs expérimentales sont plus grandes que les résolutions instrumentales. Le décalage vers les basses énergies des transitions (I) à (IV) à mesure que la température augmente est simplement dû à la disparition progressive du champ interne H_{int} qui a le même comportement qu'un paramètre d'ordre.

En considérant un "macrospin" $S = 10$ pour chaque cluster, le champ interne généré par l'ensemble des macrospins voisins peut être évalué au moyen de l'approximation de champ moyen ou "moléculaire" [19] :

$$g\mu_B H_{int} = 2\langle \hat{S}_{cluster} \rangle z J_{int} , \quad (5.9)$$

où $\langle \hat{S}_{cluster} \rangle = 10$ et J_{int} est le paramètre de couplage entre clusters, $z = 8$ est le nombre de clusters voisins dans le sous-réseau opposé. On obtient $J_{int} = -4.5 \times 10^{-3}$ meV, soit un ordre de grandeur plus faible que les couplages intra-agrégats. A partir de l'évaluation de J_{int} on peut calculer, toujours en champ moyen pour un systèmes 3D Heisenberg, la température de Néel T_N [19, 127] :

$$\bar{T}_N = 0.77 \frac{S(S+1)}{3k} 8J_{int} \approx 11.9 \text{ K} , \quad (5.10)$$

ce qui est en très bon accord avec la valeur expérimentale $T_N = 10.7$ K. Ceci renforce l'approche prise de considérer, dans la phase ordonnée, chaque cluster comme un macrospin $S = 10$ et de traiter en champ moyen les couplages entre clusters. Les propriétés magnétiques de MnMoO_4 dans la phase ordonnée 3D sont donc bien décrites en considérant une assemblée de clusters Mn_4 , d'état fondamental $S = 10$, faiblement couplés AFM à leurs voisins. $J = 0.051$ meV and $J' = -0.019$ meV sont les deux interactions dominantes dans le cluster et l'interaction inter-agrégat, dans un modèle de champ moyen, est $J_{int} = -4.5 \times 10^{-3}$ meV.

5.2.3 Mesures sur monocristal : Quels sont les échanges inter-agrégats ?

Résultats expérimentaux

L'étude sur un monocristal de MnMoO_4 a pu être menée pour la première fois sur le spectromètre trois axes RITA-II au PSI¹⁰. Les résultats obtenus à 1.5K, dans la phase

10. Les spectres inélastiques sur monocristaux ont été obtenus sur le trois-axes RITA-II à $T = 1.5$ K. Sur le graphe (a), on compare les spectres autour de deux pics de Bragg différents : (1) $Q = (-1, 0, 0.65) =$

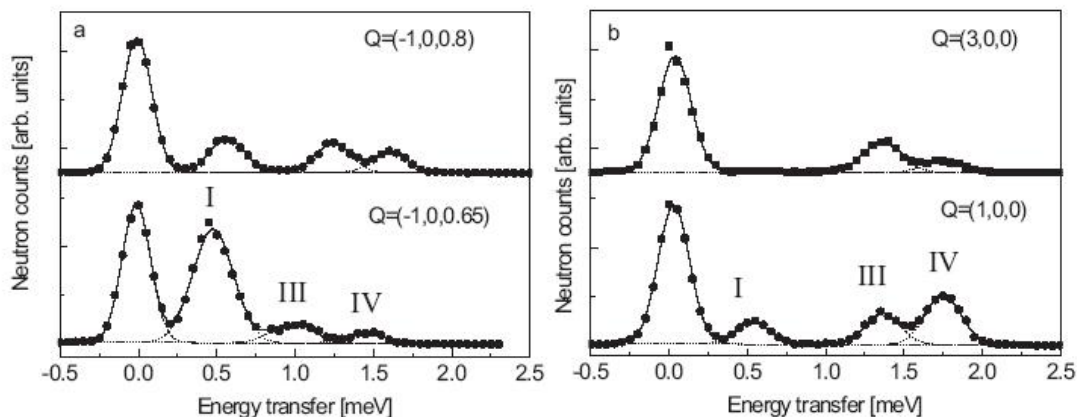


FIGURE 5.8 – Spectre des excitations de spins de MnMoO_4 à $T=1.5\text{K}$ obtenues sur RITA II au PSI (Villigen, Suisse). (a) Dépendance en Q des pics inélastiques. (b) Les deux positions en Q , $(3, 0, 0)$ et $(1, 0, 0)$, sont équivalentes par rapport à la première zone de Brillouin : Même position en énergie mais intensités différentes. Les lignes continues représentent les meilleurs ajustements de courbe.

ordonnée, sont représentés sur la Figure (5.8). Pour des raisons de place, seuls certains résultats choisis seront représentés¹¹. Ces informations révèlent le caractère dispersif des excitations magnétiques telles qu’elles ont été mesurées sur les poudres.

Les scans en énergie le long de plusieurs directions de l’espace réciproque (zones optiques et acoustiques¹² sont représentés sur la Figure (5.10). On voit que les transitions observées sur les poudres ont maintenant une dispersion notable. La Figure (5.9) décrit l’ensemble des scans effectués mais tous les scans eux-mêmes ne seront pas montrés dans ce manuscrit.

Les scans en énergie parallèles à $(0, 0, l)$ sont décrits ainsi : Le scan $A1$ révèle le mode optique car le vecteur d’ondes $Q = (0, 0, L)$ est toujours dans une zone de Brillouin dont le centre est pic de Bragg nucléaire. Le scan $A2$, quant à lui, suit un mode acoustique car il traverse un pic de Bragg magnétique. La Figure (5.10) montre les résultats obtenus le long de $q = (0, 0, l)$ dans la zone acoustique ($A2$), à gauche, et dans la zone optique ($A1$) à droite. On observe (a) un minimum de la dispersion au centre de zone (et un maximum en bord de zone) et (b) que les deux branches supérieures sont parallèles. Dans le cas des branches acoustiques, les cartes d’intensité - voir panel (a) de la Figure (5.10) - montrent la progression de la dispersion de la branche de plus basse énergie. Celle-ci, de plus, baisse en intensité près du pic de Bragg $Q = (-1, 0, \pm 1/2)$ mais gagne beaucoup en intensité au point $Q = (-1, 0, 1/2)$. Les dispersions (positions et intensités) sont représentées sur

$q + \tau$, $q = (0, 0, 0.15)$, $\tau = (-1, 0, 1/2)$ et (2) $Q = (-1, 0, 0.80) = q + \tau$, $q = (0, 0, 0.30)$, $\tau = (-1, 0, 1/2)$ où τ est un point du réseau réciproque. Sur le graphe (b), on voit les spectres autour de deux positions en Q reliées par symétrie : $Q = (1, 0, 0) = q + \tau$, $q = (1, 0, 0)$, $\tau = (1, 0, 1/2)$ et $Q = (3, 0, 0) = q + \tau$, $q = (1, 0, 0)$, $\tau = (3, 0, 1/2)$. Les positions en énergie sont identiques mais, comme la section efficace dépend du facteur de forme magnétique $F(Q)^2$ et du facteur de polarisation, les intensités sont différentes : à $Q = (3, 0, 0)$, la transition de plus basse énergie disparaît même.

11. La majeure partie de l’analyse des résultats sur monocristal a été menée par Petra Häffiger dans le cadre de sa thèse au PSI sous la direction de Albert Furrer [168].

12. Les directions de scans ont été choisies de telle sorte à traverser un pic de Bragg nucléaire ou magnétique. Le type de scans parallèle à $(h, 0, 0)$ (scan $B1$ et $B2$) ou $(0, k, 0)$ (scan $A1$ et $A2$) ainsi que les scans le long de $(0, k, k/2)$ (scan E) changent ”d’acoustique” vers ”optique” et inversement en raison de la forme de la Zone de Brillouin. Dans ce cas, le terme ”optique” ou ”acoustique” fait référence à la zone de Brillouin correspondante au vecteur τ traversé.

q	Q	scan	τ	type	width ΔE [meV]
$(h, 0, 0)$	$(H, 0, 0)$	B1	$(2n, 0, 0)$ $n = 0..2$	op	0.45 - 0.5
	$(H, 0, -1/2)$	B2	$(1, 0, -1/2)$	ac	
$(h, h, 0)$	$(H, H, 0)$	C	$(0, 0, n)$ $n = 0, 1, 2, 3$	op	0.5
$(0, 0, l)$	$(0, 0, L)$	A1	$(n, 0, 0)$ $n = 0, 1, 2$	op	0.3
	$(-1, 0, L)$	A2	$(-1, 0, n/2)$ $n = -1, 1$	ac	0.3
$(0, k, 0)$	$(0, K, 1)$	D1	$(0, 2, 0)$	op	0.5
	$(0, K, 3/2)$	D2	$(1, 0, 0)$	ac	0.5
$(0, k, k/2)$	$(0, K, K/2)$	E	$(2, 0, 0)$	op	0.5
	$(0, K, K/2)$	E	$(1, 0, 0)$	ac	0.5

FIGURE 5.9 – Résumé succinct des scans en énergie le long de différentes directions dans l'espace réciproque. Le vecteur d'onde Q se décompose en q (appartenant à la première zone de Brillouin) et τ , vecteur du réseau réciproque : $Q = \tau + q$. La nature de la branche est indiquée : branche optique (op) ou acoustique (ac).

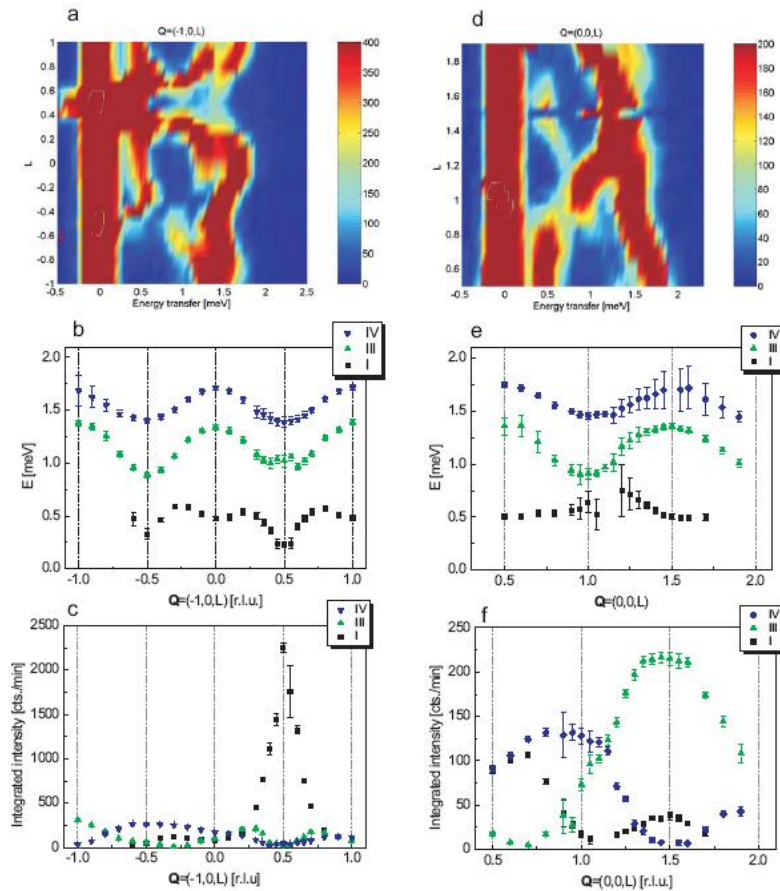


FIGURE 5.10 – Résultats expérimentaux de dispersion le long de $Q = (-1, 0, L)$ (a-c) et $Q = (0, 0, L)$ (d-f). Les figures en couleur [panels (a) et (d)] rassemblent les scans en énergie pour différentes valeurs de Q values. (b) et (e) montrent les dispersions tandis que (c) et (f) montrent les intensités correspondantes. Le centre de zone et les bords de zone de Brillouin sont indiqués par des lignes en pointillés.

les Figures (5.10-b) et (5.10-c). Les lignes en pointillés représentent les centres et bords de zones. Les scans le long de $Q = (0, 0, L)$ sont représentés sur les panneaux de droite (d)-(f). La largeur des modes est de l'ordre de 0.4-0.5 meV pour toutes les dispersions. Il est intéressant de remarquer que les dispersions se comportent de manière analogue dans une direction particulière, à l'exception notable des transitions (II), (IIa) et (IV) dans les directions $(0, k, 0)$ et $(0, k, k/2)$. On voit sur le scan *A1* que la transition (II) n'est pas permise le long de $Q = (0, 0, L)$. D'après les figures (5.10-a) et (5.10-b), correspondant au scan *A2* (partie acoustique), il y a trois pics en bord de zone aux énergies 0.48meV, 1.38meV et 1.71 meV qui peuvent être identifiées aux transitions (I), (III) et (IV) des mesures sur poudre. Les mêmes considérations s'appliquent pour les scans *B1* et *B2* le long de $q = (h, 0, 0)$. Pour le scan *C*, l'identification des excitations peut être obtenue à partir de considérations de symétrie : Au centre de zone, les énergies doivent être égales à celles au centre de zone du scan *A1*. La situation devient plus compliquée dans les directions $q = (0, k, 0)$ et $q = (0, k, k/2)$ en raison de la présence d'une transition non-identifiée (IIa) sur les scans *D1* et *E* (non représentés). Ces excitations ne peuvent pas être expliquées dans le cadre du modèle RPA ("Random Phase Approximation") de l'agrégat (cf [168] pour plus de détails).

Estimation des couplages d'échanges inter-agrégats

Avant d'être en mesure d'expliquer le comportement dispersif des excitations, il faut définir un ensemble raisonnable de couplages d'échange entre les agrégats. En première approximation, on ne considère que les interactions entre plus proches voisins¹³ et en considérant les distances entre les centres de masse des tétramères Mn_4O_{16} , 8 couplages d'échange inter-agrégat semblent devoir être pris en considération mais, pour être plus rigoureux, il faut considérer que des couplages se font via les chemins $Mn-O-Mo-O-Mn$. Si on prend donc tous les voisins connectés au tétramère de référence par un chemin d'échange du type $Mn-O-Mo-O-Mn$, il y a 22 (11x2) couplages possibles. Les différents couplages sont résumés sur la figure (5.11). Après un certain nombre de simplifications¹⁴, le modèle RPA permet d'arriver à un ensemble de relations de dispersion de la forme :

$$\hbar\omega(q)_i^{\pm} = \Delta_i - (M_i)^2 \cdot (J_{AA}(\mathbf{q}) \pm |J'_{AB}(\mathbf{q})|) , \quad (5.11)$$

où A et B dénotent les deux sous-réseaux du systèmes, le signe \pm signale les modes acoustiques (+) et optiques (-), M_i est un élément de matrice de la forme $\langle \Gamma_i | \hat{T} | \Gamma_0 \rangle$, $\Delta_i = E_i - E_0$ est l'énergie séparant l'état Γ_i de l'état fondamental Γ_0 et $\mathbf{q} = (h, k, l)$. Les termes de couplages J_{AA} et J'_{AB} sont les transformées de Fourier de la forme :

$$J_{uv}(\mathbf{q}) = 2 \sum_{i \neq j} J_{ij} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{ij}) , \quad (5.12)$$

avec u et v appartenant aux sous-réseaux A et B respectivement. Finalement, on obtient :

$$\begin{aligned} \hbar\omega(\mathbf{q})_{i,j} &= \Delta_1 - (0.79)^2 \cdot (2J_6 \cos(2\pi k) + 2J_8 \cos(\rho_i \cdot \mathbf{q}) + 2J_9 \cos(2\pi h) \\ &\pm |2J_5[\cos(\pi(h+k)) + \cos(\pi(-h+k))] + 2J_7 \cos(2\pi l)|) . \end{aligned} \quad (5.13)$$

13. Il y a bien un "creux" dans la dispersions de la transition I (zone acoustique) sur le scan *A2*. Celui-ci pourrait provenir de l'effet de couplages entre second voisins. En tout cas, cette interaction implique des objets distants de 14.3 Å ce qui est beaucoup plus que les autres chemins d'échange. De plus, c'est le seul endroit où on observe un tel comportement. En toute hypothèse, on peut, sans grande crainte, négliger les interactions de second voisins.

14. Notamment en négligeant l'interaction J_{10} .

J_i coupling parameter spin alignment	interaction vector $\vec{\rho}_i$	exchange pathway angles [°]	length of exchange pathway [Å]
$J_5 \uparrow\downarrow$	$\pm(1/2, 1/2, 0)$ $\pm(-1/2, 1/2, 0)$	Mn2-O3-Mo1-O4-Mn1 159, 107, 159	7.815
$J_7 \uparrow\downarrow$	$\pm(0, 0, 1)$	Mn2-O3-Mo1-O3-Mn2 159, 113, 159	7.709
$J_6 \uparrow\uparrow$	$\pm(0, 1, 0)$	Mn1-O5-Mo2-O5-Mn1 167, 111, 167	7.684
$J_8 \uparrow\uparrow$	$\pm(1/2, 1/2, 1)$ $\pm(-1/2, 1/2, 1)$ $\pm(1/2, -1/2, 1)$ $\pm(1/2, 1/2, -1)$	Mn2-O4-Mo1-O3-Mn2 123, 107, 159	7.872
$J_9 \uparrow\uparrow$	$\pm(1, 0, 0)$	Mn2-O3-Mo1-O3-Mn2 159, 113, 159	7.829
$J_{10} \uparrow\uparrow$	$\pm(1, 0, 1)$ $\pm(-1, 0, 1)$	Mn2-O4-Mo1-O4-Mn2 124, 117, 124	8.037

FIGURE 5.11 – Nomenclature des couplages d'échange inter-agrégats appartenant ou pas au même sous-réseau.

où les ρ_i sont définies dans la Table (5.11).

A partir de là, un ajustement des paramètres pour une branche, effectué simultanément dans toutes les directions permet de déterminer les paramètres importants, couplages intra-agrégats (via les gaps Δ_i) et les couplages inter-agrégats J_x définis sur la Figure (5.11) :

$$\begin{aligned}
\Delta_I &= 0.65 \pm 0.02 \text{ meV} , \\
\Delta_{II} &= 1.07 \pm 0.02 \text{ meV} , \\
\Delta_{III} &= 1.27 \pm 0.02 \text{ meV} , \\
\Delta_{IV} &= 1.75 \pm 0.02 \text{ meV} , \\
\Delta_{IIa} &= 0.75 \pm 0.02 \text{ meV} , \\
\Delta_{IIIa} &= 1.40 \pm 0.02 \text{ meV} , \\
J_6 &= J_8 = 20 \pm 0.5 \text{ } \mu\text{eV} , \\
J_9 &= 49 \pm 0.5 \text{ } \mu\text{eV} , \\
J_5 &= J_7 = -10 \pm 0.5 \text{ } \mu\text{eV} .
\end{aligned} \tag{5.14}$$

En regard de la complexité du problème, l'accord entre les résultats expérimentaux et le modèle est satisfaisant : Les valeurs de Δ_I , Δ_{II} , etc. en particulier sont excellentes lorsqu'on les compare aux valeurs déduites des mesures sur poudre. Mises à part les transitions (IIa) and (IIIa) qui ne sont pas du tout expliquées, le modèle brièvement décrit ici est en bon accord avec les mesures expérimentales. Le modèle d'agrégat et son cortège de faibles couplages inter-agrégats est donc un bon modèle de départ. En fait, si le caractère dispersif des excitations magnétiques peut être bien décrit en termes d'agrégats faiblement couplés dans une approximation de phase aléatoire (RPA), on arrive assez vite aux limites de l'exercice. Les déviations par rapport au modèle initial dans certaines directions cristallographiques montre bien les insuffisances du modèle de macrospin. Il faut donc, pour être au plus près de l'expérience, traiter les spins Mn^{2+} individuellement [168].

5.2.4 Conclusion

Les mesures sur monocristaux viennent compléter celles sur poudre et confirment dans une très grande mesure le modèle initial basé sur un modèle de champ moyen, à savoir que MnMoO_4 est un agrégat de spin $S = 10$ qui subit une transition de phase antiferromagnétique à $T_N = 10.7\text{K}$ sous l'influence de faibles couplages inter-moléculaires. Dans la phase ordonnée, le suivi des modes d'ondes de spin a permis de déterminer, dans un modèle RPA, certains de couplages d'échange inter-agrégats. Tous les modes observés ne peuvent néanmoins pas être expliqués par ce modèle qui trouve ici ses limites. Ces expériences démontrent par ailleurs que la physique des agrégats de spins peut être étudié à l'aide d'oxydes métalliques tels MnMoO_4 .

Chapitre 6

Frustration Magnétique dans les agrégats

Ce chapitre est consacré aux effets de frustration géométrique des couplages d'échanges tels qu'ils peuvent être observés dans les agrégats magnétiques. Comme on a pu le voir en Introduction, la plupart des études sur les systèmes magnétiques frustrés concernent les réseaux étendus, caractérisés par un ordre à courte distance ou quasi-longue distance. Dans le cas des agrégats magnétiques, il s'agit en revanche de la frustration intra-moléculaire. Celle-ci peut alors être étudiée sans se soucier des interactions inter-moléculaires. Nous verrons que ces effets conduisent à des états fondamentaux singuliers.

6.1 Mn₄ butterfly

Le cas du composé [Mn₄O₂(O₂CPh)₆(dpm)₂], appelé Mn₄-butterfly [70], est exemplaire de l'effet de la frustration magnétique dans un système "simple" [37]. Il s'agit d'une structure par laquelle on réalise un état fondamental hautement dégénéré. Ce composé consiste en 4 ions Mn³⁺ ($S = 2$) disposés selon l'arrangement géométrique dit "butterfly". Plusieurs autres exemples ont été publiés ces dernières années : Mn₄³⁺ [334, 214, 18], (Mn₃³⁺ : Mn²⁺) [7], (Mn₂³⁺ : Mn₂²⁺) [360] and Ni₄²⁺ [135, 110].

La structure de Mn₄-butterfly et le schéma des couplages sont représentés sur la Figure (6.1). L'agrégat (de symétrie C_2) consiste en 4 ions Mn³⁺ ($S = 2$) où deux Mn forment le "corps" et deux autres les "ailes" de part et d'autre. Chaque Mn extérieur est lié aux deux Mn centraux par des ponts μ_3 -oxo and benzoate. L'environnement des Mn centraux est celui d'une pyramide carrée tandis que celui des Mn extérieurs est celui d'un octaèdre distordu.

6.1.1 Résultats expérimentaux

La susceptibilité magnétique¹, représentée sous la forme du produit χT , est visible sur la Figure (6.2-a). On observe que χT ne sature pas, même à 300K. La valeur attendue, pour un système complètement paramagnétique est beaucoup plus élevée que la valeur observée : $\chi T \approx \frac{N\mu_B^2}{3k_B} g^2 n S(S+1) \approx 11.3 \text{ emu.K/mol}$ (avec $g = 1.94$, $n = 4$ et $S = 2$) contre $\approx 7 - 8 \text{ emu.K/mol}$ expérimentalement. De plus, la baisse constante de χT entre 300K et 25K indique la présence de fortes interactions AFM dans l'agrégat. Le comportement à basse température (en dessous de 20 K) est dû principalement à la forte anisotropie uniaxiale des ions Mn³⁺. La courbe d'aimantation à 1.8 K [voir Figure (6.2-b)] montre qu'il n'y a pas non plus de saturation, même à 5T ($M/N\mu_B \approx 5 - 6$ à 5T).

Les principaux résultats de diffusion inélastique des neutrons² sont représentés sur les Figures (6.2-c) et (6.2-d). La résolution élastique dans les deux cas est $\approx 0.15 - 0.17 \text{ meV}$. On observe deux pics magnétiques situés à (I) $\hbar\omega_I \approx 1.50 \text{ meV}$ et (II) $\hbar\omega_{II} \approx 1.75$

1. Conditions de mesures sur SQUID (Quantum MPMS XL-5) : Mesures de susceptibilité : $T = 1.8 - 300 \text{ K}$ et un champ magnétique de $H = 0.1 \text{ Tesla}$. Mesure d'aimantation : $T = 1.5\text{K}$ et $H = 0 - 5 \text{ Tesla}$. Les échantillons sont insérés dans une matrice d'eicosane afin d'empêcher un effet de torque sous champ magnétique. Les données sont corrigées des contributions diamagnétiques, estimés à partir des constantes de Pascal : $\chi_{dia} \approx -7.34.10^{-4} \text{ emu/mol}$.

2. Les poudres sont placées dans un conteneur rectangulaire en Aluminium d'épaisseur 20x20x3 mm. Les expériences ont été menées sur IN6 à l'ILL avec $\lambda = 4.1 \text{ \AA}$ et sur FOCUS au PSI (Suisse) avec $\lambda = 4.3 \text{ \AA}$ and $\lambda = 5.8 \text{ \AA}$. Les détecteurs à tube-³He couvrent une gamme d'angle importante - $2\theta = 10 - 114^\circ$ pour IN6 et $2\theta = 10 - 130^\circ$ pour FOCUS - donnant accès à une gamme très large de vecteurs de diffusion Q . Les mesures ont été faites à différentes températures entre 1.5K et 30K et corrigées du bruit de fond et de l'efficacité des détecteurs (cellule vide + référence de Vanadium). La réduction des données a été faite en utilisant INX (pour l'ILL) ou NINX (pour le PSI). Tous les calculs de simulation de spectres ont été effectués en utilisant le programme MAGPACK [51, 52].

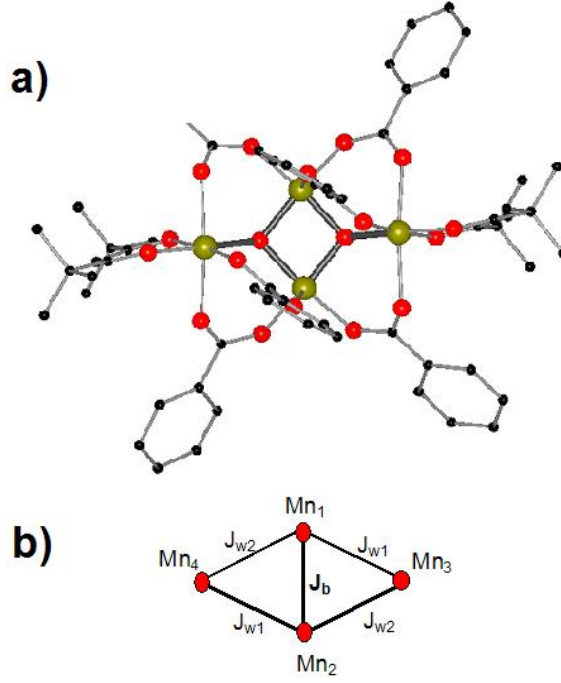


FIGURE 6.1 – Molécule et schéma des échanges : Mn_4 -butterfly. (a) Structure de $[Mn_4O_2(O_2CPh)_6(dpm)_2]$ vue le long de l'axe \vec{c} . Les sphères solides symbolisent les ions Mn^{3+} ions. Les ions Mn^{3+} extérieurs ont un environnement octaédrique distordu. (b) Représentation schématique de l'agrégat et de couplages d'échanges.

meV. Le pic à $\hbar\omega \approx 0.75$ meV (labelisé α) est un pic parasite (car absent de mesures faites à $\lambda = 5.8$ Å [37]). Le pic à $\hbar\omega \approx 0.55$ meV (astérisque) est présent seulement sur IN6³ et est dû à la diffusion par le porte-échantillon en Aluminium qui apparaît précisément pour des longueurs d'ondes de $\lambda = 4.1$ Å. A plus haute énergie, on observe plusieurs pics très larges en énergie qui sont attribués, sur la base de leurs dépendances en température et en Q , à des phonons. Une des difficultés de ce système est que la deutériation était impossible, ce qui explique le niveau élevé de diffusion incohérente.

6.1.2 Couplages d'échange et rôle de l'anisotropie

Après inspection des angles et distances de liaisons entre les ions Mn, le schéma de couplage le plus simple entre les ions Mn consiste en trois échanges : J_b entre les deux Mn centraux, Mn_1 et Mn_2 ; J_{w1} et J_{w2} entre les atomes centraux et les atomes extérieurs, Mn_3 et Mn_4 (cf figure 6.1-b). Le Hamiltonien correspondant, en y incluant un terme d'anisotropie est donc⁴ :

$$\mathcal{H}_1 = -2J_b \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - 2J_{w1} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_4) - 2J_{w2} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) + \sum_{i=1}^4 D_i \hat{S}_{i,z}^2, \quad (6.1)$$

où le dernier terme rend compte de l'anisotropie uniaxiale des ions Mn^{3+} . Dans le cas isotrope et symétrique ($D_i = 0$ et $J_{w1} = J_{w2} = J_w$), le Hamiltonien devient :

$$\mathcal{H}_1 = -J_b \mathbf{S}_{12}^2 - J_w (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_{12}^2 - \mathbf{S}_{34}^2), \quad (6.2)$$

3. Il y a un autre pic parasite (labelisé β) qui a été vu sur IN6 mais pas sur FOCUS.

4. Par convention un paramètre d'échange négatif indique un couplage AFM.

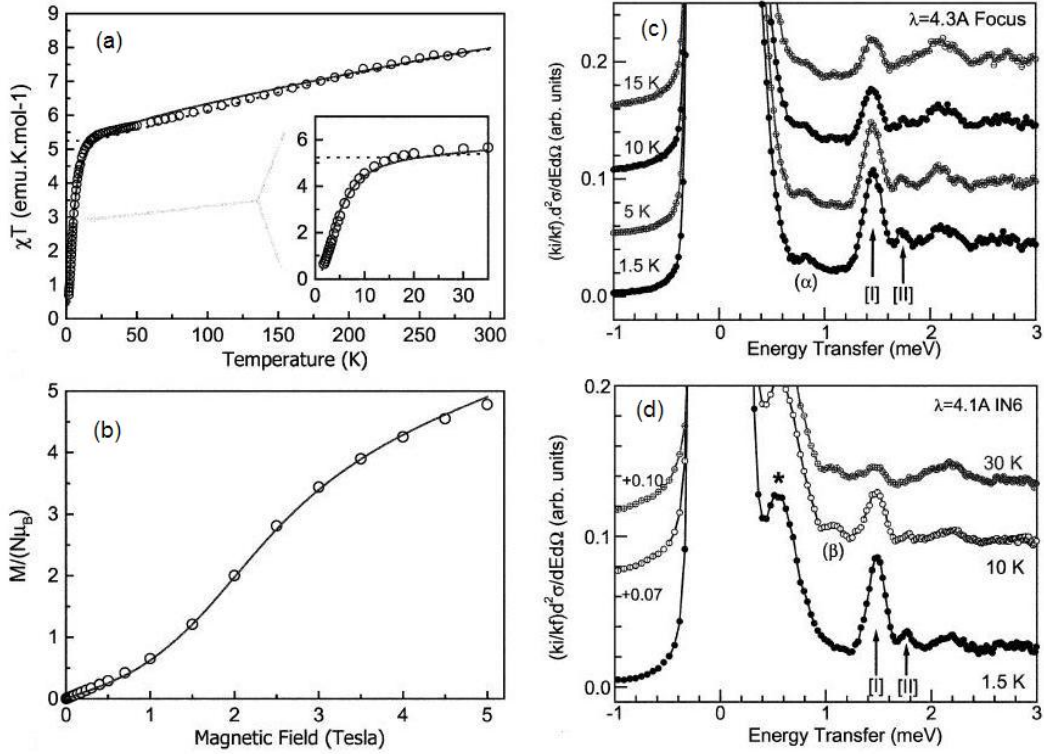


FIGURE 6.2 – (a) Susceptibilité magnétique de Mn_4 -butterfly mesurées sous $H=0.1$ T. (b) courbe d’aimantation à $T=1.8$ K. Les courbes calculées à partir du modèle discuté dans le texte sont représentées par les lignes continues. Le meilleur accord global est obtenu pour $J_b = -4.80 \pm 0.10$ meV, $J_{w1} = +0.10 \pm 0.002$ meV, $J_{w2} = -0.10 \pm 0.002$ meV, $D = -0.47 \pm 0.01$ meV et $g = 1.94 \pm 0.03$. La courbe en pointillés correspond au modèle ”symétrique” ($J_{w1} = J_{w2}$) avec les paramètres suivants : $J_b = -3.35$ meV, $J_w = J_{w1} = J_{w2} = -0.05$ meV and $g = 1.87$. (c) Spectre INS à $\lambda = 4.3$ Å obtenu sur FOCUS à différentes températures. Les spectres représentent la somme intégrée sur tous les détecteurs ($10^\circ < 2\theta < 130^\circ$). (d) Spectre INS à $\lambda = 4.1$ Å obtenu sur IN6 à différentes températures. Les spectres représentent la somme intégrée sur les détecteurs aux petits angles (angle moyen $2\theta = 40.4^\circ$) ; La gamme de Q est $Q \approx 1.0 - 1.5 \text{ \AA}^{-1}$.

avec $\mathbf{S}_{12} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_{34} = \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$ et $\mathbf{S} = \mathbf{S}_{12} + \mathbf{S}_{34}$. Les niveaux d'énergie pour les états $|S, S_{12}, S_{34}\rangle$ sont alors :

$$E(S, S_{12}, S_{34}) = -J_b S_{12}(S_{12} + 1) - J_w [S(S + 1) - S_{12}(S_{12} + 1) - S_{34}(S_{34} + 1)] , \quad (6.3)$$

où $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 2$, $0 \leq S_{12} \leq 4$, $0 \leq S_{34} \leq 4$ and $|S_{12} - S_{34}| \leq S \leq S_{12} + S_{34}$. Avec ce modèle simplifié, un ajustement des paramètres aux courbes de susceptibilité conduit à : $J_b \approx -3.35$ meV, $J_w = -0.05$ meV, $g = 1.87$. L'interaction J_b entre les deux ions centraux est donc de loin la plus importante ce qui correspond à une situation particulière : le dimère central est dans un état singulet ($S_{12} = 0$) à basse température et les ions extérieurs sont très largement découplés du dimère central. L'état fondamental, dans cette hypothèse, est donc dégénéré 5 fois car tous les états ayant $S_{12} = 0$ et $S_{34} = S = 0, 1, 2, 3, 4$ ont la même énergie. La simulation, avec ces paramètres, est représentée par la courbe en pointillés sur la figure (6.2a). L'accord est bon jusqu'à $T \approx 20 - 25$ K mais ce modèle simplifié ne rend pas compte des mesures de diffusion des neutrons.

La section efficace de diffusion des neutrons est donnée par l'équation (3.10) et les règles de sélection habituelles pour les transitions entre un état $|S, M\rangle$ et un état $|S', M'\rangle$ - $\Delta S = 0, \pm 1$ et $\Delta M = 0, \pm 1$ - s'appliquent⁵. A celles-ci il faut ajouter les règles de sélection sur les états intermédiaires de spins. On a donc 4 règles de transition :

$$\begin{aligned} \Delta S &= S' - S = 0, \pm 1 , \\ \Delta M &= M' - M = 0, \pm 1 , \\ \Delta S_{12} &= 0, \pm 1 \text{ et } \Delta S_{34} = 0 , \\ \Delta S_{34} &= 0, \pm 1 \text{ et } \Delta S_{12} = 0 , \end{aligned} \quad (6.4)$$

Les transitions ayant à la fois $\Delta S_{12} = \pm 1$ et $\Delta S_{34} = \pm 1$ ne sont pas permises [110, 13]. Une fois établies les règles de sélections pour les transitions, l'examen des données expérimentales soulèvent quelques difficultés.

- Premièrement, le régime paramagnétique ne peut pas être atteint expérimentalement ; cela signifie, entre autres, que le facteur de Landé g et le couplage dominant J_b ne peuvent pas être déterminés indépendamment à partir des mesures de susceptibilité et d'aimantation⁶. Ils sont "corrélés". On obtient un bon accord avec $J_b = -4.8$ meV (en accord avec les mesures neutrons) et $g = 1.94$.
- Le deuxième problème est le régime basse température : Seule l'introduction d'une anisotropie uniaxiale (D_i) sur les sites octaédriques Mn_3 and Mn_4 et des couplages J_{w1} et J_{w2} différents peut expliquer le comportement à basse température de la susceptibilité et les mesures neutrons.

Comment justifier deux échanges différents entre le dimère central et les sites extérieurs ? En premier lieu, les distances $\text{Mn}_1 - \text{Mn}_3$ and $\text{Mn}_2 - \text{Mn}_3$ et les angles $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$ sont différents [37]. Comme les spins S_1 et S_2 forment un singulet, $S_{12} = 0$, leurs contributions (D_1 et D_2) à l'anisotropie globale seront quasiment nulles⁷. Dès lors, seuls comptent les termes des sites extérieurs : D_3 et D_4 . Les axes de la distorsion Jahn-Teller pour les deux sites, Mn_3 et Mn_4 , sont considérés comme parallèles [70] : $\vec{D}_3 = \vec{D}_4 = D$ (cf Figure-6.2). On peut, à partir de cette hypothèse, écrire :

$$\mathcal{H}_{ani} = \sum_{i=1}^4 D_i \hat{S}_{i,z}^2 \approx D(\hat{S}_{3,z}^2 + \hat{S}_{4,z}^2) . \quad (6.5)$$

5. Ces règles de sélection ne sont nécessaires et suffisantes que pour les dimères [144].

6. On ne peut pas déterminer l'ensemble des paramètres avec les seules mesures de susceptibilité et d'aimantation en raison de la frustration due à la topologie des interactions

7. Avec $D_1 = D_2 = \pm 0.47$ meV, l'effet sur les niveau d'énergie sera au maximum de l'ordre de 4 % .

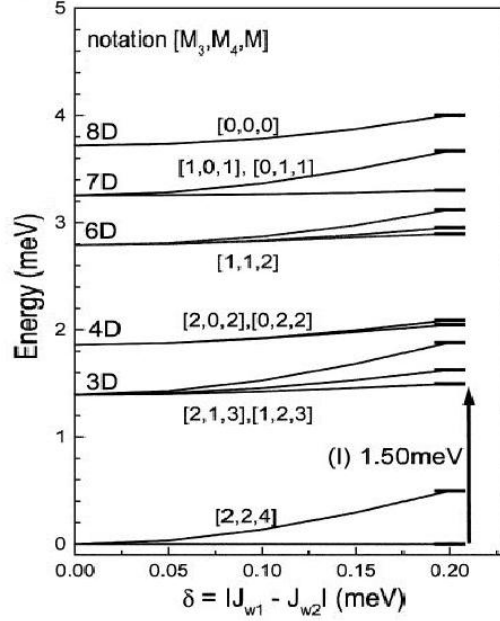


FIGURE 6.3 – Niveaux d'énergie en fonction des principaux paramètres d'échange et d'anisotropie. Le diagramme montre les niveaux basse énergie restreints au secteur de spin $S_{12} = 0$. Les états sont classifiés selon la base $|M_3, M_4, M\rangle$. M est la projection totale le long de z du système formé par les deux spins non-couplés $S_3 = S_4 = 2 : M = M_3 + M_4$. Les niveaux d'énergie calculés sont représentés en fonction de $\delta = |J_{w1} - J_{w2}|$ avec $J_b = -4.80$ meV, $J_{w1} = +0.10$ meV et $D = -0.47$ meV. On retrouve les niveaux d'énergie définis par l' Eq (6.6) lorsque $J_{w1} = J_{w2}$ (partie gauche du graphe). Le meilleur accord avec les données est obtenu pour $|J_{w1} - J_{w2}| \approx 0.2$ meV (partie droite du graphe). La flèche indique la position de la transition neutron correspondant au pic (I) d'énergie $\hbar\omega = 1.50$ meV.

L'effet principal de cette anisotropie est de lever la dégénérescence de l'état fondamental. Dans la base $|M_3, M_4, M\rangle$, où $M = M_3 + M_4$ est la projection le long de z du système composé de deux spins $S = 2$ *non-couplés*, on obtient pour $D < 0$, les niveaux d'énergie :

$$\begin{aligned}
E(0, 0, 0) &= +8|D|, \\
E(0, 1, 1) = E(1, 0, 1) &= +7|D|, \\
E(1, 1, 2) &= +6|D|, \\
E(0, 2, 2) = E(2, 0, 2) &= +4|D|, \\
E(2, 1, 3) = E(1, 2, 3) &= +3|D|. \\
E(2, 2, 4) &= 0
\end{aligned} \tag{6.6}$$

Les niveaux d'énergie, en fonction du paramètre $\delta = |J_{w1} - J_{w2}|$, sont représentés sur la Figure (6.3). On a alors une bonne estimation de la nature des pics observés par diffusion des neutrons : La transition (I) correspond à une transition entre deux états du fondamental $E(2, 2, 4) \rightarrow E(2, 1, 3)$ ou $E(1, 2, 3) : \hbar\omega \approx 1.50$ meV $\approx 3|D|$ soit $D \approx -0.5$ meV (un D positif ne donne pas de bons résultats avec les autres mesures). Un ajustement des paramètres ($J_b, J_{w1}, J_{w2}, D, g$) à partir des données de susceptibilité et de neutrons permet de déterminer les paramètres du problème :

$$\begin{aligned}
J_b &= -4.8(1) \text{ meV} \quad J_{w1} = +0.10(1) \text{ meV} \quad J_{w2} = -0.10(1) \text{ meV}, \\
D &= -0.47(1) \text{ meV} \quad g = 1.94(3).
\end{aligned} \tag{6.7}$$

Le faible pic magnétique (II) à $\hbar\omega \approx 1.75$ meV, visible sur la Figure (6.2), est expliqué en introduisant un faible terme rhombique $E[(\hat{S}_{3,x}^2 - \hat{S}_{3,y}^2) + (\hat{S}_{4,x}^2 - \hat{S}_{4,y}^2)]$ dans l'équation (6.5). On trouve : $D \approx -0.48$ meV et $E \approx |0.045|$ meV⁸.

Pour résumer, les deux Mn^{3+} de coeur sont fortement couplés par un échange AFM, $J_b = -4.8$ meV, tandis que les Mn^{3+} extérieurs sont très faiblement couplés via les ions du coeur par deux couplages faibles, FM et AFM respectivement : $J_{w1} = +0.1$ meV et $J_{w2} = -0.1$ meV. La frustration intrinsèque générée par la structure "butterfly" [191] est donc levée par la présence de couplages "body-wing" légèrement différents les uns des autres et par l'anisotropie magnéto-cristalline. Les effets de frustration conduisent à des propriétés magnétiques qui n'auraient pas pu être comprises sans l'apport des neutrons car la détermination *univoque* de tous les paramètres pertinents sur la seule base des mesures de susceptibilité n'est pas possible [227]. Cela montre également que des paramètres, apparemment faibles et marginaux, peuvent avoir un effet très important.

6.2 V_{15} : Une molécule complexe réduite à un triangle ?

6.2.1 Structure et magnétisme basse température

Le complexe polyoxovanadate $\text{K}_6[\text{V}_{15}\text{As}_6\text{O}_{42}(\text{D}_2\text{O})] \cdot 8\text{D}_2\text{O}$ (V_{15}) contient 15 V^{4+} spins ($S = 1/2$) distribués sur 2 hexagones extérieurs et un triangle central [Figure (6.4)]. La forme globale est quasi-sphérique et l'agrégat a une symétrie D_3 , trigonale (groupe d'espace $R\bar{3}c$ avec $a = 14.029$ Å, $\alpha = 79.26^\circ$) [244, 149, 27]. Les distances $V-V$ sont comprises entre 2.87 Å et 3.05 Å. Les ions V^{4+} sont disposés en trois "couches" : 2 hexagones qu'entourent un triangle et chacun des deux hexagones contient trois paires de "dimères" $V-V$ fortement couplés par les ponts "oxo". Comme le montre la figure (6.4), trois couplages sont importants pour comprendre la phase basse température : Les couplages de premier voisin (estimés à $J \approx 70$ meV et $J' \approx 13$ meV) et les couplages de second voisins (estimés à $J'' \approx 26$ meV) [203, 263, 278, 201, 59]. Chaque site du triangle central est couplé aux hexagones via les couplages $J_1 \approx J'$ and $J_2 \approx J''$. Il n'y a pas de couplage direct entre les spins sur le triangle central : Ces couplages se font *via* les hexagones, ce qui conduit à une grande frustration géométrique⁹. A basse température ($T \leq 100$ K), les spins des hexagones sont bloqués dans un état singulet $S = 0$ et il ne reste plus que les trois spins sur le triangle pour contribuer au magnétisme à basse température¹⁰.

Au premier ordre, le spectre d'énergie est donc celui d'un triangle AFM de spin-1/2 : Deux doublets de Kramers $S = 1/2$ (dégénérés en énergie)¹¹ et un quartet $S = 3/2$. Les

8. Le terme rhombique E explique la position du pic (II) mais a très peu d'impact sur les courbes de susceptibilité ou d'aimantation.

9. Il est aussi possible qu'il y ait des couplages directement entre spins du triangle. En effet, il y a un échange via les hexagones ("dessus" et "dessous") avec une distance caractéristique $d(V - O - V_{\text{hex}} - O - V) \approx 10$ Å et un autre par l'intermédiaire des "ponts arsenic" $d(V - O - \text{As} - O - \text{As} - O - V) \approx 10$ Å. On peut estimer ce dernier à $J \approx 0.7 - 0.8$ meV dans le composé V_{12} [34, 35], mais dans ce cas la distance est beaucoup plus faible : $d(V - O - \text{As} - O - V) \approx 5.3$ Å. On doit donc s'attendre à une contribution très faible des ces deux types d'échange.

10. Les couplages intermoléculaires sont très faibles (quelques milliKelvin au plus) et peuvent donc être ignorés.

11. Pour un système de spin demi-entier, la symétrie par renversement du temps impose une dégénérescence au moins égale à deux. Comme nous le verrons, ceci n'est vrai que pour un triangle équilatéral (tous les J égaux) et en l'absence de termes d'anisotropie d'échange ou d'échange anti-

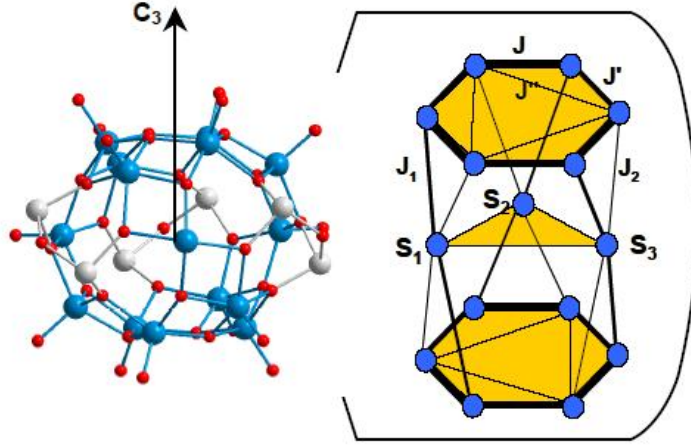


FIGURE 6.4 – (a) Structure de l’anion dans $[V_{15}As_6O_{42}]^{6-}$. Les 15 V^{4+} forment deux couches hexagonales distordues extérieures et un triangle interne. (b) Représentation schématique des couplages d’échange entre les ions V^{4+} en considération des types de ponts oxygène présents dans les chemins d’échange (distance et angle).

premières mesures d’aimantation [Figure (6.5)] ont permis d’estimer à 0.315 meV (3.7K) l’écart d’énergie entre les états $S = 1/2$ et $S = 3/2$ [99, 100, 101] ce qui a été confirmé par les premières mesures de diffusion des neutrons [92, 93]. En revanche, l’aimantation à basse température¹² a mis en évidence la présence d’un gap d’énergie ($\Delta \approx 7 - 8\mu\text{K}$ soit 80 – 100 mK) entre les deux doublets de Kramers ce qui a fait de V_{15} un système prototype pour l’étude des systèmes à deux niveaux quantiques (modèle de Landau-Zener) et, notamment, les effets de relaxation (adiabatique) et de couplages avec les phonons (effet Bottleneck) [99, 100, 101, 130]. Ces résultats ont conduit à de nombreuses études ultérieures utilisant aussi bien la conductivité optique [102], la résonance magnétique [335], l’absorption résonnante de photons [347], la RMN [204] ou la diffusion Raman [363]. Des expériences récentes de RPE pulsée ont montré la possibilité d’observer des oscillations de Rabi de longue durée (de l’ordre de 0.1ms) dans le composé V_{15} [41].

La physique de système doit donc, en principe, pouvoir être décrite par un modèle très simple de triangle AFM $S = 1/2$:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{DM} + \mathcal{H}_H , \quad (6.8)$$

où \mathcal{H}_0 est le Hamiltonien pour un triangle :

$$\mathcal{H}_0 = J_{12}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + J_{13}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + J_{23}\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 , \quad (6.9)$$

\mathcal{H}_{DM} est le terme de Dzialoshinskii-Moriya¹³ :

$$\mathcal{H}_{DM} = \mathbf{d}_{12}\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 + \mathbf{d}_{23}\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3 + \mathbf{d}_{13}\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_3 , \quad (6.10)$$

symétrique.

12. Les mesures d’aimantation montrent que le modèle purement équilatéral est insuffisant. En particulier, la largeur du saut d’aimantation aux plus basses températures est trop grand pour être expliqué dans le cadre de ce modèle. D’autres effets interviennent, notamment l’effet d’élargissement des niveaux en raison d’interactions antisymétriques ou de couplages d’échange inéquivalents.

13. En raison de la symétrie C_3 on aura : $\mathbf{d}_{ij}^z \equiv \mathbf{d}^z$.

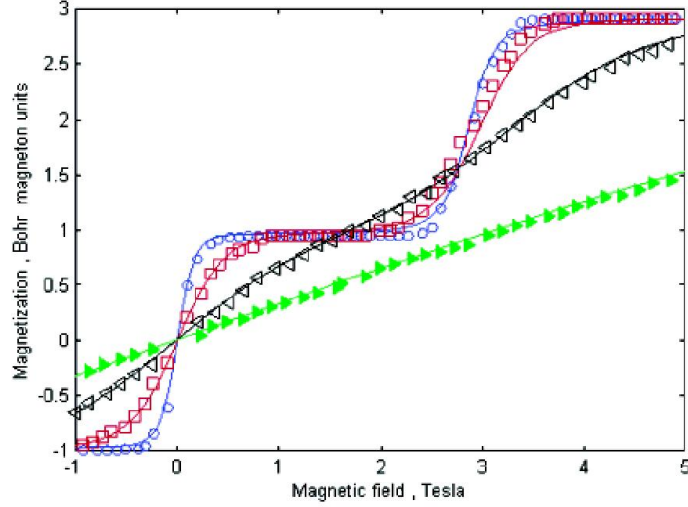


FIGURE 6.5 – Aimantation ($H \perp C_3$) de V_{15} à $T=0.1\text{K}$ (cercles), $T=0.3\text{K}$ (carrés), $T=0.9\text{K}$ (triangles vide), $T=4.2\text{K}$ (triangles pleins). D'après Chiorescu et al [99].

\mathcal{H}_H est le terme Zeeman :

$$\mathcal{H}_H = \mu_B \mathbf{H} (g_1 \mathbf{S}_1 + g_2 \mathbf{S}_2 + g_3 \mathbf{S}_3) . \quad (6.11)$$

Les tenseurs g_i sont supposés être diagonaux avec les composantes : $g_{i,x}$, $g_{i,y}$ and $g_{i,z}$. L'effet Zeeman classique s'applique sur les états $M_S = \pm 1/2, \pm 3/2$. L'axe z est le long de l'axe de symétrie C_3 .

Dans le cas du **triangle équilatéral**, ($J_{ij} = J_0 > 0$), l'état fondamental consiste en deux doublets de Kramers $S = 1/2$ séparés du quartet $S = 3/2$ par une énergie $3J_0/2$. Dans la base $|S_{12}, S, M\rangle$, les fonctions d'ondes de ces deux doublets de Kramers sont : $\Psi_0^{\pm 1/2} = |0, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$ et $\Psi_1^{\pm 1/2} = |1, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$ ou une combinaison linéaire de celles-ci. Si les échanges ne sont plus égaux, il y a ouverture d'un gap $2\Delta_0$ entre les deux doublets de Kramers [Equ. (3.34)] :

$$2\Delta_0 = \frac{J}{2} \sqrt{(2 - \alpha_+)^2 + 3\alpha_-^2} . \quad (6.12)$$

Dans la situation scalène les fonctions $\Psi_0^{\pm 1/2}$ et $\Psi_1^{\pm 1/2}$ ne sont plus fonctions propres du système. L'énergie des états Ω ($S = 3/2$), par rapport au doublet de plus basse énergie est $E_{3/2} = \Delta_0 + (J_{12} + J_{13} + J_{23})/2 = \Delta_0 + 3\bar{J}_0/2$ où \bar{J}_0 est la moyenne des J_{ij} . En faisant l'hypothèse que $\Psi_0^{\pm 1/2}$ est le doublet de plus basse énergie¹⁴, on obtient les énergies pour chacun des états :

$$\begin{aligned} \Psi_0^{\pm 1/2} &= -\Delta_0 \pm g_{1/2} \mu_B H / 2 , \\ \Psi_1^{\pm 1/2} &= +\Delta_0 \pm g_{1/2} \mu_B H / 2 , \\ \Omega^{\pm 3/2} &= 3\bar{J}_0 / 2 \pm 3g_{3/2} \mu_B H / 2 , \\ \Omega^{\pm 1/2} &= 3\bar{J}_0 / 2 \pm g_{1/2} \mu_B H / 2 . \end{aligned} \quad (6.13)$$

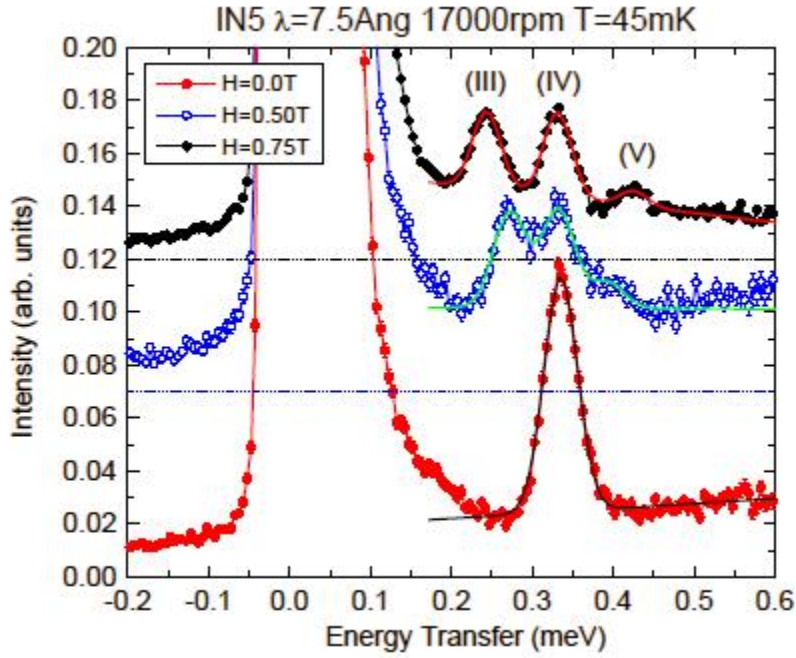


FIGURE 6.6 – Spectre inélastique (IN5) des neutrons de V_{15} . (a) Spectres obtenus à 0; 0.5; 0.6; 0.75 et 1.0T pour des longueurs d’onde variées ($\lambda = 7.5 - 11\text{\AA}$). Les données représentées sont obtenues pour des gammes en Q entre 0.2 \AA^{-1} et $1.1-1.4 \text{ \AA}^{-1}$.

6.2.2 Résultats expérimentaux

Les expériences ont été menées sur le spectromètre à temps-de-vol IN5 à l’institut Laue-Langevin (ILL, France) en utilisant des neutrons de longueur d’onde $\lambda = 7.5, 9$ and 11\AA ¹⁵. Les spectres inélastiques obtenus à $\lambda = 7.5\text{\AA}$, 9.0\AA et 9.0\AA pour différentes valeurs du champ magnétique sont représentés sur les Figures (6.6) et (6.7). En champ nul, on observe qu’une seule transition d’énergie $\approx 0.335 \text{ meV}$ avec une largeur de $\Gamma \approx 41\mu\text{eV}$ (1.5 fois plus large que la résolution instrumentale¹⁶). Lorsque le champ magnétique augmente, on voit apparaître plusieurs nouvelles transitions, de chaque côté du pic central. On voit aussi émerger des pics à basse énergie, dont l’énergie augmente linéairement avec les champs magnétiques appliqués. Ces deux pics sont séparés par un gap de l’ordre de $\approx 25-30\mu\text{eV}$ ¹⁷. Les cinq transitions observées sur la Figure (6.7) sont labélisées (I) à (V) et certaines ont une dépendance linéaire avec le champ magnétique (voir aussi Fig.-6.8). A $T = 45 \text{ mK}$ le facteur de population de Boltzmann fait que toutes ces transitions ont pour état initial le plus bas des deux doublets de Kramers. Les transitions (I) et (II) sont donc des transitions intra-doublets d’énergie $\hbar\omega_I = h = g\mu_B H$ et $\hbar\omega_{II} = h + 2\Delta_0$, et les transitions (III) à (V) sont des transitions entre le doublet fondamental et les états $S =$

14. Ceci n’est strictement vrai que si on est en présence d’une distorsion isocèle du triangle, mais on peut faire dans un premier temps cette hypothèse.

15. La résolution instrumentale (ligne élastique) est $\Gamma = 28\mu\text{eV}$ à 7.5\AA , $\Gamma = 18 - 21\mu\text{eV}$ à 9.0\AA et $\Gamma = 12\mu\text{eV}$ à 11\AA . Nous avons utilisé une poudre polycristalline de masse $m = 4.6\text{g}$, complètement deutériée, et placée dans un conteneur plat et rectangulaire. conditions : $T = 40 - 50\text{mK}$, $H = 1 \text{ T}$ et data corrigés par le bruit de fond et l’efficacité des détecteurs.

16. Pour $\lambda = 9.0\text{\AA}$, la résolution est meilleure et, en champ nul, la largeur du pic principal à 0.335 meV est toujours de l’ordre de $40\mu\text{eV}$ (la largeur intrinsèque est donc de $40\mu\text{eV}$).

17. Leurs largeurs sont situées entre 17 et $19\mu\text{eV}$, soit dans la limite de la résolution instrumentale ce qui contraste avec les pics de plus haute énergie qui sont plus larges.

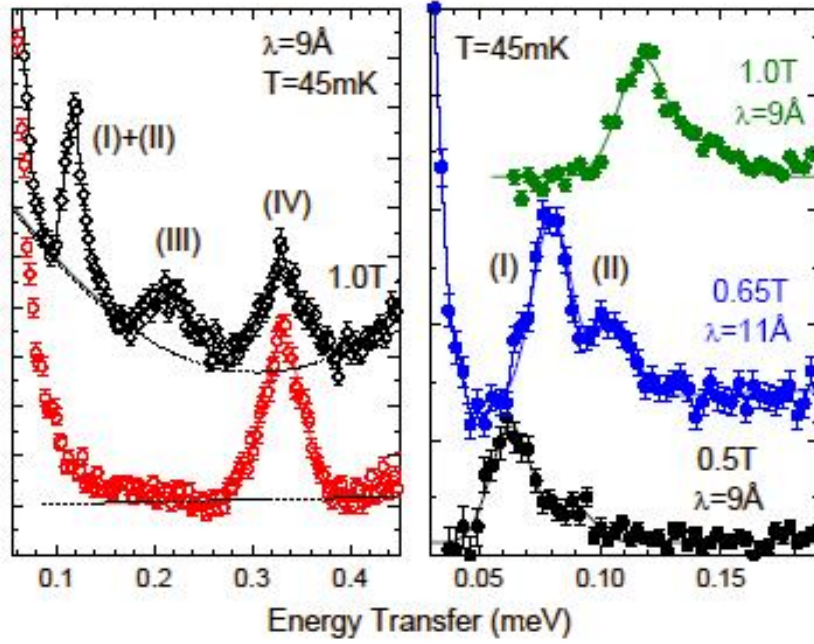


FIGURE 6.7 – Spectre inélastique (IN5) des neutrons de V_{15} pour différentes valeurs de champ magnétique.

$3/2$: $\hbar\omega_{III} = 3\bar{J}_0/2 + \Delta_0 - h$, $\hbar\omega_{IV} = 3\bar{J}_0/2 + \Delta_0$ et $\hbar\omega_V = 3\bar{J}_0/2 + \Delta_0 + h$. Le meilleur accord expérimental (neutron + susceptibilité) est trouvé pour les paramètres suivants : $g = 1.98(3)$, $2\Delta_0 = 27(3)\mu\text{eV} \approx 0.31(4)\text{K}$ et $\bar{J}_0 = 212(2)\mu\text{eV} \approx 2.46\text{K}$. Le facteur de Landé est en bon accord avec les mesures RPE [27] et la valeur moyenne de l'échange effectif est aussi en bon accord avec les mesures d'aimantation [100].

6.2.3 Modélisation : trimère sous champ magnétique

Considérons tout d'abord le cas du triangle isocèle (cf chapitre 3.2.3). Avec comme base $|S_{12}, S, M\rangle$, les éléments de matrice de la forme $\langle S_{12}, S, M | T_1 | S'_{12}, S', M' \rangle$ conduisent aux résultats suivants :

$$\begin{aligned} |\langle 0, 1/2 | T_1 | 1, 1/2 \rangle|^2 &= 1/2 \quad \text{et} \quad |\langle 0, 1/2 | T_1 | 1, 3/2 \rangle|^2 = 1, \\ |\langle 1, 1/2 | T_1 | 0, 1/2 \rangle|^2 &= 1/2 \quad \text{et} \quad |\langle 1, 1/2 | T_1 | 1, 3/2 \rangle|^2 = 1/3. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Pour les transitions intradoublets $S = 1/2 \rightarrow S' = 1/2$ ($\Psi_0^{\pm 1/2} \rightarrow \Psi_1^{\pm 1/2}$ ou l'inverse), on obtient l'expression suivante pour $I(\mathbf{Q})$:

$$I(\mathbf{Q}) \propto \frac{1}{6} (1 - \cos \mathbf{u}_{12}). \quad (6.15)$$

Pour les transitions $S = 1/2 \rightarrow S' = 3/2$, on a :

$$\begin{aligned} I(\mathbf{Q}) &\propto \frac{1}{3} (1 - \cos \mathbf{u}_{12}) \quad \text{si} \quad \Delta S_{12} = 1, \\ I(\mathbf{Q}) &\propto \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{3} \cos \mathbf{u}_{12} - \frac{2}{3} \cos \mathbf{u}_{13} - \frac{2}{3} \cos \mathbf{u}_{23} \right) \quad \text{si} \quad \Delta S_{12} = 0, \end{aligned} \quad (6.16)$$

avec : $\mathbf{u}_{12} = \mathbf{QR}_{12}$, $\mathbf{u}_{13} = \mathbf{QR}_{13}$, $\mathbf{u}_{23} = \mathbf{QR}_{23}$ où les vecteurs \mathbf{u}_{ij} connectent les sites i et j . La moyenne sur une poudre conduit simplement à remplacer $\cos \mathbf{u}_{ij}$ par la fonction de Bessel $j_0(\mathbf{u}_{ij}) = \sin(\mathbf{u}_{ij})/\mathbf{u}_{ij}$.

Dans le cas du triangle scalène, l'expression des transitions est relativement longue, car il y a mélange des états propres initiaux $|\Psi_0\rangle$ et $|\Psi_1\rangle$:

$$\begin{aligned} |\Phi_1\rangle &= a|\Psi_0\rangle - b|\Psi_1\rangle, \\ |\Phi_2\rangle &= b|\Psi_0\rangle + a|\Psi_1\rangle, \end{aligned} \quad (6.17)$$

avec la relation $a^2 + b^2 = 1$ ¹⁸, mais on pourra toujours écrire la moyenne sur poudre sous la forme :

$$I(\mathbf{Q}) \propto 1 - \sum_{i \neq j} \alpha_{ij} \frac{\sin(\mathbf{u}_{ij})}{\mathbf{u}_{ij}} \quad (6.18)$$

où les termes α_{ij} dépendent explicitement des couplages d'échange [268]. Le cas scalène est le seul cas du triangle où les intensités vont dépendre directement des couplages.

Sous champ magnétique, le calcul de l'intensité des transitions demande d'évaluer les éléments de matrice en tenant compte des nombres quantiques M, M' par le biais du Théorème de Wigner-Eckart (cf Eq.-3.22).

$$\langle S, M | T_q^1 | S', M' \rangle = (-1)^{S-M} \begin{pmatrix} S & k & S' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle S || T^1 || S' \rangle \quad (6.19)$$

Lors des mesures de neutrons à très basse température (45 mK), seules les transitions ayant un état initial $|1/2, -1/2\rangle$ sont possibles car seul cet état est peuplé thermiquement. En conséquence il suffit de calculer les transitions uniquement à partir de cet état. D'autre part, les règles de sélections imposent $\Delta M = 0, \pm 1$ ce qui interdit une transition de $|1/2, -1/2\rangle$ vers $|3/2, 3/2\rangle$. Il reste donc 6 transitions $|S, M\rangle \rightarrow |S', M'\rangle$ (3 inter-doublets et 3 intra-doublets) à évaluer. Cinq d'entre elles sont en fait observables par l'expérience¹⁹. Elles correspondent aux transitions mentionnées précédemment :

$$\begin{aligned} (I) &\longrightarrow |1/2, +1/2\rangle & \hbar\omega_I &= h = g\mu_B H, \\ (II) &\longrightarrow |1/2, +1/2\rangle & \hbar\omega_{II} &= h + 2\Delta_0, \\ (III) &\longrightarrow |3/2, -3/2\rangle & \hbar\omega_{III} &= 3\bar{J}_0/2 + \Delta_0 - h, \\ (IV) &\longrightarrow |3/2, -1/2\rangle & \hbar\omega_{IV} &= 3\bar{J}_0/2 + \Delta_0, \\ (V) &\longrightarrow |3/2, +1/2\rangle & \hbar\omega_V &= 3\bar{J}_0/2 + \Delta_0 + h. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Les intensités relatives sont calculées à partir des éléments de matrice $\langle S, M | T_q^1 | S', M' \rangle$ (cf Eq.-3.21). Les observations montrent que l'intensité des transitions (I) et (II) devraient être de même amplitude (1 : 1) si les deux doublets $S = 1/2$ étaient non mélangés, i.e. un état avec $S_{12} = 0$ (disons $|\Psi_0\rangle$) et l'autre avec $S_{12} = 1$ ($|\Psi_1\rangle$). Or, le rapport expérimental des intensités est de l'ordre de 1 : 2 en faveur de (I). Cette situation s'explique si les doublets de Kramers sont les états enchevêtrés $|\Phi_1\rangle$ et $|\Phi_2\rangle$ définis plus haut. Le degré de mélange, ou enchevêtrement est donné par les paramètres a, b et peut être directement déduit des expériences de neutrons. Le meilleur accord avec l'expérience est trouvé pour $a^2 = 0.4$ et $b^2 = 0.6$ ce qui correspond aux couplages d'échanges suivants :

18. a et b sont les paramètres de mélange des fonctions d'ondes et dépendent directement des couplages d'échanges [93].

19. La transition intra-doublet d'énergie $\hbar\omega_0 = 2\Delta_0$ (cf Figure-6.8) n'est pas observable dans ces expériences en raison de la largeur de la diffusion élastique.

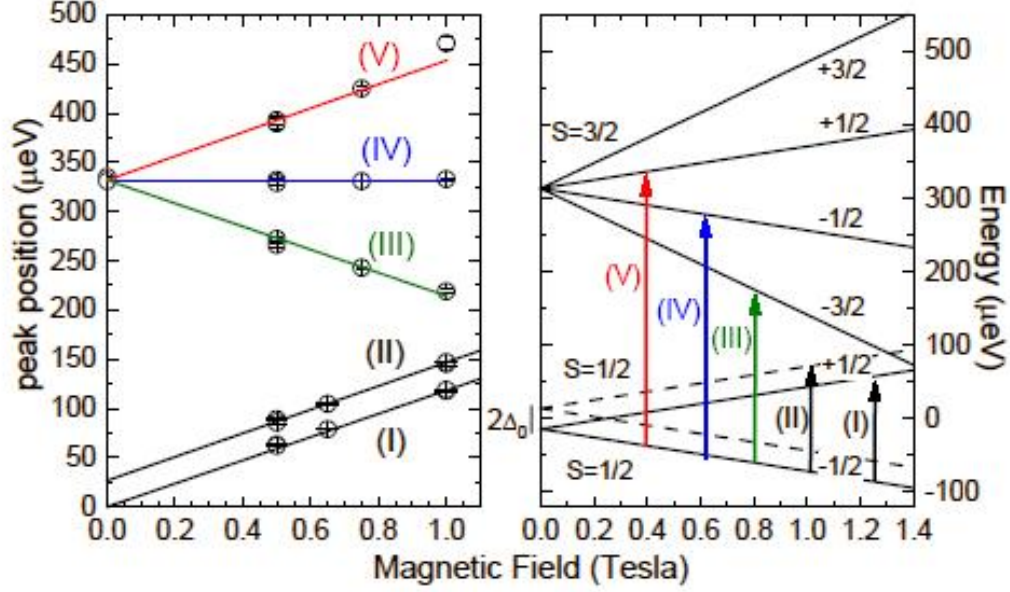


FIGURE 6.8 – Niveaux d'énergie doublets-quartet de V_{15} déduits des transitions INS observées (points) en fonction du champ magnétique. Gauche : Position des pics expérimentaux. Droite : Identification des transitions (I) à (V).

$J_{12} = 0.21$ meV, $J_{23} = 0.23$ meV et $J_{13} = 0.20$ meV, très proche de $\bar{J}_0 = 0.213$ meV. Cette solution n'est pas unique car nous n'avons accès qu'au carré des paramètres. Toutes les transitions, après considération de leur position en énergie, de leur dépendance en Q et de leurs dépendances avec le champ magnétique peuvent donc être entièrement expliquées par un modèle de triangle AFM de spin $S = 1/2$ avec une distortion scalène des interactions d'échange [93].

L'origine du gap dans l'état fondamental a été aussi attribuée aux interactions anti-symétriques ou "Dzialoshinskii-Moriya" (DM) [201, 129, 130, 321, 310]. L'effet de l'interaction DM dans le cas d'un triangle de spin $S = 1/2$ a été traité par Tskukerblat [320] et Rakitin [270]. L'interaction DM conduit effectivement à une levée de dégénérescence de l'état fondamental et donc à un gap 2Δ entre les deux doublets. En faisant l'hypothèse d'une symétrie triangulaire (triangle équilatéral) on obtient : $2\Delta_z = d_z/\sqrt{3}$ [47] où d_z est la composante selon z de \mathbf{d}_{ij} . Si la symétrie est plus basse, un terme d_{\perp} doit être pris en compte. Ce dernier terme n'influe pas sur l'énergie des deux doublets²⁰ mais va coupler les doublets et le quartet, conduisant à un gap de l'ordre de $d_{\perp}/8J$ entre les états $M_S = \pm 1/2$ et $M_S = \pm 3/2$ du quartet $S = 3/2$. Dans le cas de V_{15} nous devrions avoir $d_z = 47\mu\text{eV}$. Cependant, les niveaux d'énergies dépendent maintenant aussi de l'orientation relative des agrégats par rapport au champ magnétique [320, 270]. Dans le cas d'une expérience sur des poudres, ce qui est le cas ici, le spectre mesuré prendra en compte la distribution statistique d'orientation et cela se traduira par un élargissement des pics inélastiques, notamment ceux émanant des transitions intra-doublets²¹. Ce n'est non seulement pas ce que nous observons mais, de surcroît le gap d'énergie 2Δ dans le modèle DM entre les transitions (I) et (II) devient dépendant du champ magnétique appliqué : De $27\mu\text{eV}$ à 0T

20. Il y a une légère renormalisation du gap qui devient alors : $2\Delta = 2\Delta_z - d_{\perp}^2/8J$.

21. Si θ est l'angle entre l'axe z normal au triangle et le champ magnétique \mathbf{H} , alors le gap $2\Delta_z$ s'exprime (dans la limite des champs forts $g\mu_B H \gg 2\Delta_z$) comme : $2\Delta_z(\theta) = 2\Delta_z \cos(\theta)$.

il passerait à $17\mu\text{eV}$ à 1T pour $d_z = 47\mu\text{eV}$. Dans la limite de la résolution instrumentale nous observons une valeur fixe du gap en fonction du champ magnétique appliqué ainsi qu'une dépendance linéaire (Zeeman) des transitions entre le fondamental et les états $S = 3/2$. Il y a donc peu de chances pour que l'interaction DM soit l'origine principale du gap d'énergie dans le fondamental.

Une inspection attentive des transitions neutrons (intensités, dépendance en Q , position en énergie avec le champ magnétique) permet donc de discriminer entre les sources potentielles à l'origine du gap $2\Delta_0$ entre les deux doublets de Kramers. Les expériences de diffusion des neutrons présentées ici montrent que la distorsion ou abaissement de symétrie peut être causée par les molécules d'eau situées au centre des cavités sphériques de V_{15} ou par un désordre (occupation partielle) de l'eau dans le réseau [149, 27, 102]. V_{15} est donc un nanoaimant modèle où des variations infimes de la structure (un "désordre") relâchent une partie de la frustration magnétique en favorisant un état fondamental plutôt qu'un autre (un "ordre").

Chapitre 7

Echanges et Anisotropie dans Mn_{12}

7.1 Mn₁₂-acétate : Le modèle historique

La structure de Mn₁₂-acétate¹ a été rapportée pour la première fois par T. Lis et al en 1980 [215]. C'est un composé à valence mixte (Mn³⁺/Mn⁴⁺) où les ions magnétiques sont disposés en deux groupes : Un coeur central composé d'un tétraèdre de 4 Mn⁴⁺ ions ($S = 3/2$) et une couronne extérieure de 8 Mn³⁺ ions ($S = 2$) [294, 293, 74, 24].

La Figure (7.1) montre la molécule Mn₁₂-acétate vue le long de l'axe c . La symétrie du groupe ponctuel dans la structure cristalline est S_4 . A première vue on peut considérer que la molécule a une symétrie tétragonale (c'est en fait une approximation qui sera revue plus tard). Chaque agrégat est faiblement couplé à ses voisins car séparé de ceux-ci par les molécules de cristallisation d'acide acétique et d'eau (formant le complexe moléculaire) ce qui limite l'effet des interactions dipolaires. Il n'y a donc pas d'ordre magnétique à longue distance pour des températures au-dessus de quelques mK.

Les ions Mn sont couplés entre eux par des ponts μ -oxo et acétate. Il en résulte que des couplages AFM et FM sont, a priori, présents dans la molécule. La Figure (7.1) montre une représentation schématique de ces couplages d'échange. Dans l'approximation tétragonale, il y a trois sites différents de Mn et quatre couplages d'échange différents par leur nature et les liaisons impliquées. Les couplages antiferromagnétiques imposent une organisation ferrimagnétique² conduisant à un état fondamental $S = 10$ [294, 293], confirmé par de nombreuses expériences [315, 145, 29, 181, 238]. La première partie de ce chapitre est consacrée à la détermination des couplages d'échange permettant l'existence d'un tel état $S = 10$.

Le terme axial de l'anisotropie magnétocristalline $D \approx -0.65\text{K}$, induit principalement par la distorsion Jahn-Teller des octaèdres MnO₆ des ions Mn³⁺ situés sur la couronne, génère une barrière d'énergie $\Delta = |D|S^2 \approx 65\text{K}$ entre les états $M_S = \pm 10$ et $M_S = 0$ (cf section 4.2). Comme nous l'avons vu, cette barrière bloque la relaxation thermique de l'aimantation [294, 161, 361, 49]. La formation de cette barrière et les termes supplémentaires (termes d'ordre supérieur de l'anisotropie, désordre structural [29, 238, 112, 42]) nécessaires à la compréhension des phénomènes d'effet tunnel de l'aimantation seront discutés dans la deuxième partie de ce chapitre à partir des expériences de diffusion des neutrons.

7.2 Couplages d'échanges dans Mn₁₂-acétate

Si les propriétés à basse température de Mn₁₂-acétate sont assez bien décrites par un état fondamental $S = 10$, il est important de connaître les positions des états excités (qui dépendent directement des couplages d'échange) afin de mieux comprendre le comportement à plus haute température et près du haut de la barrière d'énergie.

La seule connaissance de l'aimantation ne permet pas de déterminer de façon univoque les couplages dans un tel système ferrimagnétique. En effet, la partie haute-température de la susceptibilité est difficilement utilisable car une perte de solvant apparaît, modifiant la structure, au-dessus de 310K soit bien en dessous du régime de Curie-Weiss [294]. La partie basse-température est discutée plus loin. Les rares tentatives de mesure de l'aimantation (sous champ très important³) ont permis néanmoins de clarifier un peu la situation [362, 153] : On observe une série de pics dans la courbe dM/dH entre 300T et

1. La formule chimique complète est : $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2\text{CH}_3\text{COOH}$.

2. Les 8 Mn³⁺ ($S = 2$) étant orientés antiparallèlement aux 4 spins Mn⁴⁺ ($S = 3/2$).

3. Il s'agit de mesures en champ très intense (jusqu'à 900T) produits par compression explosive du champ magnétique.

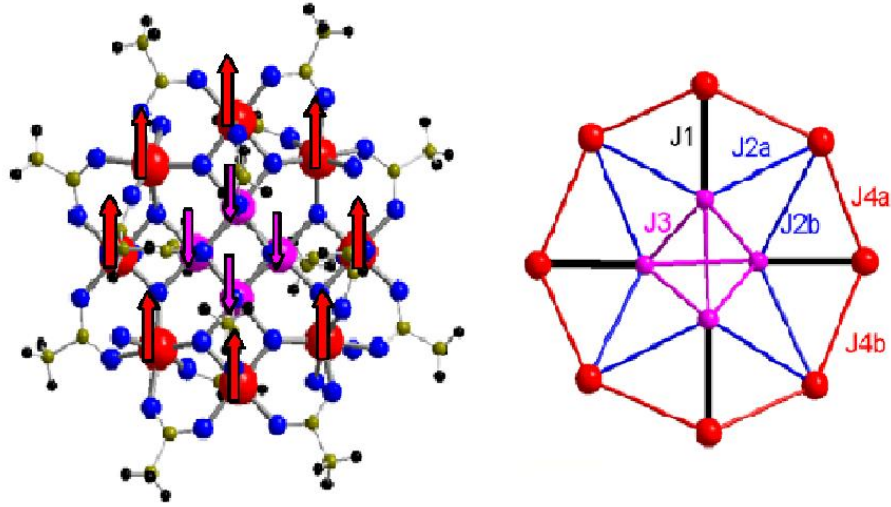


FIGURE 7.1 – Gauche : Structure de Mn_{12} -acétate. Droite : Schéma des couplages d'échange dans Mn_{12} -acétate.

chemin d'échange	Mn-Mn distance en Å	Mn-O-Mn angle
J_1	2.771	$95.74^\circ, 94.00^\circ$
J_{2a}	3.449	133.0°
J_{2b}	3.459	132.0°
J_3	2.817	$95.2^\circ, 95.0^\circ$
J_{4a}	3.331	122.52°
J_{4b}	3.410	129.15°

TABLE 7.1 – Distances Mn-Mn et angles des ponts μ -oxo pour les différents couplages d'échange dans Mn_{12} -acétate. Les paires de Mn couplées par un pont μ -oxo sont plus éloignées ($d \geq 3.3$ Å) et ont un angle de liaison plus grand que celles couplées par deux ponts μ -oxo ($d \leq 3.3$ Å).

600T, ceux-ci pourraient correspondre aux croisements des niveaux $S \geq 10$ et de l'état fondamental $S = 10$.

Pour déterminer les couplages d'échange de Mn_{12} , on ne considèrera qu'une version approximative de l'anisotropie via un paramètre phénoménologique D_S du spin S de l'agrégat et on négligera les autres termes d'ordre supérieur. Les termes d'anisotropie étant petits devant les termes d'échange, cette approximation est un bon point de départ. A partir des trois sites différents de Mn, on peut identifier quatre couplages d'échange différents par leur nature et les liaisons impliquées :

1. J_1 (deux ponts μ -oxo)
2. $J_2 = J_{2a} \approx J_{2b}$ (un pont μ -oxo) entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+}
3. J_3 entre les ions Mn^{4+} situés à l'intérieur du coeur (deux ponts μ -oxo)
4. $J_4 = J_{4a} \approx J_{4b}$ entre les ions Mn^{3+} de la couronne extérieure (un pont μ -oxo et deux ponts via les groupes carboxylates)

En considérant les distances Mn-Mn et les angles Mn-O-Mn (voir table 7.1), on peut raisonnablement estimer que les approximations $J_{2a} \approx J_{2b}$ et $J_{4a} \approx J_{4b}$ sont raisonnables.

7.2.1 Topologie des couplages d'échanges

Le Hamiltonien microscopique des interactions d'échanges d'une molécule Mn_{12} -acétate s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{j=1}^4 \{ J_1 \mathbf{S}_{3j-2} \cdot \mathbf{S}_{3j-1} + J_3 \mathbf{S}_{3j-2} \cdot \mathbf{S}_{3j+1} + (J_2 \mathbf{S}_{3j-2} + J_4 \mathbf{S}_{3j-1}) \cdot (\mathbf{S}_{3j-3} + \mathbf{S}_{3j}) \} \\ & + J_3 (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_{10}) . \end{aligned} \quad (7.1)$$

Avec les conditions périodiques $i \equiv i + 12$. Les sites $i = 1, 4, 7$, et 10 représentent le coeur constitué des ions Mn^{4+} tandis que les autres sites représentent les ions Mn^{3+} de la couronne. Ces derniers sont couplés aux spins du coeur via J_1 et J_2 . J_4 couple les spins le long de la couronne. On néglige les autres possibles couplages d'échange en maintenant l'hypothèse que le système est proche de la symétrie tétragonale : $J_{2a} = J_{2b} = J_2$ et $J_{4a} = J_{4b} = J_4$. Les termes d'anisotropie sont réduits à leur plus simple expression, i.e. que l'on garde uniquement le terme uniaxial. On néglige les termes d'ordre supérieur au regard de leur faible influence dans la gamme d'énergie concernée par les couplages d'échange.

La plupart des modèles proposés récemment partent de l'hypothèse que l'interaction AFM J_1 est de loin la plus importante [294, 196, 129, 8]. Dans ce cas, les paires $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ couplées par J_1 forment un état $S = 1/2$. On a donc réduit le problème à 4 spins $S = 1/2$ et 4 spins $S = 2$. On verra que l'hypothèse de départ, séduisante en principe, n'est pas vraiment justifiée et qu'il est nécessaire de prendre la molécule dans une plus grande généralité et d'obtenir des informations complémentaires, notamment spectroscopiques. Plus récemment, les résultats de méthodes numériques (diagonalisation exacte [269, 275], calculs DFT [58, 258]) ont été confrontés à certains résultats expérimentaux avec un succès mitigé. Les plus convaincants montrent que les échanges J_1 and J_2 sont en fait proches en énergie et plus faibles qu'initialement supposés⁴.

Pour lever les incertitudes concernant les couplages d'échange, l'utilisation de la diffusion des neutrons, combinée aux mesures connues de susceptibilité et d'aimantation, a été utilisée dans une gamme d'énergie suffisamment importante pour évaluer la position des états excités et, par suite, de proposer un ensemble de couplages d'échange satisfaisant les principales mesures expérimentales.

7.2.2 Diffusion des neutrons et assignation des transitions

La première mesure des états excités de Mn_{12} -acétate entre 4 meV et 10 meV revient à M. Hennion *et al.* [178]. Les transitions observées sont alors proposées comme étant des transitions du fondamental $S = 10$ vers des états $S = 9$. Dans ce chapitre, des résultats complémentaires et plus étendus sont présentés puis les niveaux d'énergie déduits de ces expériences sont comparés aux calculs de diagonalisation exacte et aux mesures magnétométriques.

Les mesures ont été faites sur trois instruments aux caractéristiques techniques⁵ différentes

4. Regnault *et al.* [275] ont obtenu : $J_1 = 119$ K, $J_2 = 118$ K, $J_3 = -8$ K, et $J_4 = 23$ K à partir de l'aimantation. Park *et al.* [258] ont obtenu $J_1 = 115$ K, $J_2 = 84$ K, $J_3 = -4$ K, et $J_4 = 17$ K.

5. Les caractéristiques techniques pour chacun des spectromètres sont : Sur IN4, la couverture angulaire est $2\theta = 13-120^\circ$ soit $0.7 \leq Q \leq 4 \text{ \AA}^{-1}$ à $\lambda = 2.2 \text{ \AA}$ et $2 \leq Q \leq 9 \text{ \AA}^{-1}$ à $\lambda = 1.1 \text{ \AA}$. La résolution élastique est de $\Gamma = 0.9 \text{ meV}$ à 2.2 \AA et $\Gamma = 3.8 \text{ meV}$ à 1.1 \AA . Sur FOCUS, la couverture angulaire est $2\theta = 10-130^\circ$ soit $0.7 \leq Q \leq 3.4 \text{ \AA}^{-1}$ à $\lambda = 3.1 \text{ \AA}$. La résolution élastique est de $\Gamma = 0.4 \text{ meV}$ à 3.1 \AA . Sur MARI, la couverture angulaire est $2\theta = 12-135^\circ$, soit $Q_{max} \approx 8-9 \text{ \AA}^{-1}$ pour la plus grande énergie incidente (50 meV). La résolution élastique va de 0.15-0.2 meV ($E_i = 12 \text{ meV}$) à 1 meV ($E_i = 50 \text{ meV}$).

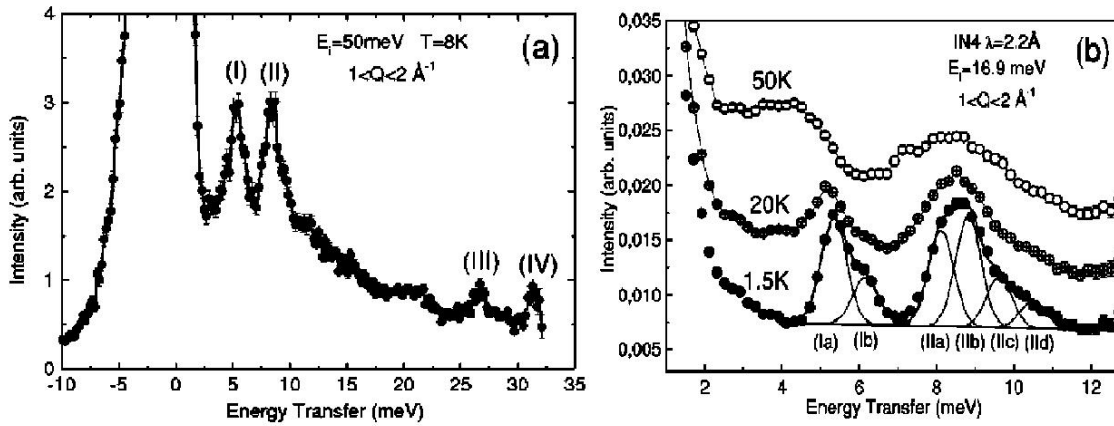


FIGURE 7.2 – (a) Spectre INS obtenu sur MARI à $T=8\text{K}$ et $E_i = 50\text{ meV}$. La gamme en Q est restreinte à $1 \leq Q \leq 3\text{ \AA}^{-1}$. (b) Spectre INS obtenu sur IN4 à $E_i = 16.9\text{ meV}$ pour différentes températures. La gamme en Q est restreinte à $1 \leq Q \leq 2\text{ \AA}^{-1}$. Les labels des transitions sont discutés dans le texte.

- IN4 à l'ILL ($\lambda = 1.1\text{ \AA}$ and 2.2 \AA), FOCUS au PSI ($\lambda = 3.1\text{ \AA}$), MARI à ISIS (E_i compris entre 12 meV et 50 meV) - à des températures entre 1.5K et 100K et sur des échantillons entièrement deutériés. IN4 et MARI sont utilisés plutôt pour la partie haute-énergie, FOCUS plutôt pour la partie basse-énergie⁶.

Les figures (7.2a) et (7.2b) montrent quelques spectres inélastiques obtenus sur MARI et IN4⁽⁷⁾. On observe une série de pics inélastiques, dénotés (Ia) 5.15 meV , (Ib) 6.04 meV , (IIa) 7.90 meV , (IIb) 8.64 meV , (IIc) 9.73 meV , (III) 27 meV et (IV) 31 meV . Les pics (I) et (II) sont ceux observés par Hennion *et al.* [178]. En fonction de la température on observe un décalage des pics vers les basses énergies et un élargissement significatif (non montrés). Cela indique que les états $S = 10$ avec $|M_S| \leq 10$ se peuplent progressivement, conduisant ainsi à l'activation de nouvelles transitions. La dépendance en Q des pics correspond à des transitions magnétiques. Les résultats obtenus sur IN4, MARI ou FOCUS ([91]) sont globalement en accord malgré quelques pics parasites (notamment le pic (IId)). Les transitions observées vont maintenant être comparées aux modèles.

Les transitions observées (énergie et états de spin), listées sans la Table (7.2), permettent déjà de tirer certaines conclusions :

1. En raison de la forte anisotropie ($D_{S=10} \approx -0.0566\text{ meV}$ [238, 42]), seule la composante $M_S = \pm 10$ du fondamental $S = 10$ est peuplée à 1.5K (vrai à 99.5%), donc seules des transitions émanant de cet état peuvent être observées.
2. En raison des règles de sélection, seuls les états ayant $S = 9, 10, 11$ peuvent être excités par la diffusion des neutrons.
3. La différence la plus sensible, entre les états excités $S = 9$ et $S = 11$, du point de vue de la diffusion des neutrons est le nombre de transitions possibles entre le fondamental $(10, 10)$ et les états excités (S, M_S) : Les états accessibles sont : $(9, \pm 9)$, $(11, \pm 11)$, $(11, \pm 10)$, and $(11, \pm 9)$.

6. Sur IN4 et FOCUS : 3.8g de poudre dans un conteneur plat en Aluminium (3mm d'épaisseur). Sur MARI, on a utilisé un cylindre creux de diamètre 4.2cm (3mm d'épaisseur de poudre).

7. Pour plus de détails sur les résultats, voir [91].

Le premier problème consiste à traiter l'anisotropie indépendamment des couplages d'échange. Chaque état S subit un "zero-field splitting" de la forme :

$$E(S, M_S) = D_S \left(M_S^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right), \quad (7.2)$$

où D_S est le paramètre d'anisotropie axiale pour l'état S . Les termes D_S peuvent être calculés à partir des termes ioniques individuels si le schéma de couplage est connu. Un calcul approximatif, considérant les axes de distorsion Jahn-Teller des ions Mn^{3+} , laisse penser que D_S baisse légèrement (10 % maximum), sans changement de signe, quand S décroît : $D_9 \approx -0.049$ meV contre $D_{10} \approx -0.056$ meV. Cette hypothèse est en accord avec les calculs d'aimantation [322]. Pour le paramètre $D_{S=11}$, on estime que $D_{11} \approx D_{10}$ [91].

La dépendance en température des pics magnétiques (I) est compatible avec des transitions entre $(10, \pm 10)$ et $(9, \pm 9)$ et les pics (Ia) et (Ib) correspondent à deux états finaux différents. L'énergie de ces transitions peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \hbar\omega_\alpha &= E(9, \pm 9) - E(10, \pm 10) \\ &= E_\alpha + \frac{190}{3} |D_{10}| - 51 |D_9|, \end{aligned} \quad (7.3)$$

où E_α est l'énergie de l'état $S = 9$ en l'absence d'anisotropie. La structure de ces états est représentée sur la Figure (7.3) [panel (a)-gauche]. La "largeur" de l'état fondamental $S = 10$ est de $100D_{10}$ tandis que celui des états $S = 9$ sera de $81D_9$. En prenant les valeurs des termes d'anisotropie $D_{10} = -0.056$ meV et $D_9 = -0.045$ meV, on obtient :

$$\hbar\omega_\alpha \approx E_\alpha + 1.29 \text{ (meV)}. \quad (7.4)$$

Le décalage de 1.29 meV par rapport à une situation isotrope est donc piloté par les termes d'anisotropie. Si les états excités sont des états $S = 11$, la situation s'inverse : Le décalage serait négatif car la contribution de l'anisotropie serait plus forte (en gardant l'hypothèse $D_{11} \approx D_{10}$) et une troisième transition devrait être observable. Ce scénario n'est pas confirmé par ces expériences. De la même manière, les pics (IIa-d) entre 8 et 10.5 meV sont attribués à des transitions vers des états de spin $S = 9$ (confirmé par les calculs numériques discutés plus loin). Pour les transitions (III) et (IV), le comportement en fonction de Q laisse penser que l'on a affaire à des transitions magnétiques mais une étude précise est exclue en raison de l'étroitesse de la gamme de Q accessible pour ces énergies. L'ensemble des informations est résumé sur la Figure (7.3) [panels de gauche] et sur la Table (7.2).

l	$\hbar\omega_l$ (meV)	Propriétés
Ia	(5.3 ± 0.1) meV	$S = 9, M_S = \pm 9$
Ib	(6.2 ± 0.1) meV	$S = 9, M_S = \pm 9$
IIa	(8.0 ± 0.1) meV	$S = 9, M_S = \pm 9$
IIb	(8.7 ± 0.1) meV	$S = 9, M_S = \pm 9$
IIc	(9.7 ± 0.1) meV	$S = 9, M_S = \pm 9$
IId	(10.5 ± 0.1) meV	non confirmé
III	(27 ± 1) meV	$S = 9, 10, \text{ or } 11$
IV	(31 ± 1) meV	peut-être magnétique

TABLE 7.2 – Résumé des énergies et états de spins des transitions observées par diffusion des neutrons.

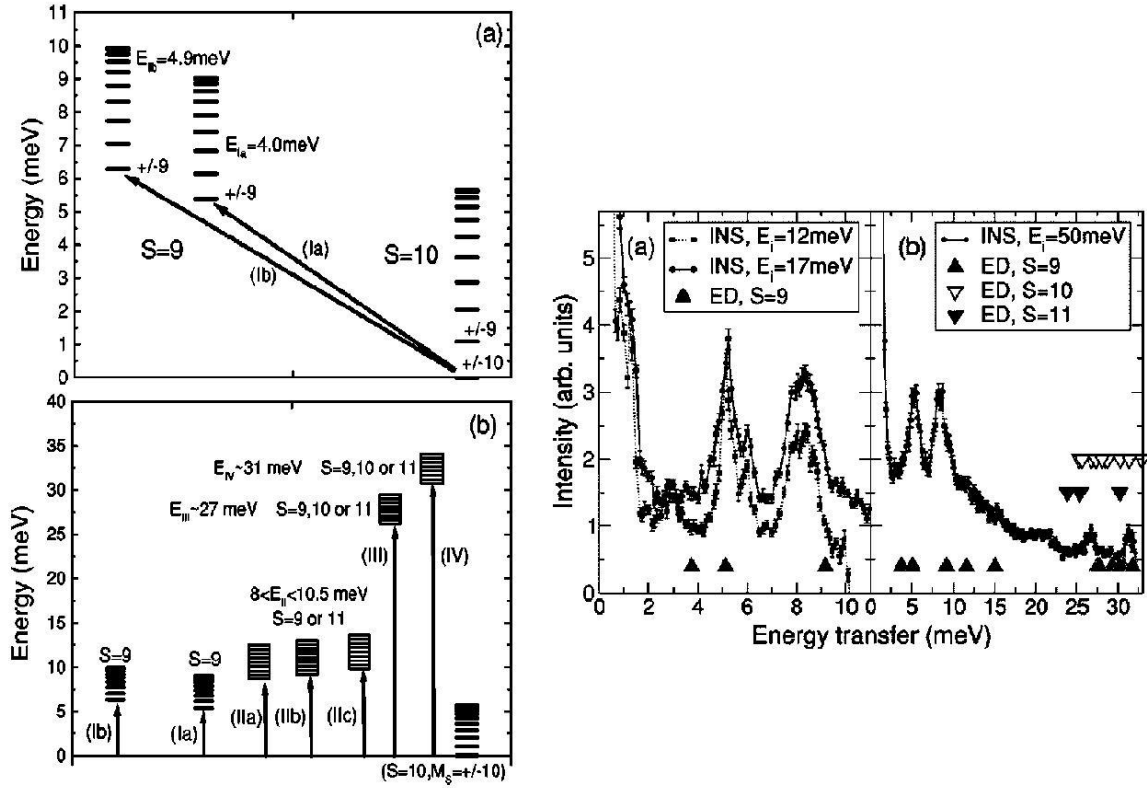


FIGURE 7.3 – Gauche : (a) Niveaux d'énergie déduits des expériences de diffusion des neutrons. Après soustraction des contributions des anisotropies, les états $S = 9$ de plus basse énergie sont à 4.0 meV et 4.9 meV au dessus de l'état fondamental $S = 10$. (b) Niveaux d'énergie sur toute la gamme disponible. Les valeurs de spins et termes d'anisotropie pour les états de plus haute énergie n'ont pas pu être déterminés. Droite : Comparaison des spectres INS (MARI à 12 meV, 17 meV et 50 meV) avec les calculs des niveaux d'énergie en utilisant le jeu de paramètre (Eq. 7.7) et une correction (décalage de 1.29 meV) due à l'anisotropie axiale.

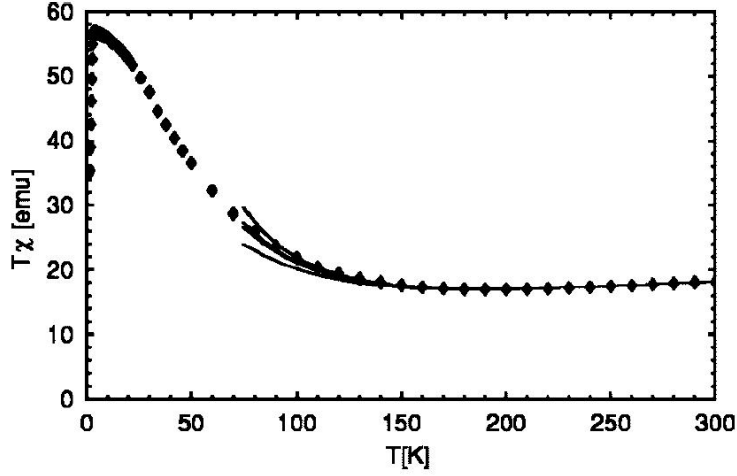


FIGURE 7.4 – Courbe de susceptibilité sous $H=0.1T$ (points) et expansion à haute température de la susceptibilité (lignes solides). Les lignes représentent différentes approximations par rapport au développement au 8ème ordre.

7.2.3 Détermination des couplages d'échanges

Les résultats expérimentaux sont comparés aux calculs numériques, tout d'abord le développement à haute température ("High-Temperature Expansion") de la susceptibilité est comparé aux résultats obtenus sur SQUID, puis un calcul de diagonalisation exacte (Procédure de Lanczos) permet de comparer les résultats des niveaux d'énergie mesurés par diffusion des neutrons avec un jeu de paramètres de couplages d'échange.

7.2.3.1 Développement à haute température de la susceptibilité

La susceptibilité, dans la limite haute température, peut s'exprimer comme la somme de termes d'ordre croissant en $T^{-\alpha}$:

$$T\chi(T) = C_0 + C_1\beta + C_2\beta^2 + C_3\beta^3 + C_4\beta^4 + \dots, \quad (7.5)$$

où $\beta = 1/k_B T$ avec k_B la constante de Boltzmann et C_0 est la constante de Curie. Les premiers termes C_n sont :

$$\begin{aligned} C_1 &= -20J_1 - 40J_2 - \frac{75}{4}J_3 - 64J_4, \\ C_2 &= -5(J_1)^2 + 80J_1J_2 + 55(J_2)^2 + 75J_1J_3 + 150J_2J_3 + \frac{675}{16}(J_3)^2 + 80J_1J_4 \\ &\quad + 160J_2J_4 + 112(J_4)^2. \end{aligned} \quad (7.6)$$

où C_1 est la somme pondérée des couplages d'échanges dans l'agrégat (équivalent au terme de Curie-Weiss θ_{CW} dans l'approximation classique de champ moyen), C_2 est la somme de termes au carré, etc. L'expansion a été effectuée jusqu'au 8ème ordre par des méthodes de calculs symboliques [141]. On peut ainsi obtenir des informations sur les couplages d'échange [291]. Dans le cas présent, cette approche analytique est rendue délicate non seulement car on ne peut pas atteindre un vrai régime paramagnétique avant que le matériau ne se décompose, mais aussi parce que la hiérarchie des couplages d'échange est difficile à établir.

La courbe de susceptibilité⁸ est représentée sur la Figure (7.4). La chute brutale à basse température est causée par l’anisotropie de l’état fondamental. Les résultats sont comparables à ceux de Schake et al (effectué sous H=1T) [289]. Le facteur de Landé est fixé à partir des mesures de RPE [29], ce qui permet de fixer $C_0 = 30.5 \text{ emu.K.mol}^{-1}$. Les couplages d’échange peuvent ensuite être estimés à partir des termes d’ordre supérieur en gardant les contraintes suivantes : L’état fondamental doit être $S = 10$ et les états $S = 11$ sont au moins 25 meV au-dessus du fondamental. Avec $C_0 = 30.5$ on obtient l’ensemble suivant de paramètres d’échange :

$$\begin{aligned} J_1 &= 67.2 \text{ K (5.79 meV)}, & J_2 &= 61.8 \text{ K (5.33 meV)}, \\ J_3 &= 7.8 \text{ K (0.67 meV)}, & J_4 &= 5.6 \text{ K (0.48 meV)}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Le résultat jusqu’au 8ème ordre est reproduit sur la Figure (7.4) avec $C_0 = 29.5 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ (ce qui correspond à un facteur de Landé $g_{\text{eff}} = 1.935$). La divergence en-dessous de 100K s’explique par le technique même de l’expansion à haute-température (car les échanges sont forts et le modèle ne tient pas compte de l’anisotropie). L’accord est bon dans la gamme 80-300K, reste à confirmer en comparant avec les niveaux observés par INS.

7.2.3.2 Diagonalisation exacte

La méthode de diagonalisation exacte par la méthode de Lanczos [91] est utilisée pour déterminer les positions des états excités et donc les couplages d’échange, en imposant un état $S = 10$ du fondamental. Cette dernière condition constitue en fait une contrainte très forte sur les possibilités de paramètres. Le calcul des niveaux d’énergie, à partir du jeu de paramètre (7.7), conduit à 5 états $S = 9$ entre 28K et 160K ($\hbar\omega = 28.5, 33.5, 91.5, 119.6, 159.6\text{K}$) sans qu’il y ait d’états $S = 10$ ou $S = 11$ en-dessous de 285K. Ce résultat est en accord qualitatif avec les mesures INS comme le montre la Figure (7.3-droite) où on tient compte de l’anisotropie en introduisant pour chaque état une correction du type (7.2) : Le décalage causée par l’anisotropie est de l’ordre de 15K. Les niveaux (Ia), (Ib) et (IIa) sont assez bien identifiés, les niveaux (IIb) et (IIc) un peu moins bien mais il faut noter qu’une variation de 1K sur les couplages d’échange suffit à modifier de 10K la position des niveaux.

La structure de l’état fondamental, déterminée à partir des paramètres (7.7), est à 80-90 % en accord avec l’arrangement ferrimagnétique classique de la Figure (7.1). L’alignement ”classique” se trouve justifié par la prééminence des couplages AFM $J_1 = 67 \pm 3 \text{ K}$ et $J_2 = 62 \pm 3 \text{ K}$ qui forcent l’arrangement anti-parallèle des ions de la couronne et du coeur. Les couplages AFM $J_3 = 8 \pm 3 \text{ K}$ et $J_4 = 6 \pm 3 \text{ K}$ représentent des déviations mineures par rapport à l’état classique mais assurent la stabilisation de l’état fondamental $S = 10$ de la molécule de Mn_{12} -acétate. Les premiers états excités $S = 9$, qui sont situés à 4-8 meV (45-100K) au-dessus du fondamental, sont relativement proches du haut de la barrière Δ du fondamental et vont jouer un rôle dans la dynamique de l’aimantation quand la température sera de l’ordre de grandeur de Δ .

7.3 Anisotropie et effet tunnel dans Mn_{12} -acétate

Le rôle joué par l’anisotropie est essentiel pour la formation de la barrière et les propriétés d’effet tunnel. Trois exemples importants sont abordés dans cette section : Effet

8. Mesure SQUID effectuée sur une poudre deutériée de 50mg sous H=0.1T, corrections diamagnétiques incluses.

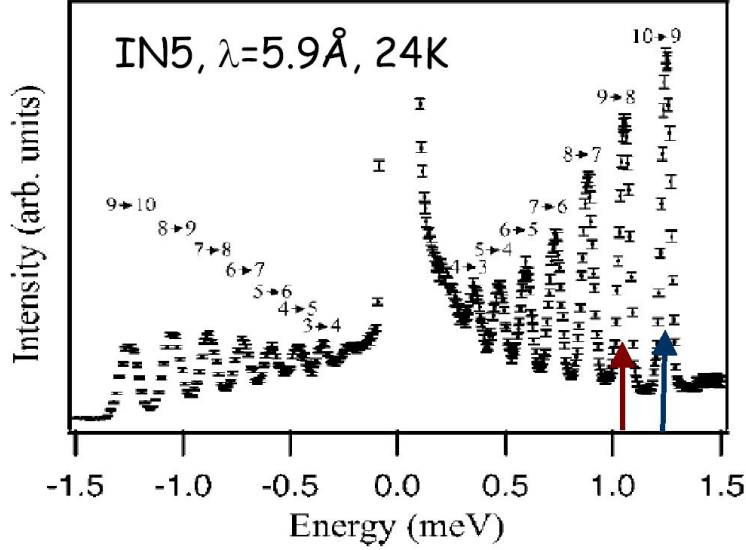


FIGURE 7.5 – Spectre INS mesuré sur IN5 à $\lambda = 5.9 \text{ \AA}$ et 24K. Chaque pic correspond à une transition $\Delta M = \pm 1$ interne à l'état fondamental $S = 10$ [42].

du désordre structural, effet de la réduction électronique et effet de la pression (hydrostatique externe).

7.3.1 Rôle du désordre

La structure "théorique" de la molécule de Mn_{12} -acétate n'autorise pas certaines des transitions tunnels observées expérimentalement. La découverte du rôle joué par le désordre positionnel des molécules d'acide acétique et d'eau dans Mn_{12} [112, 182, 183], qui abaisse la symétrie locale de l'agrégat dans le réseau, a permis de résoudre en partie une longue controverse au sujet des mécanismes pilotant l'effet tunnel [26, 231, 180, 9, 105]. Dans la structure de Mn_{12} -acétate, les 4 molécules H_2O et les 2 HOAc (acide acétique), faisant office de solvant, sont incorporées entre les complexes de $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ qui occupent une position avec une symétrie ponctuelle S_4 (axe de facile aimantation)[215]. Les deux HOAc occupent une position désordonnée entre les 4 positions de symétrie tétragonale.

Le Hamiltonien de spin pour l'anisotropie s'écrit, dans le groupe de symétrie S_4 s'écrit (cf section 4.2) :

$$\hat{H}_{axial} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4. \quad (7.8)$$

Le terme $B_4^4 \hat{O}_4^4$ lève la dégénérescence des niveaux au premier ordre. Dans le cadre de ce modèle les autres termes ont été évalués à partir de mesures de RPE [29, 155, 33] ou diffusion des neutrons [238, 42] (voir Figure 7.5) mais cette configuration ne peut pas rendre compte de toutes les transitions tunnel observées, en particulier l'effet tunnel entre les deux états du fondamental $M_S = \pm 10$ en champ nul. D'autres termes interviennent pour permettre l'effet tunnel entre certains états.

La présence de désordre (en fait il s'agit de six isomères géométriquement différents) dans la structure du solvant [112, 258] conduit à un abaissement de la S_4 de la molécule que l'on peut modéliser au premier ordre en introduisant un terme rhombique E :

$$\hat{H}_{aniso} = \hat{H}_{axial} + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right). \quad (7.9)$$

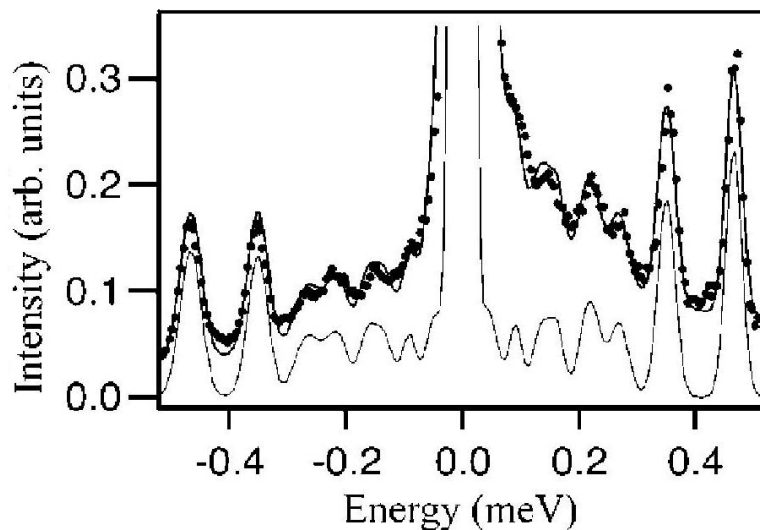


FIGURE 7.6 – Spectre INS mesuré sur IN5 à $\lambda = 8 \text{ \AA}$ et 24K. Chaque pic correspond à une transition $\Delta M = \pm 1$ interne à l'état fondamental $S = 10$. La ligne continue représente le résultat du modèle avec les paramètres suivants : $D = -0.057 \text{ meV}$, $B_4^0 = -2.78 \times 10^{-6} \text{ meV}$, $B_4^4 = -3.2 \times 10^{-6} \text{ meV}$ et $|E| = 6.8(\pm 0.15) \times 10^{-4} \text{ meV}$ [42].

La présence de 6 isomères moléculaires différents conduit à une distribution discrète⁹ du terme rhombique [26, 183], mais une détermination précise des valeurs de ces paramètres reste à faire [112, 258]. En utilisant une configuration haute-résolution de IN5, le spectre inélastique à basse énergie (voir Figure 7.6) a permis de déterminer ou borner le terme rhombique effectif $|E| = 6.8(\pm 0.15) \times 10^{-4} \text{ meV}$. Les valeurs proposées par Cornia et al [112, 258] sont en bon accord qualitatif.

Récemment, un nouveau composé¹⁰ de type Mn_{12} -acétate a été produit par N. Chakov et al [95] et présente l'avantage d'être parfaitement axial, de groupe d'espace $I\bar{4}$ (tétragonal), avec un état fondamental $S = 10$. Des mesures de RPE haute-fréquence (115-345 GHz) sur monocristaux [32] démontrent que les déviations observées via les résonances RPE étaient non pas dues à une distorsion structurale mais plutôt aux effets des états excités $S = 9, 8$, etc. au-dessus du fondamental; on voit donc que l'obtention des conditions idéales (état fondamental isolé, absence de termes de basse symétrie, etc.) ne se réalise qu'assez rarement.

7.3.2 Effet de la réduction électronique

L'effet de la réduction électronique sur les composés de la série Mn_{12} , de formule générale $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^z$ permet de mieux comprendre la relation qui existe entre organisation électronique, état fondamental et anisotropie. Trois niveaux d'oxydation ont été considérés : $z = 0, -1, -2$ [38]. Pour $z = 0$, l'état fondamental est $S = 10$ comme dans le prototype Mn_{12} -acétate. Pour $z = -1$, on a $S = 19/2$ et pour $z = -2$ on retrouve $S = 10$ pour le fondamental. les études INS [Figure (7.7a)] ont montré que D est fortement réduit pendant la réduction d'électrons : $D = -0.45 \text{ cm}^{-1}$ ($z = 0$), $D = -0.35$

9. Un modèle alternatif, pour lequel la symétrie tétragonale est brisée par des dislocations cristallines, a été proposé par Chudnovsky et al [105]. Ce modèle engendrerait une large distribution d'environnement conduisant à une distribution des valeurs de E autour de $E = 0$: $\langle E \rangle = 0$.

10. Il s'agit de $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Bu} - \text{CH}_2\text{CO}_2)_{16}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

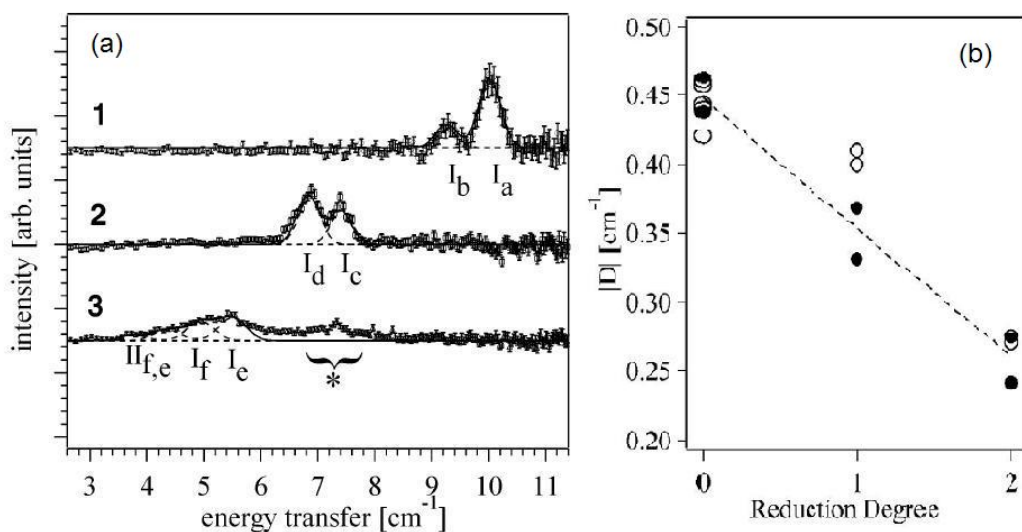


FIGURE 7.7 – (a) Spectres inélastiques obtenus sur NEAT (HMI) à $\lambda = 8 \text{ \AA}$ pour chacun des trois degrés de réduction ($z = 0, -1, -2$). La réduction du terme D est révélée par le décalage des pics vers les basses énergies à mesure que la réduction électronique augmente [38]. (b) Dépendance de l’anisotropie axiale D en fonction du degré de réduction électronique pour le composé $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^z$ (cercles vides) et d’autres composés de même nature (cercles pleins).

cm^{-1} ($z = -1$) and $D \approx -0.26 \text{ cm}^{-1}$ ($z = -2$). Cela conduit à une barrière d’anisotropie $\Delta = |D|S^2 \approx 45 \text{ cm}^{-1}$ pour $z = 0$, $\Delta \approx 31 \text{ cm}^{-1}$ pour $z = -1$, $\Delta \approx 26 \text{ cm}^{-1}$ pour $z = -2$. Chaque étape de réduction électronique est corrélée à la conversion d’un Mn^{3+} ($S = 2$), un ion Jahn-Teller, en un Mn^{2+} ($S = 5/2$), un ion presque isotrope. On trouve une relation quasi-linéaire [voir Figure (7.7-b)] entre le degré d’oxydation et l’anisotropie uniaxiale. Ce résultat, assez intuitif finalement, montre cependant que l’état fondamental $S = 10$ de Mn_{12} n’est pas un résultat nécessairement naturel. L’anisotropie D provient essentiellement de l’anisotropie individuelle D_i des ions Mn^{3+} en raison de la forte distorsion Jahn-Teller des sites octaédriques : $D \approx 0.23D_i$ pour le composé $z = 0$. On observe de plus que la réduction d’anisotropie D n’est plus forte que si D est strictement proportionnel au nombre d’ions Mn^{3+} présents. Cet excès de perte rappelle le caractère collectif de l’anisotropie globale d’un agrégat magnétique.

7.3.3 Effets de la pression

L’utilisation de la pression hydrostatique est une autre voie, analogue en fait à la ”pression chimique” produite par exemple par des ligands différents, très prometteuse, permettant de sonder les corrélations entre structure et anisotropie dans les aimants moléculaires. Les premières mesures d’aimantation sous pression d’agrégats moléculaires ont été réalisées récemment et ont montré une augmentation de la barrière d’énergie avec des pressions croissantes [246, 307] mais une étude plus précise par neutrons et sous pression restait à faire.

Comme dans le cas d’une modification chimique, l’application de la pression conduit à une altération des propriétés d’anisotropie de l’agrégat. La pression réduit les distances entre atomes, donc les couplages électroniques et recouvrements orbitaux s’en trouvent modifiés. Cependant, les conséquences sur les termes d’anisotropie peuvent être très variables car

ce sont distances et angles de liaisons qui évoluent avec la pression. Pour illustrer le propos, deux systèmes aux comportements antagonistes sont discutés : Mn_{12} -acétate et $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Br}(\text{OAc})_3(\text{dbm})_3]$ (dénoté Mn_4Br), un composé de structure cubane ayant un état fondamental $S = 9/2$ [14, 300].

La Figure (7.8-gauche) montre l'évolution à 2.5K de la transition $M_S = 10 \rightarrow M_S = 9$ à 1.25 meV de Mn_{12} -acétate, seule transition possible à cette température, en fonction de la pression entre 0 et 12kbars. Le pic autour de 0.92 meV est due à une phase minoritaire de Mn_{12} -acétate [307]. Les rapports d'intensité entre les deux phases évoluent avec la pression : Le ratio est de 3.8 % à pression ambiante et monte à 11.1 % à 5 kbars. Pour des pressions plus élevées, il nous a fallu changer de système de cellule de pression (pression sous ^4He en dessous de 5kbars, cellule "clampée" avec un hydrocarbure fluoriné comme milieu transmetteur pour des pressions supérieures à 5 kbars), ce qui explique le changement brutal de qualité des données (élargissement important et bruit de fond supérieur) et, aussi, l'impossibilité d'observer le pic de la phase minoritaire. A noter que ce changement de ratio est réversible lorsqu'on revient à pression ambiante. Principalement, la position en énergie augmente de l'ordre de 2.1 % entre pression ambiante et 12 kbars. L'anisotropie D peut être reliée aux anisotropies individuelles par la relation :

$$D = 2 \sum_{i=1}^2 a_i D_{\text{Mn}^{3+},i} (3 \cos^2 \alpha_i - 1) , \quad (7.10)$$

où a_i est le coefficient de projection [112] et α_i est l'angle de projection des axes locaux d'anisotropie sur l'axe S_4 de la molécule. Il y a deux sites distincts de Mn^{3+} : $\alpha_1 = 11^\circ$ et $\alpha_2 = 37^\circ$. En fonction de la pression, les deux termes susceptibles d'évoluer sont donc $D_{\text{Mn}^{3+},i}$ et α_i . Dans le cas de Mn_{12} -acétate, le modèle de recouvrement d'orbitale [152] permet d'estimer à 2.2 %, en excellent accord avec les résultats expérimentaux, l'évolution en fonction de la pression moyennant quelques hypothèses (même compressibilité des $\text{Mn} - \text{O}$), l'analyse indique que le terme déterminant dans l'augmentation de l'anisotropie globale de l'agrégat est l'anisotropie individuelle $D_{\text{Mn}^{3+},i}$. Si la pression a pour effet d'augmenter l'anisotropie, et donc la barrière d'énergie, de Mn_{12} -acétate, la situation s'inverse pour Mn_4Br .

Mn_4Br est un membre de la famille $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{X}(\text{OAc})_3(\text{dbm})_3]$ (dbm = monoanion de dibenzoylmethane) où $X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{OAc}, \text{F}, \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. Plusieurs études de diffusion des neutrons ont été faites pour caractériser les paramètres d'anisotropie en fonction de X [346, 14]. Mn_4X comprend 3 ions Mn^{3+} ($S = 2$) couplés AFM avec un Mn^{4+} ($S = 3/2$) à l'apex du prisme trigonal (voir Figure 7.9-a). L'arrangement AFM conduit à un état fondamental $S = 9/2$ et l'anisotropie génère une barrière d'énergie comprise entre 0.935 et 1.31 meV. En étudiant plus particulièrement l'effet de pression sur les composés Mn_4Br [Figure (7.8-droite)] on constate que les transitions perdent de l'énergie à mesure que la pression augmente. L'anisotropie a donc tendance à baisser : De $D = -0.0627(1)$ meV à pression ambiante jusqu'à $D = -0.0603(3)$ meV à 12 kbars. L'effet est particulièrement visible pour la transition de plus grande énergie $M_S = 9/2 \rightarrow M_S = 7/2$.

L'anisotropie de l'agrégat dans l'état $S = 9/2$ s'exprime par :

$$D \approx \frac{105}{484} D_{\text{Mn}^{3+}} (3 \cos^2 \alpha_i - 1) + \frac{35}{121} D_{33} - \frac{7}{44} D_{34} , \quad (7.11)$$

où $D_{\text{Mn}^{3+}}$ est le paramètre d'anisotropie pour les 3 ions Mn^{3+} , α_i est l'angle représenté sur la Figure (7.9-b). Les deux derniers termes, d'origine dipolaire, sont essentiellement indépendants de la pression et, surtout, un ordre de grandeur plus faible que $D_{\text{Mn}^{3+}}$.

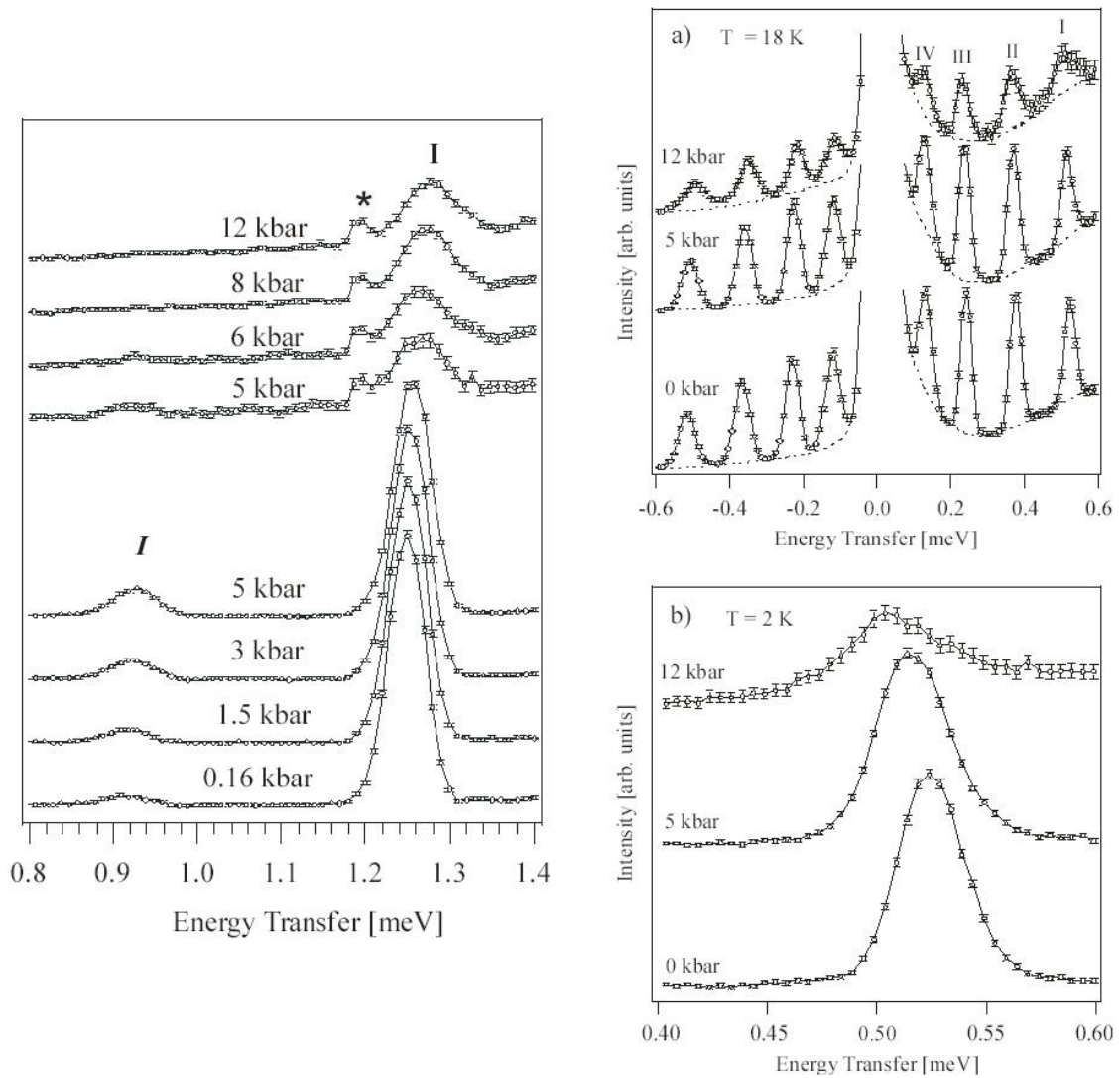


FIGURE 7.8 – Gauche : Spectre INS (IN5, ILL) à 2.5 K de Mn_{12} -acétate deutériée en fonction de la pression [299]. La transition (I) correspond à la transition $M_S = 10 \rightarrow M_S = 9$. Le pic à plus basse énergie correspond à une phase minoritaire de Mn_{12} -acétate. Droite : (a)-(b) Spectre INS à 18K et 2K et $\lambda = 8 \text{ \AA}$ du tétramère cubane $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Br}(\text{OAc})_3(\text{dbm})_3]$ en fonction de la pression. Le panel (a) montre l'ensemble du spectre inélastique et toutes les transitions $\Delta M = \pm 1$; le panel (b) montre la transition de plus grande énergie $M_S = 9/2 \rightarrow M_S = 7/2$ [300].

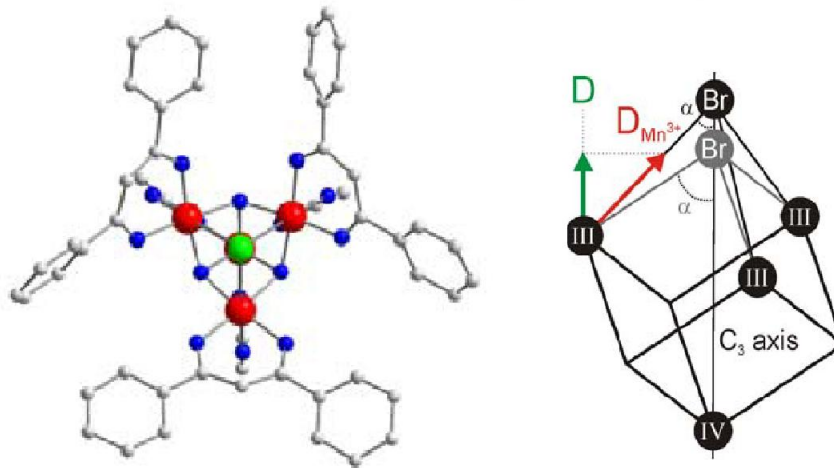


FIGURE 7.9 – (a) Représentation schématique de Mn_4 -cubane. (b) Liaison entre ions Mn et anion X .

Quel est le terme qui pilote l'évolution de l'anisotropie ? Des calculs de constante de force montrent que la liaison $Mn-Br$ est plus compressible que la liaison $Mn-O$, ce qui implique que, sous pression, l'axe d'anisotropie des ions Mn^{3+} est modifié. Cette torsion des axes Jahn-Teller (cf Figure 7.9-b) conduit à une réduction nette de l'anisotropie globale de l'agrégat. Une estimation numérique montre qu'une variation de 0.25° (de 42.5° à 42.75°) des angles de liaison induit une diminution de l'ordre de 2 % de l'anisotropie globale ce qui est qualitativement en accord avec la variation expérimentale de 3.8 % mesurée par INS.

Chapitre 8

Conclusions et perspectives

CONCLUSION

Au cours de ce texte j'ai tenté de rendre compte de travaux effectués sur les agrégats moléculaires magnétiques, notamment par l'utilisation de la diffusion inélastique des neutrons. Cette technique majeure du magnétisme a fortement contribué à une meilleure compréhension de ces systèmes.

La diffusion des neutrons a la capacité de (1) révéler la hiérarchie des échanges magnétiques dans les systèmes multi-échanges en compétition, (2) mettre à jour les termes d'ordre supérieur de l'anisotropie magnéto-cristalline, comme la RPE mais sur une gamme d'énergie plus élevée, et enfin (3) permettre un accès aux hautes énergies jusqu'à 200 meV en pratique. Au même titre que pour la plupart des systèmes dits "fortement corrélés", la diffusion des neutrons offre souvent la possibilité de trancher "net" des problématiques théoriques ou liées aux résultats expérimentaux. Les progrès récents en instrumentation neutronique (augmentation des flux, nombre et qualité des détecteurs, environnements "échantillon" spécialisés, outils informatiques, etc.) ont ouvert de nouvelles possibilités d'expérimentation vers des systèmes plus complexes, des volumes d'échantillons plus petits, des mesures en "temps réel", etc. Si le flux incident reste très loin des performances du rayonnement synchrotron, la diffusion des neutrons comble ce manque, en partie grâce à la relative simplicité de l'interaction magnétique neutron-matière.

Les USA et le Japon construisent, de leur côté, de nouvelles sources à spallation qui risquent de mettre rapidement en cause la position privilégiée actuelle des européens. Ces perspectives de nouvelles sources de neutrons, plus puissantes, laissent augurer de nouvelles études par diffusion des neutrons sur des molécules encore plus complexes, des molécules en couches minces "mono-couches" ou même de dispositifs organisés artificiellement au niveau moléculaire.

Ces travaux, et beaucoup d'autres, doivent énormément aux chimistes qui ont permis de concrétiser un nombre très important de structures inédites par leur topologie, nucléarité, structures cristallines. L'incessant va-et-vient entre le physicien et le chimiste, ce travail de concert, a été un élément essentiel du succès de ce genre d'études. Du point de vue des physiciens, la découverte de nouvelles molécules a ouvert la voie vers des études physiques inédites car ces agrégats constituent un mini-laboratoire des effets quantiques à l'échelle moléculaire. Cette approche "bottom-up" est indéniablement prometteuse. Cet approfondissement des connaissances s'est naturellement propagé vers les chimistes inorganiciens. Les récents progrès obtenus dans la synthèse de molécules magnétiques, aux propriétés mieux définies ou potentiellement plus intéressantes, sont le fruit des échanges de vue entre physique et chimie inorganique.

Si l'on se place du côté des applications technologiques, de nombreuses difficultés subsistent néanmoins sur différents aspects clés : réaliser des barrières d'énergie plus élevées, surmonter les phénomènes de décohérence quantique, contrôler les effets "négatifs" de l'effet tunnel, organiser proprement les molécules sur des supports, etc. A n'en pas douter, des efforts restent à faire.

Le développement rapide de la nanophysique, en particulier la synthèse de nouvelles nanoparticules magnétiques aux formes et aux tailles les plus variées (nanofils, nanocubes, nanobilles, etc.) laisse présager une jonction entre le monde des molécules orga-

noméalliques décrites dans ce manuscrit et celui de la chimie des nano-objets. Les concepts développés pour les agrégats moléculaires devraient pouvoir s'appliquer pour les plus petits de ces objets. A plus grande taille (quelques nanomètres déjà), les effets de volume et de morphologie des particules (effets de forme, formation de domaines magnétiques, champs démagnétisant) entrent en scène.

Le défi est donc bien de garder, à l'échelle moléculaire voire atomique, un contrôle des propriétés tout en développant des mécanismes de pilotage efficaces et reproductibles à une échelle macroscopique.

PROJETS

Mes activités de recherche envisagées au cours des prochaines années sont de plusieurs ordres.

1. Il s'agit d'abord de poursuivre le travail engagé sur les études de nanofils magnétiques $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ en collaboration avec les groupes de synthèse chimique de G. Viau (LPCNO, INSA Toulouse) et J. Y. Piquemal (ITODYS, Paris-VII). L'effort portera en premier lieu sur l'amélioration des conditions de synthèse en vue de disposer d'échantillons appropriés pour la diffusion des neutrons notamment pour le SANS ou la diffusion inélastique magnétique. Les propriétés magnétiques (aimantation interne des nanofils, relations magnéto-structurales, excitations de type onde de spins) seront étudiées en fonction de la composition et de la morphologie des nanofils, notamment le rapport d'aspect entre longueur et diamètre. Le but est de comprendre l'organisation interne des nanofils (carte de densité de spins) et les interactions entre nanofils voisins (ordre dipolaire). Taille, densité, rapport d'aspects, types de métaux et de matrices sont les variables d'ajustement naturelles qui permettront de comprendre les facteurs d'influence des propriétés magnétiques.

Ces activités sont organisées, pour le moment, autour d'un étudiant en thèse (Th. Maurer, BDI CNRS-CEA) et sur une ANR (MAGAFIL) pour 30 % du temps qui a pour objet le développement d'aimants permanents à partir de nanofils (arrivée d'un post-doc, F. Zighem, en novembre 2008). Dans le cadre de cette ANR, l'objectif est de réaliser des aimants permanents à base de particules magnétiques anisotropes synthétisées par voie chimique par une approche de type "bottom-up" : synthèse en phase liquide suivie de l'assemblage de ces fils sous champ magnétique. Les nanomatériaux élaborés sont des assemblées denses de nanofils (diamètre < 25 nm) parallèles ou dispersés dans une matrice polymère. Les compositions chimiques visées sont à base de métaux de transition $3d$ (cobalt, fer ou alliages) de manière à avoir des matériaux présentant à la fois une forte aimantation à saturation, un champ coercitif élevé lié à leur anisotropie morphologique et une bonne tenue en température de leurs propriétés magnétiques. Cela permettra d'envisager des performances en température supérieures à celles des aimants permanents existants à base de terres rares. La compréhension des propriétés magnétiques s'appuiera sur la diffusion de neutrons et des simulations de micro-magnétisme.

2. En parallèle, la collaboration avec A. Stachkevitch et P. Djémia au LPMTM (Paris-XIII) se poursuit autour de l'organisation en surface de nanoplots et nanofils magnétiques. L'objectif est de cartographier l'aimantation interne à partir de mesures de SANS et de GISANS (" Grazing Incidence Small Angle Neutron Scattering "). Un objectif

à plus long terme, après une étape de caractérisation des propriétés magnétiques statiques, est l'étude des excitations magnétiques de type ondes de spins ou solitons dans ces structures à $1D$ ou $0D$. Des résultats prometteurs ont été obtenus sur des particules de Co (diamètre 4 nm) insérés dans des matrices SiO_2 ou Al_2O_3 . Des corrélations AFM ont été observées par diffusion des neutrons aux petits angles. La longueur de corrélation typique est de l'ordre de 50 nm.

3. Le dernier aspect, qui est appelé à prendre une place grandissante dans les 2 ou 3 années à venir, concerne le développement du nouveau spectromètre PA20, un instrument de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA). L'appareil, long de quelques 40 mètres au total (20 m de collimation et 20 m de distance échantillon-détecteur), sera adapté aux mesures de DNPA, de GISANS et aura l'option de polarisation des neutrons pour les mesures magnétiques. Cet appareil aura la capacité de sonder des objets de taille comprise entre 2 nm et 1000 nm, permettant au LLB de faire un saut qualitatif important par rapport aux appareils de petits angles existants. La diffusion (élastique) en incidence rasante et aux petits angles (GISANS) des neutrons polarisés est en effet une méthode expérimentale très pertinente pour l'étude du magnétisme de surface. Les neutrons polarisés combinés à une technique de surface (réflectivité spéculaire et hors-spéculaire) ont la capacité de principe de sonder les corrélations magnétiques entre objets déposés en surface. Les thématiques scientifiques couvertes par cet appareil vont de la matière molle (films, micelles, polymères, collodes) aux matériaux (textures, contraintes) en passant par le magnétisme (nano-objets magnétiques, électrons fortement corrélés).

Chapitre 9

Bibliographie

Bibliographie

- [1] A. Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions" (Dover, New York, 1986).
- [2] I. Affleck and F.D.M Haldane, **36**, 5291 (1987).
- [3] I. Affleck *et al*, Phys. Rev. Lett. **59**, 799 (1987).
- [4] I. Affleck, J. Phys. - Condens. Matt. **1**, 3047 (1989).
- [5] M. Affronte *et al*, Phys. Rev. Lett. **68**, 104403 (2003).
- [6] A.M. Ako, *et al*, Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 4926 (2006).
- [7] B. Albelá, M.S. El Fallah, J. Ribas, K. Foltling, G. Christou and D.N. Hendrickson, Inorg. Chem. **40**, 1037 (2001).
- [8] M. Al-Saqer, V.V. Dobrovitski, B.N. Harmon, and M.I. Katsnelson, J. Appl. Phys. **87**, 6288 (2000).
- [9] R. Amigo, E. del Barco, L. Casas, E. Molins, J. Tejada, I.B. Rutel, B. Mommouton, N. Dalal, and J. Brooks, Phys. Rev. B **65**, 172403 (2002).
- [10] G. Amoretti G, *et al*, Phys. Rev. B **62**, 3022 (2000).
- [11] P.W. Anderson, Mat. Res. Bull. **8**, 153 (1973); Science **235**, 1196 (1987).
- [12] P.W. Anderson, Phys. Rev. B **115**, 2 (1959); P.W. Anderson et H. Hasegawa, Phys. Rev. B **100**, 675 (1955).
- [13] H. Andres, J.M. Clemente-Juan, M. Aebersold, H.-U. Güdel, E. Coronado, H. Büttner, G. Kearly, J. Melero and R. Burriel, J. Am. Chem. Soc. **121**, 10028 (1999).
- [14] H. Andres, R. Basler, H-U. Güdel, G. Aromi, G. Christou, H. Büttner et B. Rufflé, J. Am. Chem. Soc. **122**, 12469 (2000).
- [15] H. Andres, *et al*, Chem. Eur. J. **21**, 4867 (2002).
- [16] A. Andrieux *et al*, Phys. Rev. Lett. **43**, 227 (1979).
- [17] D. N. Argyriou *et al*, Phys. Rev. B **59**, 8695 (1999).
- [18] G. Aromi, S. Bhaduri, P. Artús, J.C. Huffman, D.N. Hendrickson et G. Christou, Polyhedron **21**, 1779 (2002).
- [19] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, "Solid State Physics", Harcourt Brace College Publishers, New York (1976).
- [20] I.M. Atkinson, C. Benelli, M. Murrie, S. Parsons, R.E.P. Winpenny, Chem. Commun. (1999) 285.
- [21] J.P. Attfield, J. Phys. : Condens. Matter **2**, 6999 (1990).
- [22] M. Azuma *et al*, Phys. Rev. Lett. **73**, 3463 (1994).
- [23] B. Barbara, *et al*, J. Magn. Mag. Mat. **140**, 1825 (1995).
- [24] B. Barbara B, L. Thomas, F. Lioni, I. Chiorescu et A.Sulpice, J. Mag. Magn. Mat. **200**, 167 (1999).
- [25] B. Barbara, *et al*, Progress Of Theoretical Physics Supplement (145) : 357 (2002).

- [26] E. del Barco, A.D. Kent, E.M. Rumberger, D.N.Hendrickson, and G. Christou, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 047203 (2003).
- [27] A.L. Barra, D. Gatteschi, L. Pardi, A. Müller, et J. Döring, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992) 8509.
- [28] A.-L. Barra *et al*, *Europhys. Lett.* **35**, 133 (1996).
- [29] A.L. Barra, Gatteschi D, Sessoli R, *Phys. Rev. B* **56**, 8192 (1997).
- [30] A.L. Barra *et al*, *J. Mag. Magn. Mat* **177-181**, 709 (1998).
- [31] A. L. Barra, D. Gatteschi, and R. Sessoli, *Chem. Eur. J.* **6**, 1608 (2000).
- [32] A.L. Barra *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10754 (2007).
- [33] A.L. Barra, *Inorganica Chimica Acta*, **361**, 3564 (2008).
- [34] R. Basler, *et al*, *Appl. Phys. A* **74** [Suppl.], S734S736 (2002).
- [35] R. Basler, *et al*, *Inorg. Chem.* **41**, 5675 (2002).
- [36] R. Basler, *et al*, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 910 (2003).
- [37] R. Basler, *et al*, *Polyhedron*, **22** 2471 (2003).
- [38] R. Basler, A. Sieber, G. Chaboussant, H.-U. Güdel, N. E. Chakov, M. Soler, G. Christou, A. Desmedt et R. Lechner, *Inorg. Chem.* **44**, 649 (2005).
- [39] C.P. Bean, *J. Appl. Phys.* **26**, 1381 (1955).
- [40] K. Bechgaard *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **46** 852 (1981).
- [41] S. Bertaina *et al*, *Nature* **453**, 203 (2008).
- [42] R. Bircher, G. Chaboussant, A. Sieber, H.-U. Güdel et H. Mutka, *Phys. Rev. B* **70**, 212413 (2004).
- [43] R. Bircher, G. Chaboussant, S. T. Ochsenbein, F. Fernandez-Alonso, H.-U. Güdel and E. K. Brechin, *Polyhedron* **24**, 2455 (2005).
- [44] R. Bircher, G. Chaboussant, C. Dobe, H.-U. Güdel, S.T. Ochsenbein, A. Sieber et O. Waldmann, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 209 (2006).
- [45] A.J. Blake *et al*, *J. Soc. Chem. Commun.* 2363 (1994).
- [46] S.J. Blundell et F.L. Pratt, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, R771 (2004).
- [47] R. Boča, *Theoretical Foundation of Molecular Magnetism*, Elsevier (1999).
- [48] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nature Mat.* **7**, 179 (2008).
- [49] L. Bokacheva, A.D. Kent, and M.A. Walters, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4803 (2000).
- [50] J.C. Bonner et M.E. Fisher, *Phys. Rev. A* **135**, 640 (1964).
- [51] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado and B.S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* **38**, 6081 (1999).
- [52] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado and B.S. Tsukerblat, *J. of Comput. Chem.* **22**, 985 (2001).
- [53] C. Boskovic, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9914 (2001).
- [54] C. Boskovic, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3725 (2002).
- [55] C. Boskovic *et al*, *Inorg. Chem* **43**, 5053 (2004).
- [56] C. Boskovic *et al*, *Inorg. Chem.* **44**, 3181 (2005).
- [57] J.P. Boucher, L.P. Regnault, *Journal de Physique I* **6**, 1939 (1996).
- [58] D.W. Boukhvalov, A.I. Lichtenstein, V.V. Dobrovitski, M.I. Katsnelson, B.N. Harmon, V.V. Mazurenko, and V.I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **65**, 184435 (2002).
- [59] D. W. Boukhvalov *et al*, *J. Appl. Phys.* **93**, 7082 (2003).

- [60] Bray J.W., Hart H.R., Interrante L.V., *et al*, Phys. Rev. Lett. **35**, 744 (1975).
- [61] E.K. Brechin, Chem. Comm. 783 (1999).
- [62] E.K. Brechin, *et al*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 9710 (2002).
- [63] E.K. Brechin, Chem. Comm. 1860 (2002).
- [64] E.K. Brechin, Chem. Comm. 5141 (2005).
- [65] Broholm C, Aeppli G, Espinosa Gp, *et al*, Phys. Rev. Lett **65**, 3173 (1990).
- [66] B.R. Budd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy (McGraw-Hill, New-York, 1963).
- [67] D.C. Cabra, Honecker A, Pujol P, Phys. Rev. B **58**, 6241 (1998).
- [68] R. Caciuffo, *et al*, Phys. Rev. Lett. **81**, 4744 (1998).
- [69] R. Caciuffo, *et al*, Phys. Rev. B **71**, 174407 (2005).
- [70] C. Cañada-Vilalta, J.C. Huffman and G. Christou, Polyhedron **20**, 1785 (2001).
- [71] B. Canals, Lacroix C, Phys. Rev. Lett. **80**, 2933 (1998).
- [72] A. Caneschi, Gatteschi D, Sessoli R, *et al*, Acc. of Chem. Res. **22** (11) 392 (1989).
- [73] A. Caneschi *et al*, Inorg. Chem. **34**, 4660 (1995).
- [74] A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, A. Cornia, M.A. Novak, C. Paulsen, and W. Wernsdorfer, J. Mag. Mat. **200**, 182 (1999).
- [75] A. Caneschi *et al*, Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 1295 (1999).
- [76] C. Cadiou, *et al*, Chem. Comm. (24) : 2666 (2001).
- [77] R.L. Carlin, "Magnetochemistry" (1986).
- [78] S. Carretta, Livioti E, Amoretti G, *et al*, Phys. Rev. B **65** (5) 052411 (2002).
- [79] S. Carretta, van Slageren J, Guidi T, *et al*, Phys. Rev. B **67** (9) 094405 (2003).
- [80] S. Carretta, *et al*, Phys. Rev. B **73**, 144425 (2006).
- [81] S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti G, F. Troiani and M. Affronte, Phys. Rev. B **76**, 024408 (2007).
- [82] S. Carretta *et al*, Phys. Rev. Lett. **98**, 167401 (2007).
- [83] G. Castilla, Chakravarty S, Emery V.J., Phys. Rev. Lett. **75**, 1823 (1995).
- [84] N. Cavadini *et al*, Phys. Rev. B **63**, 172414 (2001).
- [85] M. Cavallini *et al*, Nanoletters, **3**, 1527 (2003).
- [86] G. Chaboussant, Crowell PA, Levy LP, *et al*, Phys. Rev. B **55**, 3046 (1997).
- [87] G. Chaboussant, Julien MH, FagotRevurat Y, *et al*, Phys. Rev. Lett. **79**, 925 (1997).
- [88] G. Chaboussant, Fagot-Revurat Y, Julien MH, *et al*, Phys. Rev. Lett. **80**, 2713 (1998).
- [89] G. Chaboussant, Julien MH, Fagot-Revurat Y, *et al*, Eur. Phys. J. B **6**, 167 (1998).
- [90] G. Chaboussant, Perring TG, Aeppli G, *et al*, Physica B **276**, 801 (2000).
- [91] G. Chaboussant, A. Sieber, S.T. Ochsenein, H.-U. Güdel, M. Murrie, A. Honecker, N. Fukushima, et B. Normand, Phys. Rev. B **70** 104422 (2004).
- [92] G. Chaboussant, R. Basler, A. Sieber, S.T. Ochsenein, A. Desmedt, R.E. Lechner, M.T.F Telling, P. Kögerler, A. Müller, et H.-U. Güdel, Europhys. Lett. **59** 291 (2002).
- [93] G. Chaboussant, S.T. Ochsenein, A. Sieber, H.-U. Güdel, H. Mutka, A. Müller ,and B. Barbara, Europhys. Lett. **66**, 423 (2004).
- [94] G. Chaboussant *et al*, Dalton Trans. 2758 (2004).
- [95] N.E. Chakov *et al*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 6975 (2006).
- [96] B. Chiari, Piovesana O, Tarantelli T, *et al*, Inorg. Chem. **29**, 1172 (1990).

- [97] A. Chiolero and D. Loss, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 169 (1998).
- [98] I. Chiorescu, Giraud R, Jansen AGM, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4807 (2000).
- [99] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge et B. Barbara, *J. Mag. Mag. Mat.* **221**, 103 (2000).
- [100] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge, et B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3454 (2000).
- [101] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, S. Miyashita, et B. Barbara, *Phys. Rev. B* **67**, 020402 (2003).
- [102] J. Choi, L.A.W. Sanderson, J.L. Musfeldt, A. Ellern, et P. Kögerler, *Phys. Rev. B.* **68**, 064412 (2003).
- [103] G. Christou, *Acc. Chem. Res.* **22**, 328 (1989).
- [104] G. Christou, *Polyhedron* **24**, 2065 (2005).
- [105] E.M. Chudnovsky and D.A. Garanin, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 187203 (2001).
- [106] M. Clemaney, Mayaffre H, Julien MH, *et al*, *J. Mag. Magn. Mat.* **272**, 962 (2004).
- [107] M. Clemaney, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 167204 (2006).
- [108] M. Clemente-Leon, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** 2842 (1998).
- [109] J. M. Clemente *et al*, *Inorg. Chem.* **36**, 2244 (1997).
- [110] J.M. Clemente-Juan, H. Andres, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, H.-U. Güdel, M. Aebbersold, G. Kearly, H. Büttner and M. Zolliker, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10021 (1999).
- [111] R. Coldea *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5377 (2001).
- [112] A. Cornia, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 257201 (2002).
- [113] A. Cornia, A.G.M. Jansen and M. Affronte, *Phys. Rev. B* **60**, 12177 (1999).
- [114] A. Cornia, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 1645 (2003).
- [115] E. Coronado, Gomez-Garcia CJ, *Chem. Rev.* **98** (1) : 273 (1998).
- [116] E. Coronado et A. Mingotaud, *Advanced Materials*, **11**, 869 (1999).
- [117] E. Coronado et P. Day, *Nature* **408** 447 (2000).
- [118] E. Coronado et P. Day, *Chem. Rev.* **104** 5419 (2004).
- [119] E. Coronado, C. Marty-Gastaldo et S. Tatay, *Appl. Surf Sci* **254** 225 (2007).
- [120] M.C. Cross, Fisher D. S., *Phys. Rev. B* **19**, 402 (1979).
- [121] P. A. Crowell *et al*, **67**, 4161 (1996).
- [122] E. Dagotto, J. Riera and D. Scalapino, *Phys. Rev. B.* **45**, 5744 (1992).
- [123] E. Dagotto, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1525 (1999).
- [124] A.L. Dearden, S. Parsons, R.E.P. Winpenney, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 151 (2001).
- [125] S. Decurtins *et al*, *Chem. Phys. Lett.* **105**, 1 (1984).
- [126] P.G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [127] L.J de Jongh et A.R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
- [128] I. Dzialoshinski, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958); T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [129] H. de Raedt, S. Miyashita, and K. Michielsen, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 1180 (2004).
- [130] H. De Raedt *et al*, *Phys. Rev. B.* **70**, 064401 (2004).
- [131] K.R. Dunbar et R.A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **45**, 283 (1997).
- [132] R.S. Eccleston *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1702.
- [133] R.S. Edwards *et al*, *Polyhedron* **22**, 1897 (2003).

- [134] R.S. Edwards, S. Hill, P. Goy, R. Wylde, *Physica B* **346-347**, 211 (2004).
- [135] A. Escuer, R. Vincente, S.B.Kumar and F.A. Mautner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3473 (1998).
- [136] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, *et al*, *Nature* **378**, 701 (1995).
- [137] A. Naitabdi *et al*, *Adv. Mater.* **17**, 1612 (2005).
- [138] B. Fleury *et al*, *Chem. Commun.* 2020 (2005).
- [139] A. Fort *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 612 (1998).
- [140] J. R. Friedman, M. P. Sarachick, J. Tejada, et R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996).
- [141] N. Fukushima, A. Honecker, S. Wessel, and W. Brenig, *Phys. Rev. B* **69**, 174430 (2004).
- [142] A. Furrer, H.G. Güdel, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 657 (1977).
- [143] A. Furrer et H.U. Güdel, *J. Phys. C. Solid State Physics*, **10**, L191 (1977).
- [144] A. Furrer and H.-U. Guedel, *J. Mag. Mag. Mat.* **14**, 256 (1979).
- [145] Y. Furukawa, K. Watanabe, K. Kumagai, Z.-H. Jang, A. Lascialfari, F. Borsa, and D. Gatteschi, *Phys. Rev. B.* **62**, 14246 (2000).
- [146] Y. Furukawa, *J. Appl. Phys.* **87**, 6265 (2000).
- [147] J.S. Gardner, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 211 (1999).
- [148] A.W. Garrett *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 745.
- [149] D. Gatteschi, L. Pardi, A.L. Barra, A. Müller, et J. Döring, *Nature*, 354 (1991) 463.
- [150] D. Gatteschi, Caneschi A, Pardi L, *et al*, *Science* **265** (5175) : 1054 (1994).
- [151] D. Gatteschi, *Adv. Materials* **6**, 635 (1994).
- [152] D. Gatteschi et L. Sorace, *J. Solid. State. Chem.* **159**, 253 (2001).
- [153] D. Gatteschi and R. Sessoli, in *Magnetism : Molecules to Materials III*, edited by J.S. Miller, M. Drillon, (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
- [154] D. Gatteschi, Sessoli R, *Angewandte Chem. Int. Ed* **42**, 268 (2003).
- [155] D. Gatteschi, *et al*, *Coord. Chem. Rev.* **250** (11-12) 1514 (2006).
- [156] D. Gatteschi, R. Sessoli et J. Villain, "Molecular Nanomagnets", Oxford University Press (2006).
- [157] C. Gilles, P. Bonville, K.K.W. Wong, S. Mann, *Eur. J. Phys. B* **17**, 417 (2000).
- [158] C. Gilles C, P. Bonville, H. Rakoto, J.M. Broto, K.K.W. Wong, S. Mann, *J. Magn. Magn. Mat.* **241**, 430 (2002).
- [159] B. Gillon, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 14433; M.A. Aebersold *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 5238.
- [160] O. Golinelli et al, *J. Phys. Condens. Matter.* **5**, 7847 (1193).
- [161] A.M. Gomes, M.A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, and D. Gatteschi, *Phys. Rev. B.* **57**, 5021 (1998).
- [162] J.B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids.* **6**, 287 (1958); J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids.* **10**, 87 (1959).
- [163] G.E. Granroth *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1616 (1996).
- [164] H.U. Güdel et A. Furrer, *Mol. Phys.* **33**, 1335 (1977).
- [165] H.U. Güdel, U. Hauser, and A. Furrer, *Inorg. Chem.* **18**, 2730 (1979).
- [166] T. Guidi *et al*, *Phys. Rev. B* **75**, 014408 (2007).
- [167] P. Gutlich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **219**, 839 (2001).

- [168] P.S. Häfliger, "Neutron Scattering Study of Complex Magnetic Properties of Strongly Correlated Electron Systems", Thèse de l'université ETH-Zürich, 2006.
- [169] M. Hagiwara, *et al*, Phys. Rev. Lett. **65**, 3181 (1990).
- [170] M.A. Halcrow, J.S. Sun, J.C. Huffman et G. Christou, Inorg. Chem. **34**, 4167 (1995).
- [171] F.D.M. Haldane, Physical Review Letters **50** 1153 (1983); F.D.M. Haldane, Physics Letters A **93**, 464 (1983); F.D.M. Haldane, Journal Of Physics C-Solid State Physics **15** 1309 (1982).
- [172] P.R. Hammar, D.H. Reich, C. Broholm, Phys. Rev. B **57**, 7846 (1998).
- [173] F. Hartmann-Boutron, F. Politi et J. Villain, Int. J. Mod. Phys. B **10**, 2577 (1996).
- [174] M. Hase, Terasaki I, Uchinokura K, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
- [175] A. Hauser, Chem. Phys. Lett. **124**, 543 (1986).
- [176] C. Hayward *et al*, Phys. Rev. Lett. **75**, 926 (1995).
- [177] J.S. Helton JS, *et al*, Phys. Rev. Lett. **98**, 107204 (2007).
- [178] M. Hennion, L. Pardi, I. Mirebeau, E. Suard, R. Sessoli, et A. Caneschi, Phys. Rev. B **56**, 8819 (1997).
- [179] J. M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdagner, J. Marrot, M. Kalisz et C. Mathoniere, Angew. Chem., Int. Ed. **43**, 5468 (2004).
- [180] J.M. Hernandez, F. Torres, J. Tejada, and E. Molins, Phys. Rev. B **66**, 161407 (2002).
- [181] S. Hill, J.A.A.J. Perenboom, N.S. Dalal, T. Hathaway, T. Stalcup, and J. S. Brooks, Phys. Rev. Lett. **80**, 2453 (1998).
- [182] S. Hill, S. Maccagnano, K. Park, R.M. Achey, J.M. North, and N.S. Dalal, Phys. Rev. B **65**, 224410 (2002).
- [183] S. Hill, R.S. Edwards, S.I. Jones, N.S. Dalal, and J.M. North, Phys. Rev. Lett. **90**, 217204 (2003).
- [184] S. Hill *et al*, Science **302**, 1015 (2003).
- [185] Y. Hosokoshi, Y. Nakazawa, K. Inoue, K. Takizawa, H. Nakano, M. Takahashi, and T. Goto, Phys. Rev. B **60**, 12924 (1999).
- [186] D. Jérôme et H.H. Schulz, Adv. Phys. **31** 299 (1982).
- [187] D. Jérôme, Chem. Review **104** 5565 (2004).
- [188] M.H. Julien *et al*, Phys. Rev. Lett. **83**, 227 (1999).
- [189] D.C Johnston *et al*, Phys. Rev. B. **64**, 134403 (2001).
- [190] H. Kageyama, *et al*, Phys. Rev. Lett. **82**, 3168 (1999).
- [191] O. Kahn, Molecular Magnetism; VCH Publishers : New York (1993).
- [192] O. Khan, Current opinion in solid state and materials science, **1**, 547 (1996).
- [193] O. Kahn, Acc. Chem. Res. **33**, 647 (2000).
- [194] K. Kambe, J. phys. Soc. Jpn. **5**, 48 (1950).
- [195] G. Kamieniarz *et al*, J. Mag. Mag. Mat. **290-291**, 970 (2005).
- [196] M.I. Katsnelson, V.V. Dobrovitski, and B.N. Harmon, Phys. Rev. B **59**, 6919 (1999).
- [197] K. Katsumata, H. Hori, T. Takeuchi, *et al*, Phys. Rev. Lett. **63**, 86 (1989).
- [198] K. Kim *et al*, Applied Physics Letters, **85**, 3872 (2004).
- [199] T. Kimura *et al*, Science **274**, 1698 (1996).
- [200] K. Kodama *et al*, Science **298**, 395 (2002).
- [201] N.P. Konstantinidis et D. Coffey, Phys. Rev. B. **66** (2002) 174426.

- [202] K. Kojima *et al*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2812 (1995).
- [203] V.V. Kostiyuchenko et A.K. Zvezdin, Phys. Sol. State 45 (2003) 903 ;
- [204] K. Kumagai, Y. Fujiyoshi, Y. Furukawa, et P. Kögerler, J. Mag. Mag. Mat. 294, 141 (2005).
- [205] A. Lascialfari *et al*, Phys. Rev. B 57, 1115 (1998).
- [206] A. Lascialfari *et al*, Phys. Rev. B 61, 6839 (2000).
- [207] J. Lawrence *et al*, Inorg. Chem. **47**, 1965 (2008).
- [208] R.H. Laye *et al*, Chem. Commun. **9**, 1125 (2005).
- [209] S.H. Lee *et al.*, Phys. Rev. Lett. 84, 3718 (2000).
- [210] S.H. Lee, *et al*, Nature **418**, 856 (2002).
- [211] J. Lehmann, A. Gaita-Arino, E. Coronado et D. Loss, nature nanotech. **110**, 312 (2007).
- [212] J.F. Letard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, Spin crossover in transition metal compounds **235**, 221 (2004).
- [213] M.N. Leuenberger et D. Loss, Nature **410** 789 (2001).
- [214] E. Libby, J.K. McCusker, E.A. Schmitt, K. Folting, D.N. Hendrickson et G. Christou, Inorg. Chem. **30**, 3486 (1991).
- [215] T. Lis, Acta Crystallog. Sec. B **36**, 2042 (1980).
- [216] F. Luis, *et al*, Phys. Rev. B **55**, 11448 (1997).
- [217] F. Luis, J. Campo, J. Gomez, *et al*, Phys. Rev. Lett. 95 (22) 227202 (2005).
- [218] S.M. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering from Condensed Matter*, (Clarendon Press Oxford) 1984.
- [219] J.E. Lorenzo, *et al*, Phys. Rev. B **69**, 220409 (2004).
- [220] S.L. Ma *et al*, Phys. Rev. Lett. 69, 3571 (1992).
- [221] T. Mallah *et al*, Science **262**, 1554 (1993).
- [222] R.V. Matrinez, Adv. Mat. **19**, 291 (2007).
- [223] T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, G. Viau, Appl. Phys. Lett. **91**, 172501 (2007).
- [224] T. Maurer *et al*, Soumis à Phys. Rev. B (2009).
- [225] H. Mayaffre, *et al*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4795 (2000).
- [226] P.J. McCarthy and H.U. Güdel, Coord. Chem. Rev. **88**, 69 (1988).
- [227] J.K. McCusker *et al*, J. Am. Chem. Soc. **113**, 6114 (1991) ; *ibid*, **113**, 3012 (1991).
- [228] E.J.L. McInnes *et al*, Coord. Chem. Rev. **49** 2577 (2005).
- [229] J. Means, *et al*, J. Magn. Magn. Mater. **284**, 215 (2004).
- [230] N.D. Mermin et H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17** , 1307 (1968).
- [231] K.M. Mertes, Y. Suzuki, M.P. Sarachik, Y. Paltiel, H. Shtrikman, E. Zeldov, E. Rumberger, D.N. Hendrickson, and G. Christou, Phys. Rev. Lett. **87**, 227205 (2001).
- [232] F. Meier and D. Loss, Phys. Rev. B **64**, 224411 (2001).
- [233] F. Meier, J. Levy and D. Loss, Phys. Rev. Lett. **90**, 047901 (2003).
- [234] F Mila, Eur. J. Phys. **21**, 499 (2000).
- [235] J.S. Miller, A.J. Epstein, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 33 (4) 385 (1994).
- [236] C.J. Milios *et al*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 8 (2007).
- [237] C.J. Milios *et al*, J. Am. Chem. Soc. **129** 2754 (2007).
- [238] I. Mirebeau, M. Hennion, H. Casalta, H. Andres, H. U. Güdel, A. V. Irodova et A. Caneschi, Phys. Rev. Lett. **83**, 628 (1999).

- [239] S. Miyahara and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82**, 3701 (1999).
- [240] S. Miyahara et K.Ueda, Physica B **281**, 661 (2000).
- [241] A. Moreo , S. Yunoki, E. Dagotto, Science **283**, 2034 (1999).
- [242] Y. Moritomo *et al.*, Nature **380**, 141 (1996).
- [243] A.A. Mukhin, B. Gorshunov, M. Dressel, C. Sangregorio, D. Gatteschi, Phys. Rev. B **63**, 214411 (2001).
- [244] A. Müller et J. Döring, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **27**, 1721 (1988).
- [245] A. Müller, F. Peters, M.T. Pope, et D. Gatteschi, Chem. Rev. **98**, 239 (1998).
- [246] Y. Murata *et al.*, J. Phys. Soc. Jap. **67**, 3014 (1998)
- [247] M. Murrie *et al.*, Chem. Comm., 230 (2003).
- [248] M. Murugesu, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 4766 (2004).
- [249] M. Murugesu *et al.*, Polyhedron **25**, 613 (2006).
- [250] S. Nakatsuji, *et al.*, Science **309**, 5741 (2005).
- [251] K.K. Nanda, L.K. Thompson, J.N. Bridson et K. Nag, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1337 (1992).
- [252] L. Néel, "Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites", Ann. Géophys. **5**, 99-136 (1949); "Selected Works of Louis Néel", édité par N. Kurti (Gordon and Breach, 1988).
- [253] Neutron News, **3**, 29 (1992).
- [254] B. Normand, X. Wang, X. Zotos, and D. Loss, Phys. Rev. B **63**, 184409 (2001).
- [255] S. T. Ochsenbein, G. Chaboussant, A. Sieber, H.-U. Güdel, S. Janssen, A. Furrer et J. P. Attfield, Phys. Rev. B **68**, 092410 (2003).
- [256] S.T. Ochsenbein *et al.*, Europhys. Lett. **79**, 17003 (2007).
- [257] J. Ollivier *et al.*, Physica B, **350**, 173 (2004) .
- [258] K. Park, M.R. Pederson, and C.S. Hellberg, Phys. Rev. B **69**, 014416 (2004).
- [259] C. Paulsen *et al.*, J. Magn. Magn. Mat. **140-144**, 1891 (1995); *ibid.*, **140-144**, 379 (1995).
- [260] T.G. Perring, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **77**, 711 (1996).
- [261] T.G. Perring, Aeppli G, Kimura T, *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 14693 (1998).
- [262] T.G. Perring, D.T. Adroja, G. Chaboussant, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 217201 (2001).
- [263] V.V. Platonov *et al.*, Phys. Stat. Sol. **44** (2002) 2104.
- [264] P. Politi, A. Rettori, F. Hartmann-Boutron et J. Villain, Phys. Rev. Lett. **75**, 537 (1995).
- [265] J.P. Pouget *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 4037 (1994).
- [266] A.K. Powell *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **117**, 2491 (1995).
- [267] N.V. Prokofev, P.C.E. Stamp, J. Low. Temp. Phys. **104**, 143 (1996).
- [268] Y. Qiu *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 214439 (2005).
- [269] C. Raghu, I. Rudra, D. Sen, and S. Ramasesha, Phys. Rev. B **64**, 064419 (2001).
- [270] Y.V. Rakitin, Y. V. Yablokov and V.V. Zelentsov, J. Magn. Res., **43**, 288 (1981).
- [271] Pour une revue, voir A.P. Ramirez, in *Handbook on Magnetic Materials* **13**, 423 (Elsevier Science, Amsterdam, 1979); S.T. Bramwell and M.J.P. Gingras, Science, **294** 1495 (2001); R. Moessner, Can. J. Phys. **79**, 1283 (2001).
- [272] A.P. Ramirez, Annual Review of Materials Science, **24**, 453 (1994).
- [273] C.N.R. Rao, Natarajan S, Vaidhyanathan R, Angewandte Chem. Int. Ed **43**, 1466 (2004).
- [274] L.P. Regnault *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 5579 (1996).

- [275] N. Regnault *et al*, Phys. Rev. B **66**, 054409 (2002).
- [276] J.P. Renard *et al*, Europhys. Lett. **3**, 945 (1987).
- [277] H. Riesen *et al*, Mol. Phys. **60**, 1221 (1987).
- [278] I. Rudra *et al*, J. Phys. : Condens. Matter **13**, 11717 (2001).
- [279] Ch. Ruegg, N. Cavadini, A. Furrer, H.U. Gudel, K. Kramer, H. Mutka, A. Wildes, K. Habicht and P. Vorderwisch, Nature **423**, 62 ou 6935 ? (2003).
- [280] Ch. Ruegg *et al*, Phys. Rev. Lett. **93**, 257201 (2004).
- [281] Ch. Ruegg *et al*, Phys. Rev. Lett. **93**, 037207 (2004).
- [282] Ch. Ruegg *et al*, Phys. Rev. Lett. **95**, 267201 (2005).
- [283] Ch. Ruegg *et al*, Phys. Rev. Lett. **100**, 205701 (2008).
- [284] D. Ruiz-Molina *et al*, Advanced Materials, **15** 42 (2003).
- [285] S. Sachdev, Phys. Rev B **45**, 12377 (1992).
- [286] Z. Salman *et al*, Nanoletters, **7**, 1551 (2007).
- [287] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, *et al*, D. Gatteschi, Phys. Rev. Lett. **78**, 4645 (1997).
- [288] P. Santini *et al*, Phys. Rev. B **71** (18) 184405 (2005).
- [289] A.R. Schake, *et al*, Inorg. Chem. **33**, 6020 (1994).
- [290] R. Schenker, *et al*, Inorg. Chem. **41**, 4266 (2002).
- [291] H.-J. Schmidt, J. Schnack, and M. Luban, Phys. Rev. B **64** 224415 (2001).
- [292] H.J. Schultz, Physical Review B **34** 6372 (1986); H.J. Schultz, Physical Review Letters, **77**, 2790 (1996).
- [293] R. Sessoli, *et al*, Nature **365**, 141 (1993).
- [294] R. Sessoli, *et al*, J. Am. Chem. Soc. **115**, 1804 (1993).
- [295] R. Sessoli and D. Gatteschi, Angew. Chem. Int. Edit., **42**, 268 (2003).
- [296] M. Shanmugam *et al*, Chem. A. Eur. J. **12**, 8267 (2006).
- [297] B.S. Shastry and B. Sutherland, Physica B **108**, 1069 (1981).
- [298] A. Sieber *et al*, Inorg. Chem. **44**, 6771 (2005).
- [299] A. Sieber *et al*, Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 4239 (2005).
- [300] A. Sieber *et al*, Phys. Rev. B **70**, 172413 (2004).
- [301] A. Sieber *et al*, Phys. Rev. B **74**, 024405 (2006).
- [302] M. Soler, *et al*, J. Am. Chem. Soc. **126** 2156 (2004).
- [303] Y. Soumare, *et al*, Journal of Material Chemistry, **18** 5696 (2008).
- [304] G.L. Squires, "Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering", Dover Publications; S.W. Lovesey, "Theory of neutron scattering from condensed matter, Oxford University Press.
- [305] P.C.E. Stamp, E.M. Chudnovsky, B; Barbara, Int. J. Mod. Phys. B **6**, 1355 (1992).
- [306] M.B. Stone, Chen Y, Rittner J, *et al*, Phys. Rev. B **65**, 064423 (2002).
- [307] Y. Suzuki, K. Takeda *et al*, K. Awaga, Phys. Rev. B **67**, 132402 (2003).
- [308] K.L. Taft and S.J. Lippard, J. Am. Chem. Soc. **112**, 9629 (1990); K.L. Taft, C.D. Delfs, G.C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi and S.J. Lippard, J. Am. Chem. Soc. **116**, 823 (1994).
- [309] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, and S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc. **116**, 823 (1994).

- [310] A. Tarantul, B. Tsukerblat and A. Müller, *Inorg. Chem.* **46**, 161 (2007).
- [311] A.J. Tassiopoulos, A. Vinslave, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, 2117 (2004).
- [312] J. Tejada, X.X. Zhang, E del Barco, J.M. Hernandez et E.M. Chudnovsky, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1754 (1997).
- [313] J. Tejada, *et al*, *Nanotechnology* **12**, 181 (2001).
- [314] D.A. Tennant *et al*, *Phys. Rev. B* **67**, 054414 (2003).
- [315] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, et B. Barbara, *Nature*, **383**, 145 (1996).
- [316] R. Tiron *et al*, *Polyhedron* **22**, 2427 (2003).
- [317] Y. Tokura, Tomioka Y , *J. Mag. Magn. Mat.* **200**, 1 (1999).
- [318] Y. Tokura, *Rep. Progr. Phys.* **69**, 797 (2006).
- [319] T. Tonegawa et al, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 3317 (1996).
- [320] B.S. Tsukerblat *et al*, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **38**, 131 (1975).
- [321] B.S. Tsukerblat, A. Tarantul et A. Müller, *Phys. Lett. A* **353**, 48 (2006).
- [322] I. Tupitsyn and B. Barbara, in *Magnetoscience - From Molecules to Materials*, edited by J.S. Miller et M. Drillon (Wiley-VCH, Weinheim, 2000).
- [323] M. Uehara *et al*, *J. Phys. Soc. Japan*, **65**, 2764 (1996).
- [324] J.L. Van Hemmen et A. Suto, *Europhys. Lett.* **1**, 481 (1986).
- [325] J.L. Van Hemmen et A. Suto, "Quantum Tunneling of Magnetization", Book Series : NATO Advances Series, Series E, Applied Science, **301**, 19 (1995).
- [326] J. van Slageren, *et al*, *Chem. Eur. J.* **8** 277 (2002).
- [327] D. Venegas-Yazigi *et al*, *Dalton Trans.*, 2643 (2006).
- [328] M. Verdaguer, *et al*, *Coord. Chem. Rev.* **192**, 1023 (1999).
- [329] J. Villain, *J. Phys. C* **10**, 1717 (1977).
- [330] J. Villain, *Z. Physik B* **33**, 31 (1979); J. Villain, R. Bideaux, J.P. Carton and R. Conte, *J. Phys. (Paris)* **41**, 1263(1980).
- [331] J. Villain *et al*, *Europhys. Lett.* **27**, 159 (1994).
- [332] J. Villain, A. Würger, A. Fort et A. Rettori, *J. Phys. I France* **7**, 1583 (1997).
- [333] J. Villain et A. Fort, *Eur. Phys. J. B* **17**, 69 (2000).
- [334] J.B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P.D.W. Boyd, J.C Huffman, D.N. Hendrickson and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2086 (1989).
- [335] S. Vongtragool, B. Gorshunov, A.A. Mukhin, J. Van Slageren, M. Dressel, et A. Müller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2778 (2003).
- [336] S. Vongtragool, A.A. Mukhin, B. Gorshunov, M. Dressel, *Phys. Rev. B* **69**, 1044101 (2004).
- [337] O. Waldmann *et al*, *Inorg. Chemistry.* **40**, 2986 (2001).
- [338] O. Waldmann, *Phys. Rev. B* **65** (2) 024424 (2001).
- [339] O. Waldmann et H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **72**, 094422 (2005).
- [340] O. Waldmann, *et al*, , *Phys. Rev. Lett.* **92**, 096403 (2004).
- [341] O. Waldmann, C. Dobe, H. Mutka, A. Furrer et H.-U. Güdel, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057202 (2005).
- [342] O. Waldmann, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237202 (2003).
- [343] O. Waldmann, *Phys. Rev. B* **68**, 174406 (2003).

- [344] O. Waldmann, *et al*, Appl. Phys. Lett. **88**, 042507 (2006)
- [345] O. Waldmann *et al*, Phys. Rev. B **75**, 174438 (2007).
- [346] S. Wang *et al*, Inorg. Chem. **35**, 7578 (1996).
- [347] W. Wernsdorfer, *et al*, Europhys. Lett. **66** (6) 861 (2004).
- [348] W. Wernsdorfer, Sessoli R, Science **284** (5411) 133 (1999).
- [349] W. Wernsdorfer, *et al*, Nature **416** (6879) : 406 (2002).
- [350] W. Wernsdorfer *et al*, Phys. Rev. Lett. **89**, 197201 (2002).
- [351] S. Wessel, B. Normand, M. Sigrist and S. Haas, Phys. Rev. Lett. **86**, 1086 (2001).
- [352] S.R. White, Phys. Rev. Lett. **69**, 2863 (1992); *ibid*, Phys. Rev. B **48**, 10345 (1993).
- [353] S.R. White, Phys. Rev. B. **53**, 52 (1996).
- [354] S.R. White et I. Affleck, Phys. Rev. B **77**, 134437 (2008).
- [355] K. Wieghardt, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **28**, 1153 (1989); L. Que and A.E. True, Prog. Inorg. Chem. **38**, 97 (1990); J.B. Vincent and G. Christou, Adv. Inorg. Chem. **33**, 197 (1989); G. Christou, Acc. Chem. Res. **22**, 328 (1989).
- [356] G.Y. Xu *et al*, Phys. Rev. Lett. **84**, 4465 (2000).
- [357] V.K. Yachandra, K. Sauer and M.P. Klein, Chem. Rev. **96**, 2927 (1996).
- [358] S. Yamamoto *et al*, Phys. Rev. B **57** 13610 (1998).
- [359] T. Yamauchi *et al*, Phys. Rev. Lett. **83**, 3729 (1999).
- [360] J. Yoo, *et al*, Inorg. Chem. **39**, 3615 (2000).
- [361] Y.C. Zhong, Sarachik MP, Friedman JR, *et al*, J. Appl. Phys. **85**, 5636 (1999).
- [362] A.K. Zvezdin, I.A. Lubashevskii, R.Z. Levitin, V.V. Platonov, and O.M. Tatsenko, Physics-Uspekhi, **41**, 1037 (1998).
- [363] D. Zipse, *et al* Phys. Rev. B **71**, 064417 (2005) .
- [364] Pour une revue sur les fermions corrélés, voir encart spécial de Science vol 288, 461-482 (2000).