



HAL
open science

Composés moléculaires bimétalliques : états fondamentaux et excités et ordre magnétique

Olivier Cador

► **To cite this version:**

Olivier Cador. Composés moléculaires bimétalliques : états fondamentaux et excités et ordre magnétique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1998. Français. NNT : . tel-00007268

HAL Id: tel-00007268

<https://theses.hal.science/tel-00007268>

Submitted on 2 Nov 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 1969

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **M. Olivier CADOR**

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR

Spécialité : **CHIMIE DU SOLIDE ET SCIENCES DES MATERIAUX**

**COMPOSES MOLECULAIRES BIMETALLIQUES : ETATS
FONDAMENTAUX ET EXCITES, ET ORDRE MAGNETIQUE**

Soutenue le 06 novembre 1998

Après avis de : **M. J.-J. GIRERD** Directeur de recherche Rapporteurs
 M. H. U. GÜDEL Professeur

Devant la Commission d'examen formée de :

M. O. KAHN	Professeur	Président
M. J.-J. GIRERD	Directeur de recherche	Rapporteurs
M. H. U. GÜDEL	Professeur	
M. J. ETOURNEAU	Professeur	Examineurs
M. E. CORONADO	Professeur	
Mme C. MATHONIERE	Maître de Conférences	

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire des Sciences Moléculaires à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UPR 9048) avec le soutien financier du ministère de l'éducation nationale, de la recherche et de la technologie.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Jean Etourneau, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueilli au sein de son institut de recherche et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer au jury de cette thèse en tant qu'examinateur.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Olivier Kahn, Directeur du Laboratoire des Sciences Moléculaires, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour avoir dirigé ce travail. Grâce à lui, j'ai pu me familiariser avec les concepts de base du magnétisme moléculaire : interaction d'échange, ordre magnétique à longue distance... Je ne saurais que trop le remercier pour la grande attention qu'il m'a accordée pendant ce travail. Sa passion pour la recherche et sa rigueur scientifique ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail. Je souhaiterais également le remercier pour ses qualités humaines, faites de gentillesse et d'affection pour ses collaborateurs et pour avoir su me transmettre sa passion pour la recherche. Je tiens à ce qu'il sache que le plus grand honneur qu'il m'ait fait est d'avoir eu confiance en moi.

Corine Mathonière, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I, a encadré cette thèse durant ces trois années. Il m'est très difficile de trouver les mots pour lui exprimer toute ma gratitude, je tiens simplement à lui adresser un grand MERCI. Ses compétences scientifiques, l'attention dont elle a fait preuve à mon égard, son ouverture d'esprit ont été pour moi une des sources de mon engouement pour la recherche. Ses qualités humaines sont hors du commun et je me dois de lui témoigner toute ma reconnaissance et tout mon respect pour ce qu'elle a fait pour moi. Je suis extrêmement flatté (et fier) d'avoir pu travailler avec elle.

Que Messieurs Hans U. Güdel, Professeur à l'Université de Bern (Suisse), et Jean-Jacques Girerd, Directeur de Recherche au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université de Paris-Sud, trouvent ici toute ma reconnaissance pour avoir bien voulu examiner ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à Monsieur Eugenio Coronado, Professeur à l'Université de Valence, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et avoir donné un regard critique sur ce travail.

Certains résultats présentés dans ce travail sont les fruits de collaborations. C'est pourquoi je remercie Monsieur Jean-Pierre Costes, Chargé de Recherche au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse et Monsieur Marc Verelst, Maître de Conférences au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales à Toulouse pour leurs disponibilités et leurs compétences scientifiques.

Je tiens également à adresser mes remerciements les plus sincères à Monsieur Daniel J. Price et Madame Maria G. Fialho Vaz avec qui j'ai eu la chance de travailler. Je dois également témoigner ma reconnaissance à Monsieur Pierre Durand avec qui j'ai énormément appris sur les techniques cryogéniques.

Comment ne pas évoquer les années inoubliables passées au Laboratoire des Sciences Moléculaires. Mes plus vifs remerciements à ceux qui ont constitué et constituent cette formidable équipe pour leur bonne humeur, leur aide, leur soutien et l'ambiance (quelquefois bruyante en partie à cause de moi) qu'ils ont fait régner.

Tous mes amis de l'institut, anciens et présents, sont trop nombreux pour que je puisse tous les citer. C'est pourquoi je leur adresse un très grand MERCI et qu'ils trouvent ici l'expression de toute mon amitié.

Pour finir, je remercie mes parents, mes deux soeurs et tous mes amis bretons (Jean-Pascal, Jean-Pierre, Jean-Bernard, Rozenn, Françoise, etc...) pour leur soutien affectif et moral.

Introduction Générale	1
1 ^{ère} Partie: Outils Théoriques de l'Hamiltonien à la Mesure	7
Introduction	9
I. Interaction d'échange et hamiltoniens de spin	11
I.A. Les électrons célibataires et l'hamiltonien d'échange	11
I.B. La grande famille des hamiltoniens de spin	17
I.C. Systèmes polynucléaires et niveaux d'énergie	22
II. Magnétisme: du spin isolé à l'aimant	26
II.A. Curie, et les autres	26
II.B. L'ordre magnétique	34
II.C. La phase ordonnée	36
II.D. Les aimants moléculaires	39
III. Spectroscopie d'absorption optique	42
III.A. Spectroscopie d'absorption: principes	42
III.B. Spectroscopie d'absorption des systèmes couplés: premières études	45
III.C. Spectroscopie d'absorption des systèmes couplés: théorie	47
III.D. Spectroscopie d'absorption des systèmes couplés: exemples	50
III.E. Complémentarité entre magnétisme et optique	57
2 ^{ème} Partie: Spectroscopie d'Absorption dans les Systèmes Couplés $Mn^{2+} Cu^{2+}$	59
Introduction	61
Chapitre 1: un Composé Tétranucléaire de Spin $MnCu_3$	63
I. Synthèse du composé $[Mn\{Cu(oxpn)\}_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	65
II. Propriétés magnétiques	66
III. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	69

Table des Matières

III.A. Spectre en solution	69
III.B. Etudes en température	71
III.C. Interprétation des spectres	74
IV. Conclusion	85

Chapitre 2: des Composés Trinucléaires $MnCu_2$ 87

I. Caractérisation et structure	89
I.A. $Mn[CuL]_2(DMSO)_2$	89
I.B. $Mn[CuL]_2(H_2O)_5$	90
I.C. Comment entreprendre les études spectroscopiques?	91
II. Propriétés magnétiques	91
III. Spectroscopie d'absorption	94
III.A. Composé $MnCu_2, DMSO$	94
III.B. Composé $MnCu_2, H_2O$	103
IV. Conclusion	111

Chapitre 3: Quelques Réflexions sur les Complexes Polynucléaires $Mn^{2+}Cu^{2+}$ 113

I. $MnCu, MnCu_2, MnCu_3$: quelles différences pour la spectroscopie?	115
I.A. La paire hétérobimétallique $MnCu(oxpn)$	115
I.B. Trinucléaire $MnCu_2$: quelle différence par rapport à la paire $MnCu$?	118
I.C. Et le tétranucléaire $MnCu_3$	121
II. Comment relier J et J^* dans les systèmes $MnCu$?	123
II.A. Dans $MnCu_2$	125
II.B. Dans $MnCu_3$	127
III. Transitions dans l'état fondamental	128
III.A. Le trinucléaire $MnCu_2$	129
III.B. Le trinucléaire Mn_2Cu	129
IV. Conclusion	130

Chapitre 4: Etude d'une Chaîne $Mn^{2+}Cu^{2+}$	133
I. Etude du composé $MnCu(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$	135
I.A. Rappels: Synthèse et caractérisation structurale	135
I.B. Propriétés magnétiques	139
I.C. Spectroscopie d'absorption	143
II. Etude du composé $Mn_{0,1}Mg_{0,9}Cu(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$	159
II.A. Synthèse et caractérisation structurale	160
II.B. Spectres de la face bc	160
II.C. Spectres de la face ac	161
III. Déshydratation de $MnCupba$	163
IV. Conclusion	165
3 ^{ème} Partie: Propriétés Magnétiques et Optiques de Systèmes Bidimensionnels $Cat_2M_2[Cu(opba)]_3$	167
Introduction	169
I. Synthèses et caractérisations structurales	170
I.A. Synthèses des précurseurs $(Cat^+)_2[Cu(opba)]^{2-} \cdot S$	170
I.B. Synthèses des composés $(Cat^+)_2M_2[Cu(opba)]_3 \cdot nsolv$	173
I.C. Structures des composés $(Cat^+)_2M_2[Cu(opba)]_3 \cdot nsolv$	174
II. Propriétés magnétiques des composés $Cat_2Mn_2Cu_3$	182
II.A. Mesures hautes températures	183
II.B. Mesures basses températures	185
III. Propriétés magnétiques des composés $Cat_2Co_2Cu_3$	205
III.A. Mesures hautes températures	205
III.B. Mesures basses températures	207
IV. Propriétés magnétiques des composés $(Etrad)_2Mn_{2-2x}Co_{2x}Cu_3$	219
IV.A. Mesures hautes températures	220
IV.B. Mesures basses températures	221

Table des Matières

V. Spectroscopie d'absorption optique	228
V.A. Modification du ligand	229
V.B. Spectroscopie d'absorption	230
VI. Conclusion	237

Conclusion Générale	239
----------------------------	-----

Annexe	245
---------------	-----

I. Spectroscopie d'absorption optique	247
I.A. Spectres en réflexion	247
I.B. Spectres en transmission	247
II. Les études W.A.X.S.	249
III. Le magnétomètre à S.Q.U.I.D.	250
III.A. Mesures en champ statique	251
III.B. Mesures en champ alternatif	252

I ntroduction

Générale

Depuis fort longtemps l'être humain est fasciné par le magnétisme. Quel enfant ne s'est jamais amusé avec deux petits aimants? Phénomène mystérieux que deux aimants s'attirent ou se repoussent suivant leurs positions respectives. Certaines personnes pensent même être capables de se servir de leur magnétisme naturel pour soigner les troubles de la santé.

Le magnétisme a aussi joué un rôle prépondérant dans le développement de l'humanité. Nous aurions perdu le nord depuis fort longtemps si la boussole n'existait pas. Cette époque est évidemment révolue, et les technologies dont on dispose à la fin du 20^{ième} siècle sont plutôt faites de mouvements d'électrons que d'orientations d'aiguilles aimantées. Néanmoins, toutes les lignes que vous lirez dans ce manuscrit sont stockées sur un "disque dur" magnétique ce qui pour moi, au moment où j'écris ces lignes, a une importance capitale.

La lumière, au sens large du terme, est tout aussi intrigante. Toute vie sur terre n'existerait pas sans la lumière bienfaitrice du soleil. Et au moment où l'homme commence à percer les secrets de la formation de notre univers, la photosynthèse reste un mystère. Cet aparté peut faire sourire le lecteur, mais cela témoigne de l'importance des phénomènes lumineux dans notre vie. Il n'est alors pas surprenant que la compréhension et la domestication de la lumière aient été un défi pour l'homme. Depuis quelques décennies, l'optique tient une place de premier choix dans notre société. Les cassettes audio ont été remplacées par des disques optiques. Les mesures de distance les plus précises sont réalisées grâce à des faisceaux laser. L'avènement des fibres optiques permet maintenant de transmettre les informations grâce à la lumière et dans un avenir proche, nous pourrions vraisemblablement écrire l'information grâce à des méthodes optiques. Si le 20^{ième} siècle a été électrique, il ne serait pas surprenant que le 21^{ième} soit optique.

Une des particularités du chercheur en laboratoire est qu'il ne doit jamais être satisfait de ses propres découvertes dans sa discipline. Il doit toujours pousser plus en avant les limites de ses capacités et agrandir son champ de compétences dans le but de développer des idées novatrices. C'est à la croisée des différentes disciplines que se font les avancées scientifiques les plus intéressantes. Par exemple, l'imagerie médicale qui promet des découvertes capitales dans la compréhension du mode de fonctionnement du cerveau est née de la collaboration de physiciens et de médecins.

C'est peut-être ce besoin de découvrir d'autres horizons qui a poussé les chercheurs à développer le magnétisme moléculaire. Ce champ de recherche brasse en son sein une multitude de disciplines scientifiques. Les concepts utilisés par les physiciens ou les chimistes du solide se mélangent à ceux développés par les chimistes molécularistes pour créer des matériaux nouveaux avec des propriétés bien déterminées. Ainsi, le milieu des années 80 a vu l'émergence d'une nouvelle classe de matériaux magnétiques: les aimants moléculaires. Ils

ont entraîné dans leur sillage des scientifiques provenant de tous les horizons, permettant la synthèse et l'étude des propriétés de systèmes avec des topologies très différentes: de la molécule isolée aux systèmes de plus grandes dimensionnalités (chaînes, plans,...). Les entités qui portent le moment magnétique peuvent être de natures très différentes: métaux de transitions, terres rares, radicaux organiques, métaux lourds. Ainsi, les modèles théoriques ont pu être testés mais de nouveaux modèles doivent être développés afin de rendre compte des faits expérimentaux observés.

De par leur caractère moléculaire certains de ces matériaux sont faiblement colorés; on peut alors étudier en parallèle les propriétés magnétiques et optiques, ce qui permet d'espérer des applications de ces composés dans des procédés magnéto-optiques. De plus, l'arsenal dont dispose le chimiste de synthèse permet à partir d'une même topologie de jongler avec la nature des espèces en présence dans le but d'étudier les rôles respectifs des paramètres chimiques et/ou physiques, afin de contrôler les propriétés magnétiques qui en découlent.

C'est dans ce cadre de recherche que s'inscrit ce travail. Nous avons développé l'étroite synergie entre magnétisme et optique sur des systèmes présentant des topologies différentes. Nous nous sommes également efforcés de montrer la diversité des comportements magnétiques que l'on peut obtenir au sein d'une même famille de composés.

Ce manuscrit s'organise de la façon suivante:

- La première partie présente sommairement les origines ainsi que les conséquences de l'interaction d'échange entre deux électrons célibataires sur les niveaux d'énergie d'un système. D'une façon générale, nous introduirons le concept des hamiltoniens de spin, et comment à partir de ces hamiltoniens nous calculons les différentes grandeurs observables.

- La deuxième partie rassemble les résultats obtenus sur des composés moléculaires $Mn^{2+}Cu^{2+}$. Les chapitres I et II s'intéressent à des composés tétranucléaire $MnCu_3$ et trinuéaire $MnCu_2$. Nous avons étudié la spectroscopie d'absorption électronique de ces systèmes dans le domaine UV-Visible. La complémentarité entre les mesures magnétiques qui font intervenir uniquement l'état électronique fondamental et les mesures spectroscopiques où deux états électroniques différents interviennent est illustrée. Un chapitre entier est consacré à la comparaison des différentes molécules que nous avons eues à notre disposition dans lesquelles interagissent les ions Mn^{2+} et Cu^{2+} . Dans le dernier chapitre de cette partie, nous franchissons le pas de la dimensionnalité en étudiant des chaînes bimétalliques $Mn^{2+}Cu^{2+}$. Les problèmes théoriques liés à la dimensionnalité sont résolus; la théorie est ensuite confrontée à l'expérience.

• L'étude des propriétés magnétiques d'une famille de composés de formule générale $(\text{Cat}^+)_2\text{M}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3$ est regroupée dans la dernière partie. Ces composés ont l'avantage de présenter une structure cristalline très voisine quelque soit la nature du cation Cat^+ et du métal M. Il est ainsi possible d'évaluer l'influence respective de la nature du cation Cat^+ et du métal M sur les propriétés magnétiques. En particulier nous examinerons l'influence de M, ion métallique isotrope ou anisotrope et l'influence du cation, coordinant ou non-coordinant, gros ou petit.

En conclusion, nous ferons le bilan des résultats obtenus et tenterons de dégager des perspectives possibles à la suite de ce travail.

Afin de ne pas alourdir la première partie et pour une utilisation plus facile, j'ai choisi de présenter les techniques expérimentales en annexe.

Certains résultats exposés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications auxquelles le lecteur pourra se référer. En voici la liste:

- 1- Optical Absorption Spectroscopy of the Tetranuclear Compound
 $[\text{Mn}\{\text{Cu}(\text{oxpn})\}_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (oxpn = *N,N'*-Bis(3-amino-propyl)oxamide):
 Complementarity with Magnetic Properties
 O. Cador, C. Mathonière, and O. Kahn
Inorganic Chemistry, **1997**, 36, 1923-1928

- 2- DC and AC magnetic properties of the two-dimensional molecular-based ferrimagnetic materials $\text{A}_2\text{M}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot n\text{solv}$ [A^+ = cation, M^{II} = Mn^{II} or Co^{II} , opba = *ortho*-phenylenebis(oxamato) and solv = solvent molecule]
 O. Cador, D. Price, J. Larionova, C. Mathonière, O. Kahn and J.V. Yakhmi
Journal of Materials Chemistry, **1997**, 7(7), 1263-1270

- 3- Molecular Magnetism: A multidisciplinary field of research
 O. Kahn, O. Cador, J. Larionova, C. Mathonière, J.-P. Sutter and L. Ouahab
Molecular Crystals Liquid Crystals, **1997**, Volume 305, 1-16

- 4- Soft and Hard Molecule-Based Magnets of Formula $(\text{Etrad})_2\text{M}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot \text{S}$ [Etrad⁺ = radical cation, M^{II} = Mn^{II} , Co^{II} , opba = *Ortho*-phenylenebis(oxamato), S = Solvent Molecules], with a Fully Interlocked Structure
 M. G. F. Vaz, L. M. M. Pinheiro, H. O. Stumpf, A. F. C. Alcântara, S. Golhen, L. Ouahab, O. Cador, C. Mathonière, O. Kahn
 (soumis à *Chemistry a European Journal*)

- 5- Optical Determination of Magnetic Exchange Parameters and Structural Topology for Trinuclear Compounds: $(\text{CuL})_2\text{Mn} \cdot x\text{B}$ (L = N-(4-methyl-6-oxo-3-azahept-4-enyl)oxamato and B = $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (x = 2) or H_2O (x = 5))
 O. Cador, C. Mathonière, O. Kahn, J.-P. Costes, M. Verelst, P. Lecante
 (accepté à *Inorganic Chemistry*)

1^{ère} Partie

*Outils Théoriques: de
l'Hamiltonien à la Mesure*

Les composés moléculaires sont pour la plupart des substances où les électrons s'associent par paire et par conséquent ils sont diamagnétiques. Leur susceptibilité est souvent très faible, indépendante de la température; placés dans un champ magnétique, ils repoussent les lignes de champ vers l'extérieur. Ce phénomène peu important si l'on applique des champs faibles peut devenir très spectaculaire sous l'action d'un champ fort (plusieurs dizaines de Teslas) car il permet de faire léviter la matière (même la matière vivante!).¹

Pour qui s'intéresse aux propriétés magnétiques de la matière, il est souhaitable d'avoir des composés où les électrons puissent demeurer célibataires. Cette condition peut être remplie dans le cas des radicaux organiques, des ions des métaux de transitions, des ions terres rares qui possèdent des couches électroniques incomplètes.

Je souhaiterais exclure de la discussion les composés dans lesquels ces électrons sont mobiles dans le cristal, ce qui est le cas dans les conducteurs et semi-conducteurs. Nous nous focaliserons sur des composés où les électrons restent localisés à proximité d'un centre atomique à l'exception des radicaux organiques où le(s) électron(s) célibataire(s) sont délocalisés sur un nombre fini d'atomes. L'utilisation des radicaux organiques sera introduite dans la dernière partie.

Dans les complexes d'ions de transition, les ligands perturbent les niveaux d'énergies de l'ion métallique. Des considérations de symétrie et la mécanique quantique ont conduit au modèle du champ de ligand dont Bethe jeta les bases en 1929.² La dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion métallique est levée par le champ électrique créé par les charges ponctuelles environnantes. La levée de dégénérescence dépend de la symétrie de l'environnement autour du métal. Cette théorie fut d'abord utilisée pour expliquer les variations en fonction de la température de la susceptibilité des ions de transition paramagnétiques.³ La loi de Curie n'est obtenue que dans les cas où le terme spectroscopique fondamental ne possède pas de moment orbital et est suffisamment isolé énergétiquement. Il fut ensuite utilisé avec un grand succès pour expliquer les bandes d'absorption des composés inorganiques. Les diagrammes de Tanabe et Sugano ainsi que les classifications des spectres d'absorptions de différents complexes sont des outils de caractérisation précieux pour le chimiste.^{4,5}

L'introduction de ligands pontants entre les centres métalliques est la base du développement du magnétisme moléculaire. Les électrons célibataires des ions métalliques interagissent entre eux à travers ce ligand. L'interaction d'échange est faible et n'influence pas

¹ Eric Beaugnon, communication privée.

² H. Bethe, *Ann. Physik*, p. 133, 3, **1929**.

³ J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press: **1932**.

⁴ Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 753, 9, **1954**.

⁵ A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed; Elsevier: Amsterdam **1984**.

la stabilité chimique de l'ensemble. Néanmoins, elle détermine les propriétés magnétiques qui ne correspondent plus à la somme séparée des contributions des ions paramagnétiques. Il en est de même pour les spectres d'absorptions électroniques.

I. Interaction d'échange et hamiltoniens de spin

La molécule d'hydrogène constitue le premier exemple d'interaction d'échange entre deux électrons.⁶ Le problème est traité à partir des deux fonctions d'ondes atomiques "1s" de chaque atome.

Dans les composés moléculaires la situation est différente, les ions paramagnétiques sont chimiquement liés entre eux par l'intermédiaire d'un ligand pontant diamagnétique. Par conséquent, la description de l'interaction entre les ions métalliques doit faire intervenir les orbitales du ligand. Nous ne voulons pas traiter ici des différentes approches qui ont été proposées pour en expliquer les mécanismes.^{7,8} Afin de comprendre ce qui sera développé par la suite, il est néanmoins nécessaire de préciser certains points.

I.A. Les électrons célibataires et l'hamiltonien d'échange

I.A.1. Interaction directe entre deux ions d^1

I.A.1.a. Mécanisme

Bien que maintes fois traité dans la littérature contemporaine,⁹ le calcul simple de l'interaction entre deux ions d^1 est idéal pour comprendre les origines électrostatiques de l'interaction d'échange.

Considérons deux ions d^1 situés respectivement en A et B; l'état fondamental de chaque ion est orbitalement non dégénéré et très séparé en énergie des termes excités. Notons $^2\Gamma$ ce terme fondamental, H_A et H_B les hamiltoniens monoélectroniques des ions A et B respectivement. $\Phi_A(1)\alpha(1)$ et $\Phi_A(1)\beta(1)$ sont fonctions propres de H_A , $\Phi_B(2)\alpha(2)$ et $\Phi_B(2)\beta(2)$ sont fonctions propres de H_B , où Φ_A et Φ_B sont les fonctions d'onde orbitales correspondant respectivement aux électrons 1 et 2 des ions A et B, α et β les fonctions d'onde de spin ("up" ou "down").

⁶ La plupart des livres de mécanique quantique traite ce problème:

a) M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*; Academic Press: London **1978**.

b) C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, F. Laloe, *Mécanique Quantique*; Hermann: Paris **1977**.

⁷ M. Verdaguer, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université d'Orsay **1984**.

⁸ R.D.Willett, D. Gatteschi, O. Kahn, eds., *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, NATO ASI Series. Reidel: Dordrecht **1985**.

⁹ O. Kahn, *Structure électronique des éléments de transition*, Presses Universitaires de France: Paris **1977**.

Si les deux ions sont suffisamment proches pour interagir, on peut écrire l'hamiltonien total H:

$$H = H_A + H_B + H' \quad \text{Eq I-1}$$

H' l'hamiltonien d'interaction électrostatique entre A et B.

En l'absence d'interaction, les fonctions $\Phi_A(1)\Phi_B(2)$ et $\Phi_A(2)\Phi_B(1)$ ainsi que toute combinaison linéaire de ces deux fonctions sont solutions du problème et par conséquent dégénérées. L'hamiltonien H' lève la dégénérescence et les fonctions propres orbitales sont:

$$\frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}} [\Phi_A(1)\Phi_B(2) \pm \Phi_A(2)\Phi_B(1)] \quad \text{Eq I-2}$$

où S est l'intégrale de recouvrement: $S = \langle \Phi_A(1)\Phi_B(1) \rangle$

L'introduction du spin conduit à la fonction d'onde totale du système dans laquelle il faut tenir compte du principe de Pauli: la fonction d'onde totale doit être antisymétrique dans l'échange de deux électrons. Ainsi, à la fonction spatiale symétrique correspond la fonction de spin antisymétrique (le singulet de spin) et à la fonction spatiale antisymétrique correspond la fonction de spin symétrique (le triplet de spin).

Soient ${}^1\Gamma_g$ le niveau correspondant au singulet de spin et ${}^3\Gamma_u$ celui correspondant au triplet. Les symboles g et u représentent respectivement les fonctions symétriques et antisymétriques par rapport à l'interchangeabilité des ions A et B. Après avoir calculé les valeurs propres de H, on peut écrire l'écart en énergie entre ces deux niveaux:

$$E({}^1\Gamma_g) - E({}^3\Gamma_u) = \frac{2(C - KS^2)}{1 - S^4} \quad \text{Eq I-3}$$

où K et C sont les intégrales coulombiennes et d'échanges définies par:

$$K = \langle \Phi_A(1)\Phi_B(2) | H' | \Phi_A(1)\Phi_B(2) \rangle \text{ et } C = \langle \Phi_A(1)\Phi_B(2) | H' | \Phi_A(2)\Phi_B(1) \rangle \quad \text{Eq I-4}$$

L'interaction entre A et B est dite interaction d'échange et son origine est purement électrostatique et résulte de l'indiscernabilité des électrons. Le développement précédent est identique à celui effectué par Heitler et London pour expliquer la stabilité de la molécule de dihydrogène,¹⁰ cela correspond au modèle du lien de valence. Ce modèle est justifié dans le

¹⁰ W. Heitler, F. London, *Z. Phys.*, p. 455, 44, 1927.

cas où l'intégrale de recouvrement est faible; si elle est forte, une description en terme d'orbitales moléculaires délocalisées (Hund, Mulliken) serait plus appropriée.¹¹

I.A.1.b. Approche phénoménologique

La description de l'éclatement entre les deux niveaux $^1\Gamma_g$ et $^3\Gamma_u$ est assez complexe. Heisenberg a montré que l'on peut rendre compte du phénomène à partir d'un hamiltonien H_{ex} équivalent à H' faisant intervenir des opérateurs de spin:

$$H_{ex} = -J \vec{s}_A \cdot \vec{s}_B \quad \text{Eq I-5}$$

J est la constante de couplage, \vec{s}_A et \vec{s}_B les opérateurs vectoriels de spin des ions A et B respectivement. Les $|s_A, m_{s_A}\rangle$ représentent les vecteurs propres des opérateurs \vec{s}_A^2 et s_A^z de A; le même formalisme s'applique à l'ion B en remplaçant A par B. s_A et s_B sont les nombres quantiques de spin, m_{s_A} et m_{s_B} les projections des opérateurs vectoriels sur l'axe de quantification z.

$$s_A = s_B = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad m_{s_A} = m_{s_B} = \pm \frac{1}{2}$$

Deux voies sont possibles pour déterminer les valeurs propres de H_{ex} .

I.A.1.b.i. Méthode vectorielle

Soit $\vec{S} = \vec{s}_A + \vec{s}_B$, on a alors:

$$H_{ex} = -\frac{J}{2} (\vec{S}^2 - \vec{s}_A^2 - \vec{s}_B^2) \quad \text{Eq I-6}$$

La matrice de H_{ex} est diagonale dans la base couplée $|S, M_S; s_A, s_B\rangle$,¹² que nous noterons par la suite $|S, M_S\rangle$ sans faire figurer les nombres s_A et s_B . Les valeurs propres de H_{ex} sont donc:

$$E(^{2S+1}\Gamma) = -\frac{J}{2} (S(S+1) - s_A(s_A+1) - s_B(s_B+1)) \quad \text{Eq I-7}$$

S varie par pas entiers de $|s_A - s_B|$ à $s_A + s_B$, et prend les valeurs 0 et 1, par conséquent:

$$E(^1\Gamma_g) = \frac{3J}{4} \quad \text{et} \quad E(^3\Gamma_u) = -\frac{J}{4}$$

¹¹ C.J. Ballhausen, H.B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, Benjamin: New York **1965**.

¹² C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, F. Laloe, *Mécanique Quantique*; Hermann: Paris **1977**.

I.A.1.b.ii. Méthode matricielle

La méthode matricielle consiste à développer le produit $\vec{s}_A \cdot \vec{s}_B$ en utilisant les opérateurs éleveurs:¹²

$$\vec{s}_A \cdot \vec{s}_B = s_A^z s_B^z + \frac{1}{2} (s_A^+ s_B^- + s_A^- s_B^+) \quad \text{Eq I-8}$$

on écrit alors les éléments de matrice de H_{ex} dans la base des vecteurs non couplés. En diagonalisant H_{ex} , on retrouve les valeurs propres déduites par la méthode vectorielle.

En comparant les valeurs propres de H' et de H_{ex} , on aboutit à:

$$J = \frac{2(C - KS^2)}{1 - S^4} \quad \text{Eq I-9}$$

La Figure I-1 représente l'action de l'interaction d'échange sur deux ions d^1 .

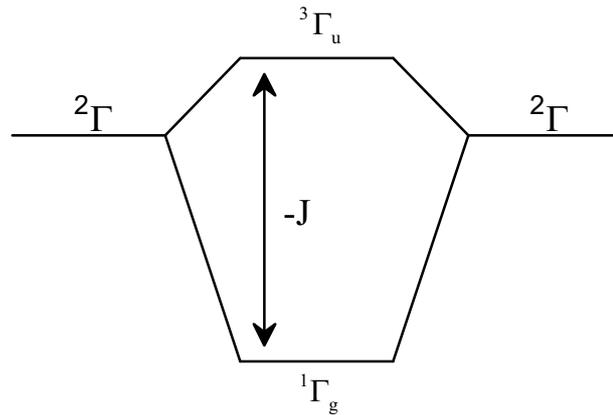


Figure I-1: Effet de l'interaction d'échange entre deux ions d^1 .

Ce modèle est appelé modèle HDVV (Heisenberg-Dirac-Van Vleck); il rend compte de l'éclatement entre le singulet et le triplet de spin, mais il ne fournit aucune indication sur le mécanisme réel. Si J est négatif, l'interaction est antiferromagnétique; les spins s'alignent de façon antiparallèle $\uparrow\downarrow$ et l'état le plus bas en énergie est le singulet de spin. Au contraire, si J est positif, les spins s'alignent parallèlement $\uparrow\uparrow$; le triplet de spin est stabilisé et l'interaction est ferromagnétique.

I.A.2. Echange indirect et orbitale magnétique

Jusqu'à présent nous avons supposé que l'interaction impliquait un recouvrement direct entre les orbitales centrées sur l'un et l'autre ion. Ce n'est pas le cas dans les composés moléculaires, l'interaction se fait à travers un "pont" diamagnétique. On parle alors de superéchange (échange indirect).^{13,14}

Une des approches les plus utilisées considère les orbitales semi-localisées autour des ions métalliques. Cette approche s'apparente à un modèle du type Heitler-London. Deux définitions ont été proposées: orbitales magnétiques orthogonales et non orthogonales (naturelles).¹⁵ Ces deux modèles sont basés sur l'approximation des électrons actifs, c'est à dire que seuls les électrons occupant les orbitales magnétiques doivent être pris en compte. Tous les autres électrons, entre autre ceux du ligand, sont passifs.

Le modèle des orbitales magnétiques naturelles semble plus prédictif et plus facilement visualisable que celui des orbitales magnétiques orthogonales. Nous présenterons donc uniquement les principaux résultats relatifs à ce dernier dans le cas de composés dinucléaires bimétalliques.

Considérons un système AXB, où A et B sont deux ions métalliques possédant plusieurs électrons non appariés chacun et X un ligand pontant diamagnétique. Nous supposons que les états locaux de A et B sont orbitalement non dégénérés. Les orbitales magnétiques naturelles a_i de AXB sont définies comme les orbitales moléculaires simplement occupées du fragment AX dans son état fondamental. Les orbitales b_j sont construites de la même façon à partir du fragment XB. Une des méthodes les plus simples pour construire ces orbitales est de contracter les orbitales de l'atome qui ne doit pas être pris en compte dans le fragment. Les orbitales a_i sont déterminées en contractant les orbitales de B de manière à ce qu'elles n'interagissent pas avec celles de A, et vice versa pour les orbitales b_j .

Il y a $n_A = 2S_A$ électrons célibataires centrés sur A occupant les n_A orbitales a_i , et $n_B = 2S_B$ électrons célibataires centrés sur B occupant n_B orbitales b_j . L'hamiltonien HDVV généralisé à des composés hétérobinucléaires avec plus de deux électrons célibataires par site s'écrit:

$$H_{\text{ex}} = - \sum_{i=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{n_B} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad \text{Eq I-10}$$

¹³ P.W. Anderson, in *Magnetism*, Vol. 1, p 25, Academic Press: 1963.

¹⁴ P.W. Anderson, *Solid State Phys.*, p. 99, 14, 1963.

¹⁵ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH: New York 1993.

Sachant que $\vec{s}_i = \vec{S}_A / 2S_A$ et $\vec{s}_j = \vec{S}_B / 2S_B$, quelque soit i et j, On a:

$$H_{\text{ex}} = -J \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B \quad \text{Eq I-11}$$

Avec:

$$J = \frac{1}{2S_A 2S_B} \sum_{i=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{n_B} J_{ij} \quad \text{Eq I-12}$$

Les niveaux d'énergies sont décrits par l'équation Eq I-6. Ils correspondent à un éclatement de Landé:

$$E(S-1) - E(S) = JS \quad \text{où } \vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B \quad \text{Eq I-13}$$

Le modèle des orbitales magnétiques naturelles reproduit l'éclatement des niveaux d'énergie en intervalles de Landé en considérant $S_{ij}^2 \ll 1$, S_{ij} étant l'intégrale de recouvrement entre l'orbitale a_i et b_j . Les J_{ij} sont déterminés à partir du développement en série de puissance de l'intégrale S_{ij} limité à l'ordre 0 et 1, le lecteur intéressé pourra trouver dans la littérature les expressions des J_{ij} .¹⁵

Ce modèle montre que J est la somme d'une contribution ferromagnétique J_F qui tend à stabiliser les spins S "*forts*", et d'une contribution antiferromagnétique J_{AF} tendant à stabiliser les spins S "*faibles*". Si les a_i et b_j appartiennent à des représentations irréductibles différentes dans le groupe de symétrie du système AXB, elles sont strictement orthogonales ($S_{ij} = 0$) et $J_{AF} = 0$. Le plus souvent, J_{AF} est le terme dominant et l'interaction est antiferromagnétique. Plus rarement, pour quelques composés, les orbitales magnétiques sont accidentellement orthogonales. La symétrie des a_i et b_j ainsi que la densité de recouvrement entre ces orbitales fournissent quelques indications sur la valeur des J_{ij} et le chimiste de synthèse peut utiliser ces concepts pour moduler l'interaction J tel qu'il le désire (tout du moins sur le papier).

L'hamiltonien réel décrivant un système de deux ions magnétiques en interaction est entièrement basé sur des interactions électrostatiques. Le modèle HDVV quant à lui est fondé sur le couplage entre les spins. L'interaction d'échange J est introduite phénoménologiquement mais il est possible de la relier aux grandeurs électrostatiques. Les niveaux d'énergies d'un système AXB, où les ions A et B sont dans leurs configurations électroniques fondamentales, sont fonctions de J et des états de spin du système.

La règle des intervalles de Landé n'est pas toujours strictement respectée. L'introduction d'un terme biquadratique

$$H_{\text{bi}} = J (\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B)^2 \quad \text{Eq I-14}$$

dans l'hamiltonien d'Heisenberg permet de rendre compte de cette déviation. Les valeurs propres de H_{bi} sont les carrés des valeurs propres de H_{ex} et l'on calcule aisément les niveaux d'énergie du système. j apparaît être très faible devant J .

I.B. La grande famille des hamiltoniens de spin

Nous venons de voir comment l'hamiltonien HDVV permettait de décrire simplement un phénomène intrinsèquement très complexe, l'éclatement des niveaux d'énergies sous l'effet de l'interaction d'échange. D'une façon générale, il est plus commode de décrire les niveaux de basse énergie d'un ion de transition paramagnétique, ou plus généralement des systèmes couplés à partir d'hamiltoniens de spin. Ce sont pour la plupart des hamiltoniens introduits pour permettre des interprétations quantitatives relativement simples de phénomènes intrinsèquement très complexes.

I.B.1. Dans un complexe mononucléaire

Nous supposons dans un premier temps que l'état fondamental $^{2S_A+1}\Gamma$ d'un ion de transition A est non dégénéré orbitalement.¹⁶ L'hamiltonien de spin H_A s'écrit:¹⁷

$$H_A = \vec{S}_A \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}_A + \beta \vec{S}_A \cdot \mathbf{g}_A \cdot \vec{H} \quad \text{Eq I-15}$$

Il traduit simultanément:

i) L'interaction du moment cinétique de spin \vec{S}_A avec le champ magnétique appliqué \vec{H} par l'intermédiaire du tenseur \mathbf{g}_A ; β est le magnéton de Bohr électronique.

ii) L'éclatement des composantes Zeeman M_{S_A} en champ nul par l'intermédiaire du tenseur \mathbf{D} .

Le couplage spin-orbite perturbe l'état $^{2S_A+1}\Gamma$ en le mélangeant avec des états excités provenant du même terme spectroscopique de l'ion libre. Le facteur Zeeman électronique $g_e = 2,0023$ est remplacé par un tenseur \mathbf{g}_A . L'anisotropie du tenseur \mathbf{g}_A est de faible importance; nous prendrons par la suite la valeur moyenne g_A . Quand l'état fondamental a une multiplicité de spin supérieure à 2, le couplage spin-orbite se combine à une distorsion de l'environnement autour de l'ion A pour lever la dégénérescence des composantes Zeeman. Le tenseur phénoménologique \mathbf{D} permet une interprétation quantitative. Si l'on suppose que l'on

¹⁶ Les labels des états électroniques des ions de transitions sont obtenus par la théorie des groupes. Nous utiliserons cette théorie comme outil de travail et nous renvoyons le lecteur à la littérature pour des explications détaillées. Par exemple:

F.A. Cotton, *Applications de la Théorie des Groupes à la Chimie*, Dunod: Paris **1968**.

¹⁷ R.L. Carlin, A.J. van Duyneveldt, *Magnetic properties of transition metal compounds*, Springer-Verlag: New York **1977**.

a une distorsion axiale suivant l'axe z ,¹⁸ D est une constante. On l'appelle paramètre d'éclatement en champ nul. H_A s'écrit plus simplement:

$$H_A = D_A \left[S_A^z{}^2 - \frac{1}{3}(S_A(S_A + 1)) \right] + \beta g_A \vec{S}_A \cdot \vec{H} \quad \text{Eq I-16}$$

En champ nul, l'état le plus bas en énergie correspond à la composante M_{S_A} la plus petite si D_A est positif, ou à la composante M_{S_A} la plus grande si D_A est négatif. Usuellement, l'anisotropie locale engendrée par D_A est de quelques cm^{-1} . Son effet n'est appréciable qu'aux basses températures. Le champ magnétique \vec{H} lève la dégénérescence des M_{S_A} . La Figure I-2 résume les effets de l'anisotropie D_A et du champ magnétique \vec{H} sur un ion Ni^{2+} .¹⁹

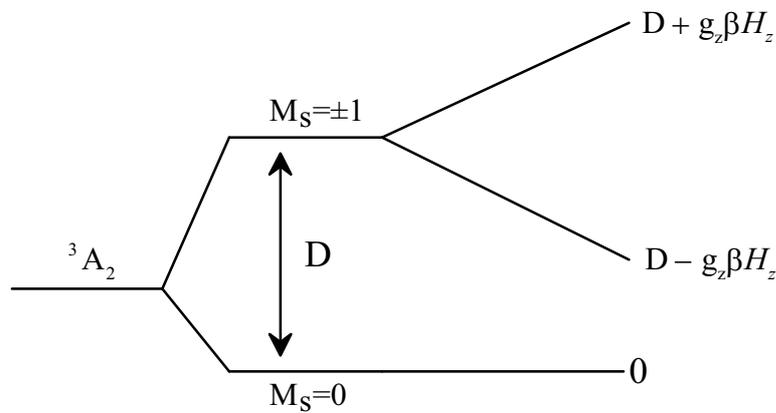


Figure I-2: Action de l'éclatement en champ nul ($D > 0$) et du champ magnétique ($\vec{H} // z$) sur un ion Ni^{2+} en environnement octaédrique.

Si $\vec{H} // x, y$ les $|S_A, M_{S_A}\rangle$ ne sont plus les vecteurs propres de H_A il faut diagonaliser la matrice de H_A ou effectuer un traitement perturbatif.

Supposons maintenant que ${}^{2S_A+1}\Gamma$ a une composante orbitale. La situation devient extrêmement complexe si l'on considère les effets combinés du couplage spin-orbite et de la distorsion de l'environnement autour du métal. Comme un petit schéma explicatif vaut mieux que trois pages d'équations, la Figure I-3 présente l'effet d'une distorsion axiale et du couplage spin-orbite sur un ion d^7 dans un site octaédrique:

¹⁸ Par exemple une distorsion D_{4h} d'un environnement O_h .

¹⁹ R.L. Carlin, *Magneto-Chemistry*, Springer Verlag: New York 1986.

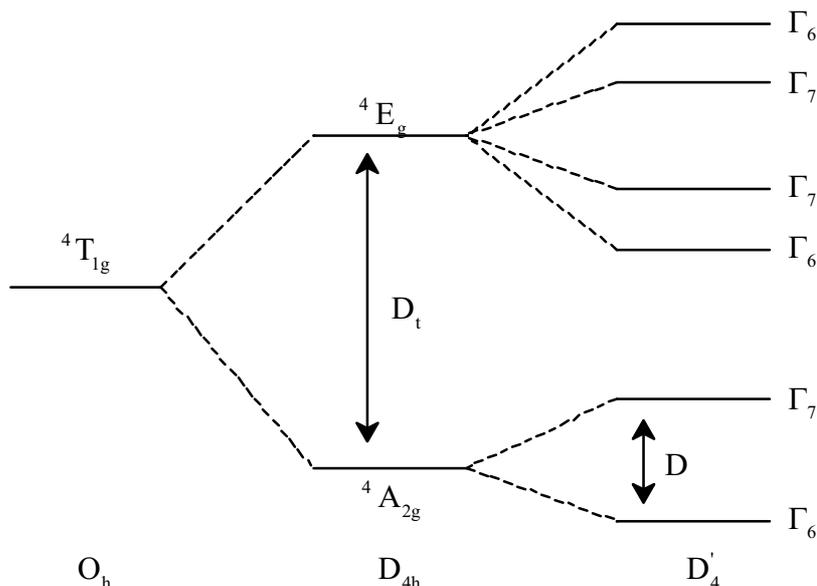


Figure I-3: Spectre d'énergie d'un ion d^7 dans un environnement octaédrique sous l'influence d'une distorsion axiale et du couplage spin-orbite.

La distorsion tétragonale éclate l'état ${}^4T_{1g}$ en deux composantes 4E_g et ${}^4A_{2g}$ séparées par D_t , qui elles-mêmes éclatent sous l'effet du couplage spin-orbite en états correspondant à des représentations irréductibles $\Gamma_6 (M_{S_A} = \pm 1/2)$ et $\Gamma_7 (M_{S_A} = \pm 3/2)$ du groupe double D'_4 . Deux voies de simplification sont proposées:²⁰

i) D_t est grand devant l'énergie d'activation thermique kT ; l'état 4E_g n'est pas peuplé thermiquement. La description des états d'énergies s'effectue à l'aide de l'hamiltonien H_A . L'anisotropie locale est incorporée dans le facteur D et dans le tenseur \mathbf{g}_A qui ne peut plus être considéré comme isotrope.

ii) D est grand devant kT . Γ_6 est le seul état peuplé et l'hamiltonien se résume à:

$$H_A = \beta \vec{S}'_A \cdot \mathbf{g}'_A \cdot \vec{H} \quad \text{Eq I-17}$$

\mathbf{g}'_A est le tenseur Zeeman associé au spin effectif \vec{S}'_A . L'anisotropie du tenseur \mathbf{g}'_A dépend de D_t .

Nous devons retenir de cet exemple qu'une analyse quantitative simple des niveaux d'énergie nécessite des approximations drastiques. Il apparaît difficile de mettre en œuvre un calcul rigoureux. Il apparaît néanmoins clairement que qualitativement l'anisotropie est plus

²⁰ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, p 38, VCH: New York 1993.

forte pour les ions où l'état fondamental est dégénéré orbitalement que lorsqu'il ne l'est pas. Cet effet peut être observé à température ambiante pour certains ions de transitions.

Dans un complexe mononucléaire, la principale caractéristique des hamiltoniens de spin est de lever la dégénérescence des états M_{S_A} ; ceci est dû à l'anisotropie locale. Dans un complexe binucléaire, d'autres formes d'interaction viennent se superposer à l'interaction d'échange isotrope.

I.B.2. Dans un complexe binucléaire AB

Dans un tel système, on écrit l'hamiltonien décrivant les niveaux de basses énergies de la paire AB sous la forme:

$$H = H_A + H_B + H_{AB}$$

avec H_A et H_B les hamiltoniens locaux des ions A et B (voir I.B.1) respectivement et:

$$H_{AB} = -J \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B + \vec{S}_A \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}_B + \mathbf{d} \vec{S}_A \wedge \vec{S}_B \quad \text{Eq I-18}$$

H_B a la même forme que H_A . Le premier terme de H_{AB} correspond à l'échange isotrope précédemment décrit. Jusqu'à présent, nous avons considéré que les états excités locaux étaient beaucoup trop hauts en énergie pour interagir avec les états fondamentaux. L'introduction du couplage spin-orbite mélange ces états et intervient dans les deux derniers termes de l'hamiltonien H_{AB} . Le tenseur \mathbf{D} correspond au couplage anisotrope et \mathbf{d} au couplage antisymétrique.²¹

Les deux premiers termes de l'hamiltonien H_{AB} peuvent s'écrire autrement:

$$-J \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B + \vec{S}_A \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}_B = -J(a S_A^x S_B^x + b S_A^y S_B^y + c S_A^z S_B^z) \quad \text{Eq I-19}$$

Les situations limites correspondent à:

$a = b = c = 1 \Rightarrow$ modèle d'Heisenberg (isotrope)

$a = b = 1$ et $c = 0 \Rightarrow$ modèle XY (anisotropie planaire)

$a = b = 0$ et $c = 1 \Rightarrow$ modèle d'Ising (anisotropie axiale)

Le tenseur de couplage antisymétrique n'est différent de zéro que dans les composés de basse symétrie, il couple les états avec des multiplicités de spin différentes et introduit un angle α entre les spins \vec{S}_A et \vec{S}_B . La Figure I-4 représente schématiquement les effets d'un couplage anisotrope et antisymétrique.

²¹ A. Bencini, D. Gatteschi, *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*, Springer Verlag: Berlin 1990.

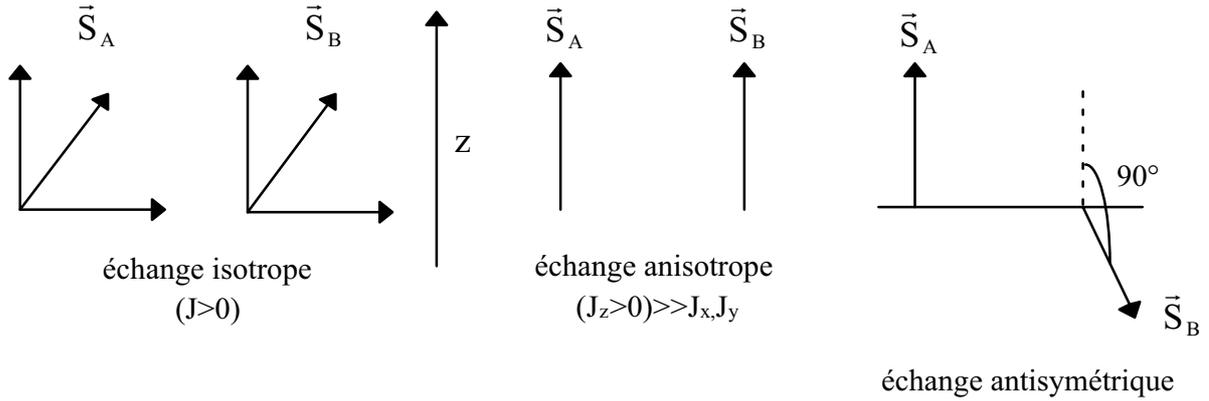


Figure I-4: Représentation schématique de l'interaction d'échange isotrope, anisotrope et antisymétrique.

Sauf précision de notre part, nous considérerons maintenant uniquement un couplage isotrope. Si J est beaucoup plus “fort” que les termes d'anisotropie locale, le spin total S peut être considéré comme un bon nombre quantique. H s'écrit sous une autre forme:

$$H = \beta \vec{S} \cdot \mathbf{g}_S \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \mathbf{D}_S \cdot \vec{S} - J \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B \quad \text{avec } \vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B \quad \text{Eq I-20}$$

Le théorème de Wigner-Eckart connecte les tenseurs \mathbf{g}_S et \mathbf{D}_S aux tenseurs locaux \mathbf{g}_A , \mathbf{g}_B et \mathbf{D}_A , \mathbf{D}_B . En considérant une anisotropie axiale, en champ nul, H est diagonal dans la base couplée $|S, M_S; S_A, S_B\rangle$. Les niveaux d'énergie sont donnés par la formule:

$$E(S, M_S, S_A, S_B) = D \left[M_S^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] - \frac{J}{2} (S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)) \quad \text{Eq I-21}$$

Cette expression ne doit pas masquer les approximations qui ont été effectuées. Le problème majeur est de déterminer quel est le terme prépondérant dans H . C'est à dire savoir si l'anisotropie l'emporte sur l'interaction d'échange ou bien le contraire. Si aucun des termes ne l'emporte franchement sur l'autre, un traitement perturbatif est souvent nécessaire.

Jusqu'à présent, nous n'avons fait intervenir que des mécanismes d'interaction par chemins orbitaux. Nous avons ainsi négligé une interaction qui est beaucoup plus ancienne dans ses fondements que l'interaction d'échange: l'interaction dipolaire magnétique. L'hamiltonien d'interaction H_{Dip} se met sous la forme:

$$H_{\text{Dip}} = g^2 \beta^2 \left(\frac{\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B}{r^3} - \frac{3(\vec{S}_A \cdot \vec{r})(\vec{S}_B \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad \text{Eq I-22}$$

\vec{r} est le vecteur joignant les deux spins \vec{S}_A et \vec{S}_B . Cette interaction est beaucoup plus faible que l'interaction d'échange. On peut la négliger, en première approximation, si l'on

considère des distances entre ions supérieures à 5 Å. Nous verrons cependant dans la dernière partie que malgré sa faiblesse, elle peut avoir un rôle crucial. Il est à noter que cette interaction peut être décrite par un hamiltonien d'échange anisotrope.²²

I.C. Systèmes polynucléaires et niveaux d'énergie

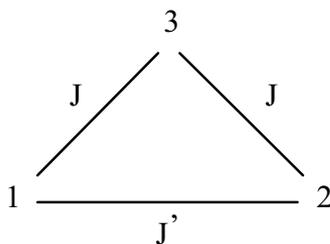
Nous avons vu dans la section précédente les hamiltoniens de spin dans leur ensemble, appliqués à l'ion isolé ou à un composé binucléaire. Nous étudierons par la suite des composés de plus grande nucléarité (trinucléaire, tétranucléaire, systèmes infinis). La connaissance des niveaux d'énergie du système est primordiale pour relier les phénomènes expérimentaux aux paramètres physiques caractéristiques du composé. Nous considérerons uniquement les termes relatifs à l'échange isotrope en négligeant toutes les formes d'anisotropie. Ceci sera justifié par la suite.

I.C.1. Molécules polynucléaires

Nous nous limitons volontairement à la description de systèmes ne contenant pas plus de quatre spins en interaction.

I.C.1.a. Trinucléaire isocèle

Soit un trinucléaire de spin:



L'hamiltonien d'échange isotrope HDVV s'écrit:

$$H_{\text{HDVV}} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 - J \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 - J' \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad \text{Eq I-23}$$

Soit le schéma de couplage suivant: $\vec{S}_{12} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ et $\vec{S} = \vec{S}_{12} + \vec{S}_3$.

²² L.J. de Jongh, *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds*, L.J. de Jongh, eds., Kluwer Academic Publishers: Dordrecht **1990**.

donc:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{HDVV}} &= -J \vec{S}_{12} \cdot \vec{S}_3 - J' \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \\
 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 &= \frac{1}{2} (S_{12}^2 - S_1^2 - S_2^2) \quad \text{Eq I-24} \\
 \vec{S}_{12} \cdot \vec{S}_3 &= \frac{1}{2} (S^2 - S_{12}^2 - S_3^2)
 \end{aligned}$$

La base de vecteurs $|S, S_{12}, S_1, S_2, S_3\rangle$ est la base propre de H_{HDVV} . Les niveaux d'énergie sont donnés par la relation ci-dessous:

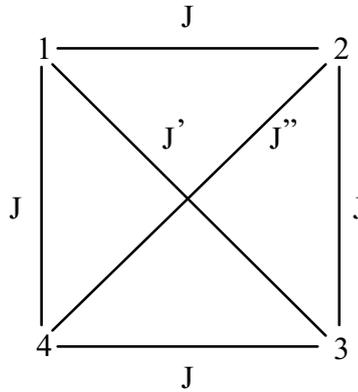
$$E(S, S_{12}) = -\frac{J}{2} (S(S+1) - S_{12}(S_{12}+1)) - \frac{J'}{2} S_{12}(S_{12}+1) \quad \text{Eq I-25}$$

$$S_{12} = |S_1 - S_2|, \dots, S_1 + S_2 \text{ et } S = |S_{12} - S_3|, \dots, S_{12} + S_3$$

Nous avons éliminé dans la formule les termes constants ne dépendant pas de S et S_{12} .

I.C.1.b. Tétranucléaire carré

Soit un carré où les spins respectent le schéma d'interaction suivant:



L'hamiltonien H_{HDVV} s'écrit:

$$H_{\text{HDVV}} = -J (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4 + \vec{S}_4 \cdot \vec{S}_1) - J' \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 - J'' \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_4 \quad \text{Eq I-26}$$

En posant:

$$\begin{aligned}
 \vec{S}' &= \vec{S}_1 + \vec{S}_3 \\
 \vec{S}'' &= \vec{S}_2 + \vec{S}_4 \\
 \vec{S} &= \vec{S}' + \vec{S}''
 \end{aligned} \quad \text{Eq I-27}$$

et en suivant la même méthodologie que pour le triangle isocèle, nous pouvons écrire:

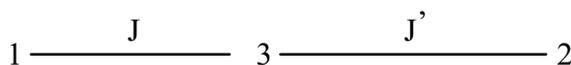
$$E(S, S', S'') = -\frac{J}{2}(S(S+1) - S'(S'+1) - S''(S''+1)) - \frac{J'}{2}S'(S'+1) - \frac{J''}{2}S''(S''+1) \quad \text{Eq I-28}$$

où là encore, nous avons éliminé les termes constants. Cette méthode dite vectorielle est très pratique. Les niveaux d'énergies se déduisent simplement à partir du schéma de couplage. Malheureusement cette méthode n'est pas toujours applicable, même pour des systèmes qui apparaissent simples au premier abord.

I.C.1.c. Trinucléaire linéaire alterné

Reprenons le cas du triangle isocèle dans lequel nous coupons une des interactions J. On a alors:

$$H_{\text{HDVV}} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 - J' \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_2 \quad \text{Eq I-29}$$



La méthode vectorielle n'est plus applicable pour cette topologie. Les fonctions $|S, S_{12}, S_1, S_2, S_3\rangle$ ne sont plus les fonctions propres de la matrice H_{HDVV} . Les niveaux d'énergie du système trinucléaire sont déterminés en diagonalisant l'hamiltonien.

Il est important de remarquer que les figures géométriques introduites pour visualiser les couplages ne sauraient être directement liées à la géométrie de la molécule et aux positions respectives des spins les uns par rapport aux autres dans la molécule.

I.C.2. Les clusters de spin et les systèmes infinis

Les clusters de spins contiennent un grand nombre de spins et il est très difficile de déterminer le spectre des niveaux d'énergie par des méthodes analytiques. Par exemple, on considère un cluster constitué de 10 spins $S = 5/2$, dans la base des vecteurs non-couplés il faut diagonaliser une matrice $(2S+1)^{10} \times (2S+1)^{10} = 60466176 \times 60466176$, ce qui est "délicat". Il faut donc faire appel à la puissance de calcul des ordinateurs modernes. La théorie des tenseurs irréductibles combinée à la théorie des groupes permet de diminuer la taille de la matrice et d'entreprendre des calculs avec son ordinateur de bureau.²³

Dans un système infini, l'hamiltonien H_{HDVV} s'écrit:

$$H_{\text{HDVV}} = -\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{Eq I-30}$$

²³ D. Gatteschi, L. Pardi, *Gazzetta Chimica Italiana*, p. 231, 123, 1993.

J_{ij} est le paramètre d'interaction entre les spins \vec{S}_i et \vec{S}_j . Si l'interaction est anisotrope, J_{ij} est un tenseur diagonal. Vu la dimensionnalité du système, on parle d'un continuum d'énergie plutôt que de niveaux discrets.

Il est pratiquement impossible de résoudre l'équation Eq I-30 pour un système infini quelconque. Certaines approximations permettent néanmoins de calculer les grandeurs physiques mesurables et nous les présenterons, au fur et à mesure que nous les utiliserons. Néanmoins, un calcul rigoureux a permis à Haldane de mettre en évidence une propriété particulière sur les chaînes homométalliques.²⁴ Il considère des interactions antiferromagnétiques entre les spins proches voisins. Si les spins sont demi-entiers, le spectre d'énergie est continu entre l'état fondamental, caractérisé par un spin nul en vertu des interactions antiferromagnétiques, et les autres états de spin. Par contre, si les spins sont entiers l'état fondamental est séparé du premier terme excité par un "gap" d'énergie (gap de Haldane).

²⁴ F.D.M. Haldane, *Phys. Lett.*, p. 464, 93A, **1983**; *Phys. Rev. Lett.*, p. 1153, **1983**.

II. Magnétisme: du spin isolé à l'aimant

Au cours de ces dernières années, le chimiste a conçu des “briques” moléculaires magnétiques. Elles sont constituées d'une entité porteuse de spin ayant la possibilité d'établir des connexions chimiques avec d'autres entités magnétiques. Le chimiste utilise ces “briques” pour construire des édifices moléculaires magnétiques.²⁵

Dans les systèmes polynucléaires les niveaux de basses énergies sont très proches (\sim de 1 à 100 cm^{-1}). Il était naturel que les études magnétiques soient un des outils d'investigation les plus utilisés. Des modèles théoriques sont nécessaires pour corréler les mesures expérimentales (susceptibilité, aimantation...) et l'hamiltonien. En comparant les modèles théoriques et les mesures expérimentales on détermine les constantes d'anisotropie et/ou d'interaction du système. Les résultats viennent confirmer (ou infirmer) les modèles prédictifs notamment sur la nature des interactions d'échange (antiferromagnétiques ou ferromagnétiques).

A partir de là, le chimiste élabore des stratégies de synthèse pour obtenir des matériaux aux propriétés désirées. Les aimants moléculaires sont nés de cette démarche.^{26,27} La dimensionnalité du système, l'anisotropie magnétique et les interactions entre les spins sont les paramètres cruciaux déterminant les propriétés magnétiques.

II.A. Curie, et les autres...

Deux grandeurs principales sont déterminées à partir des mesures magnétiques: l'aimantation qui mesure l'orientation des moments magnétiques parallèlement à un champ magnétique appliqué et la susceptibilité magnétique qui mesure la façon dont réagit la matière sous l'action d'un champ magnétique extérieur.

Comment relier les mesures magnétiques aux constantes d'interaction et/ou d'anisotropie du système? Beaucoup de grands noms de la physique ont attaché leurs noms à

²⁵ Il ne saurait être question d'effectuer une revue détaillée de la littérature sur ce thème tant elle est foisonnante. Nous donnons quelques références qui permettront au lecteur d'avoir une vue d'ensemble:

- Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 232 et 233, **1992**.

- E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J.S. Miller, Eds., “*Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*” NATO ASI Series, Kluwer: Dordrecht **1995**.

- O. Kahn, Eds., “*Magnetism: A Supramolecular Function*” NATO ASI Series, Kluwer: Dordrecht **1995**.

²⁶ J.S. Miller, J.C. Calabrese, A.J. Epstein, R.W. Bigelow, J.H. Zang, W.M. Reiff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1026, **1986**.

²⁷ Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J.P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 428, 108, **1986**.

des modèles permettant de décrire les propriétés magnétiques.

II.A.1. Quelques équations de base du magnétisme

Nous nous plaçons délibérément dans un système quantique; soit E_n ($n=1, 2, \dots$) les niveaux d'énergie discrets d'une molécule. On définit une aimantation microscopique qui correspond à la perturbation introduite par le champ magnétique \vec{H} appliqué:

$$\mu_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H} \quad \text{Eq II-1}$$

L'aimantation molaire M que l'on mesure est une grandeur physique macroscopique; on doit donc sommer les μ_n sur l'ensemble des molécules en tenant compte de la répartition de Boltzmann:

$$M = N \frac{\sum_n \left(-\frac{\partial E_n}{\partial H} \right) \exp\left(-\frac{E_n}{kT} \right)}{Z} \quad \text{Eq II-2}$$

avec:

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT} \right) \quad \text{Eq II-3}$$

la fonction de partition du système, k la constante de Boltzmann, N le nombre d'Avogadro et T la température.

L'aimantation s'écrit alors:

$$M = NkT \frac{\partial \text{Ln}(Z)}{\partial H} \quad \text{Eq II-4}$$

et la susceptibilité magnétique molaire:

$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial H} = NkT \frac{\partial^2 \text{Ln}(Z)}{\partial H^2} \quad \text{Eq II-5}$$

Ces deux équations Eq II-4 et Eq II-5 sont à la base de toutes les interprétations théoriques des mesures magnétiques et ne font appel à aucune approximation.

II.A.2. La loi de Curie

En 1895, Pierre Curie énonça une loi physique qui porte son nom: la loi de Curie. Elle fut établie expérimentalement alors que la mécanique quantique n'avait pas encore vu le jour; son origine reste néanmoins quantique.²⁸

Soit un moment cinétique de spin \vec{S} soumis à un champ magnétique extérieur \vec{H} . Nous supposons que le facteur Zeeman est isotrope. Le champ magnétique lève la dégénérescence des états M_S et induit une aimantation proportionnelle à la population thermique des états M_S (voir Figure II-1).

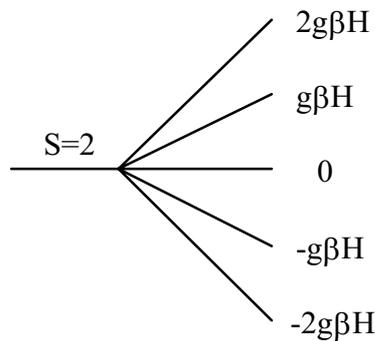


Figure II-1: Eclatement des niveaux d'énergie d'un spin $S = 2$ sous l'action d'un champ magnétique \vec{H} .

L'aimantation tend vers zéro lorsque $T \rightarrow \infty$ car tous les états M_S sont peuplés identiquement et se compensent mutuellement. Après un traitement statistique, on peut écrire:

$$M = Ng\beta S B_S(\eta) \quad \text{Eq II-6}$$

$B_S(\eta)$ est la fonction de Brillouin avec $\eta = g\beta H/kT$. Dans la limite $\eta \ll 1$, l'aimantation est linéaire en champ:

$$M = \chi_M H \quad \text{Eq II-7}$$

On obtient la loi de Curie après quelques simplifications mathématiques:

$$\chi_M T = C \text{ avec } C = \frac{N\beta^2}{3k} g^2 S(S+1) \quad \text{Eq II-8}$$

Dans le système d'unités c.g.s., $N\beta^2/3k \approx 1/8$ uem K mol⁻¹. La constante de Curie C est caractéristique de la substance étudiée.

²⁸ A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, p. 35, Presses Universitaires de France: Paris 1968.

Cette loi n'est valable que si l'état fondamental $^{2S+1}\Gamma$ n'est pas perturbé par le couplage spin-orbite ou toute autre forme d'anisotropie. On parle plus généralement de limite de Curie à haute température. L'énergie thermique est alors supérieure aux énergies mises en jeu par les facteurs d'anisotropie et nivèle leurs effets. Nous avons aussi négligé les interactions entre les spins du système.

II.A.3. La loi de Curie-Weiss

Elle fut introduite au début du siècle pour tenir compte des interactions entre les centres paramagnétiques dans les solides.

L'idée est d'introduire un champ magnétique interne effectif (le champ moléculaire) qui se superpose au champ appliqué. Il est créé par l'interaction entre un spin \vec{S} et l'ensemble des spins du solide, et est proportionnel à l'état d'aimantation du matériau. La susceptibilité magnétique peut alors être décrite par la loi de Curie corrigée d'un facteur θ , qui a la dimension d'une température. On écrit:

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Eq II-9}$$

Cela correspond à la loi de Curie-Weiss sous sa forme originelle. Ce modèle considère que le spin \vec{S} ressent l'effet de l'ensemble des spins du solide, ce qui est en désaccord avec la forme donnée à l'hamiltonien d'échange (Eq I-11). La formulation locale du champ moléculaire améliore le modèle, on tient alors compte des interactions entre centres magnétiques les plus proches en utilisant l'hamiltonien d'Heisenberg. Ce modèle s'adapte à différentes topologies; il prend en compte le nombre de voisins ainsi que la valeur du spin de ceux-ci. Tous les livres traitant du magnétisme contiennent un chapitre consacré à la théorie du champ moléculaire.²⁹ Nous présentons uniquement les résultats qui nous semblent essentiels.

Dans la limite des hautes températures la loi de Curie-Weiss reste inchangée. Dans la limite des basses températures on représente schématiquement trois types de comportements caractéristiques (voir Figure II-2).

²⁹ Le meilleur livre traitant du sujet est vraisemblablement le livre de André Herpin (réf. 28) car il présente les démonstrations complètes pour différentes topologies ainsi que les modifications qui ont été apportées pour améliorer le modèle.

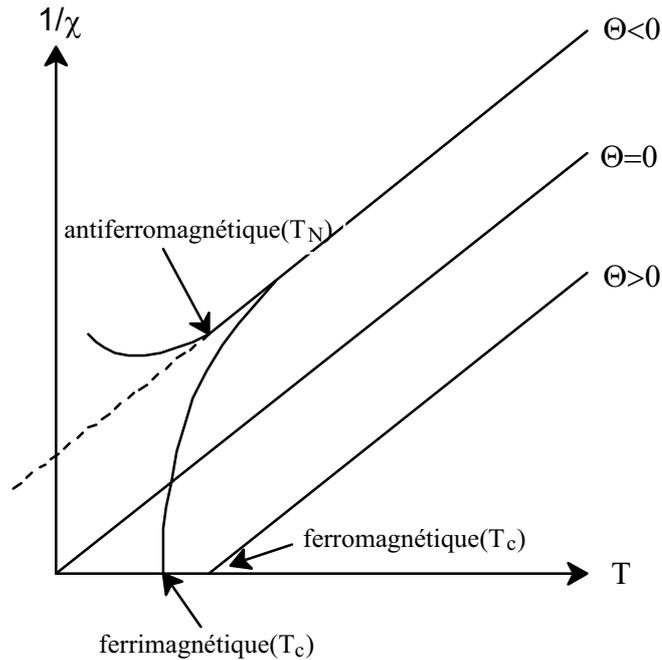


Figure II-2: $1/\chi=f(T)$ d'après la théorie du champ moléculaire.

* θ est positif, les interactions sont ferromagnétiques et tous les spins tendent à s'aligner parallèlement. En dessous de T_c (température de Curie) il y a apparition d'une aimantation spontanée en champ nul et le composé est ferromagnétique.

* θ est négatif, les interactions sont antiferromagnétiques et tendent à aligner les spins antiparallèlement. On décompose le système en deux sous-réseaux à l'intérieur desquels les spins sont parallèles, qui interagissent de façon antiferromagnétique.

Si les deux sous-réseaux sont identiques, en dessous de T_N (température de Néel) l'aimantation résultante est nulle et le composé est antiferromagnétique (voir Figure II-3).

Si les deux sous-réseaux sont différents, les aimantations ne se compensent pas. Il y a une aimantation résultante et les résultats sont comparables à ceux d'un ferromagnétique dans la partie basses températures. Le composé est ferrimagnétique (voir Figure II-3).

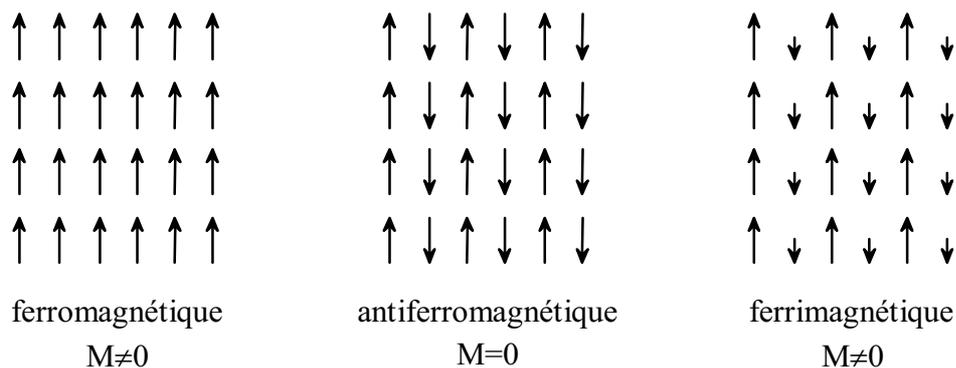


Figure II-3: Schéma représentant l'aimantation résultante.

La théorie du champ moléculaire permet d'expliquer une grande partie des propriétés magnétiques des solides et d'extraire des informations quantitatives sur la nature et la force des interactions. La loi de Curie-Weiss est une des expressions mathématiques la plus utilisée dans la littérature scientifique. C'est également la première théorie qui a permis d'expliquer le comportement des ferro(ferri)magnétiques, introduisant la notion d'ordre magnétique à longue distance.

La grande faiblesse de cette théorie est qu'elle ne prend pas en compte la nature quantique des spins, l'anisotropie locale (voir I.B.1) et la dimensionnalité du système. Les interprétations quantitatives basées sur cette théorie sont limitées.

II.A.4. La formule de Van Vleck

En 1932,³⁰ Van Vleck proposa une méthode générale permettant d'interpréter les mesures magnétiques à partir des équations fondamentales du magnétisme, tout en simplifiant les calculs. L'idée de départ de Van Vleck fut d'écrire les niveaux d'énergies E_n en fonction des puissances du champ magnétique H :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 + E_n^{(3)} H^3 + \dots \quad \text{Eq II-10}$$

Le lecteur trouvera dans la littérature la démonstration complète qui aboutit à la formule de Van Vleck.^{31,32,33}

³⁰ J.H. Van Vleck, *The Theory of Electric and magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press: **1932**.

³¹ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, p. 6, VCH: New York **1993**.

³² R. Carlin, *Magneto-Chemistry*, Springer Verlag: New York **1986**.

³³ F. Palacio dans "*Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*", p. 29, NATO ASI Series, Kluwer: Dordrecht **1995**.

$$\chi_M = N \frac{\sum_n \left(\frac{E_n^{(1)2}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)} \quad \text{Eq II-11}$$

où χ_M est la susceptibilité magnétique molaire initiale. Les termes $E_n^{(0)}$ sont les valeurs propres de l'hamiltonien en champ nul, $E_n^{(1)}$ et $E_n^{(2)}$ sont respectivement les coefficients des perturbations Zeeman du premier et du second ordre. Ils s'obtiennent à partir de la théorie des perturbations. Dans cet ouvrage, nous utiliserons uniquement les développements au premier ordre et par conséquent:

$$\chi_M T = \frac{N}{k} \frac{\sum_n E_n^{(1)2} \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)} \quad \text{Eq II-12}$$

Deux remarques s'imposent sur la formule de Van Vleck:

- Avant d'utiliser cette formule le lecteur devra vérifier que l'aimantation varie linéairement en fonction du champ, ce qui est valable à champ faible.
- Cette formulation exclut la possibilité d'une aimantation permanente en champ nul et par conséquent ne peut décrire les composés où l'on observe une aimantation spontanée.

La comparaison entre les mesures expérimentales et l'équation de Van Vleck permet de connaître le spectre en énergie et ainsi de déterminer les paramètres physiques caractéristiques du système (interaction d'échange, paramètres d'anisotropie,...). Dans ce manuscrit, nous avons choisi de représenter les courbes $\chi T = f(T)$ et non $1/\chi = f(T)$. Les raisons de ce choix sont décrits en annexe.

II.A.5. Généralisation des calculs

II.A.5.a. Fonctions de corrélation

Une autre méthode pour aborder le calcul de la susceptibilité magnétique est d'utiliser les fonctions de corrélations entre spins. Soit \vec{S}_i et \vec{S}_j deux spins, les fonctions de corrélation entre ces deux spins sont définies par:

$$f_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \langle S_i^\alpha S_j^\beta \rangle \quad \text{Eq II-13}$$

Les symboles braket correspondent à la moyenne thermique, $\alpha, \beta = x, y, z$. Les corrélations sont spatiales (x,y,z) sans tenir compte des corrélations dépendantes du temps. En

champ nul, en considérant des interactions isotropes (modèle d'Heisenberg), on peut écrire:

$$\chi_M T = \frac{N \beta^2}{k} \sum_{ij} g_i g_j \langle S_i^z S_j^z \rangle \quad \text{Eq II-14}$$

Cette méthode est très utilisée dans les systèmes monodimensionnels où à partir de quelques approximations, on peut donner une expression analytique de la susceptibilité.^{34,35,36} Les approximations effectuées ne permettent souvent pas des interprétations quantitatives justes lorsque $J/kT \rightarrow \infty$.

II.A.5.b. Expansions hautes températures

La démarche est de développer les grandeurs thermodynamiques ou physiques en série de puissances de J/kT .³⁷ La méthode des approximants de Padé est la plus couramment utilisée. Les limitations de cette méthode proviennent du développement en J/kT . Plus ce rapport sera grand, plus nombreux seront les termes nécessaires dans le développement. Les expansions hautes températures permettent d'obtenir une expression analytique approchée de la susceptibilité lorsque J/kT n'est pas trop grand et ainsi de la comparer avec les résultats expérimentaux. Les expansions hautes températures permettent d'obtenir une loi théorique approchée pour des systèmes infinis dans lesquels on ne peut résoudre l'hamiltonien d'échange.

II.A.5.c. Simulations Monte Carlo

C'est une méthode numérique. Elle ne permet pas d'obtenir d'expressions analytiques.³⁸ Les grandeurs physiques doivent être recalculées à chaque température. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'examiner toute la gamme de température; son inconvénient est qu'elle nécessite de gros calculateurs.

³⁴ M.E Fisher, *Am. J. Phys.*, p. 343, 32, **1964**.

³⁵ J. Seiden, *J. Phys. Lettres*, L947, 44, **1983**.

³⁶ Y. Pei, O. Kahn, J.P. Renard, R. Georges, J.C. Gianduzzo, J. Curely, Q. Xu, *Inorg. Chem.*, p. 47, 27, **1988**.

³⁷ A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, p. 309, Presses Universitaires de France: Paris **1968**.

³⁸ K. Binder, D.W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer-Verlag: Berlin **1992**.

II.B. L'ordre magnétique

Du point de vue de la thermodynamique, l'ordre magnétique à longue distance ne peut s'établir que sous certaines conditions. D'une part, le système doit contenir des moments magnétiques qui interagissent entre eux. D'autre part, la longueur de corrélation ξ , définie comme la distance entre laquelle deux spins sont corrélés, doit tendre vers l'infini à T_c .³⁹

Une première remarque s'impose. Les composés contenant des molécules qui n'interagissent pas entre elles ne peuvent s'ordonner. La théorie du champ moléculaire appliquée à la molécule isolée est par conséquent irréaliste. La deuxième remarque est que le système est invariant en volume en dessous de T_c .⁴⁰

Dans les systèmes où les interactions sont ferromagnétiques, la divergence de la longueur de corrélation à T_c induit un ordre à longue distance. Il y a apparition d'une aimantation spontanée M_S (voir figure II-3), qui est considérée comme le paramètre d'ordre de la transition. C'est une transition de phase du second ordre et la susceptibilité magnétique diverge à la température critique.⁴¹

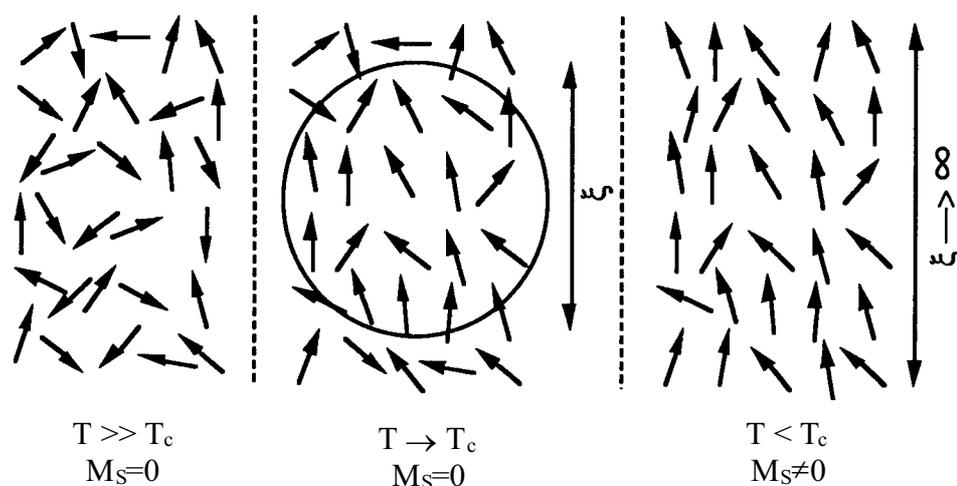


Figure II-4: Longueur de corrélation et aimantation spontanée à différentes températures.

³⁹ F. Palacio dans "Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices", p. 5, NATO ASI Series, Kluwer: Dordrecht **1995**.

⁴⁰ F. Palacio, F.J. Lazaro, A.J. Van Duyneveldt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, pp. 289-306, Vol. 176, **1989**.

⁴¹ J.P. Renard dans "Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials", p. 125, NATO ASI Series, Plenum Press: New York **1987**.

Les mêmes considérations s'appliquent aux composés antiferromagnétiques. On définit deux sous-réseaux identiques qui interagissent antiferromagnétiquement (voir Figure II-3). Le paramètre d'ordre est l'aimantation spontanée de chacun des sous-réseaux qui est non nul à $T < T_N$.

La dimensionnalité du réseau ($d=1, 2, 3$) et du spin (Heisenberg, XY, Ising) joue un rôle prépondérant dans l'existence ou non d'un ordre ferromagnétique à longue distance (voir Tableau II-1).

	d=1	d=2	d=3
Heisenberg	Pas	d'ordre	<i>Ordre</i>
XY	magnétique	$\xi \rightarrow \infty$ (pas d'ordre)	<i>magnétique</i>
Ising	à $T \neq 0$ K	à	$T \neq 0$ K

Tableau II-1: Conditions pour obtenir un ordre magnétique à longue distance.⁴²

Autour de T_c , on définit une région critique où les variables thermodynamiques (en particulier la susceptibilité magnétique, l'aimantation spontanée et la chaleur spécifique) évoluent suivant des lois de puissance; les exposants sont universels et déterminés par la théorie. Le lecteur pourra trouver dans la littérature les valeurs de ces exposants critiques qui dépendent de la dimensionnalité du réseau et du spin.⁴³ L'aimantation en champ nul est différente de zéro dans la phase ordonnée (voir Figure II-5). La région critique est confinée autour de T_c , $10^{-2} < t < 10^{-1}$ avec $t = |T - T_c|/T_c$.

⁴² Le cas $d=2$ et un modèle XY correspond à la transition Kosterlitz-Thouless: la longueur de corrélation diverge mais il n'y a pas d'aimantation spontanée:

Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compound, L.J. de Jongh, eds., Kluwer Academic Publishers: Dordrecht **1990**.

⁴³ F. Palacio dans "*Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*", p. 5, NATO ASI Series, Kluwer: Dordrecht **1995**.

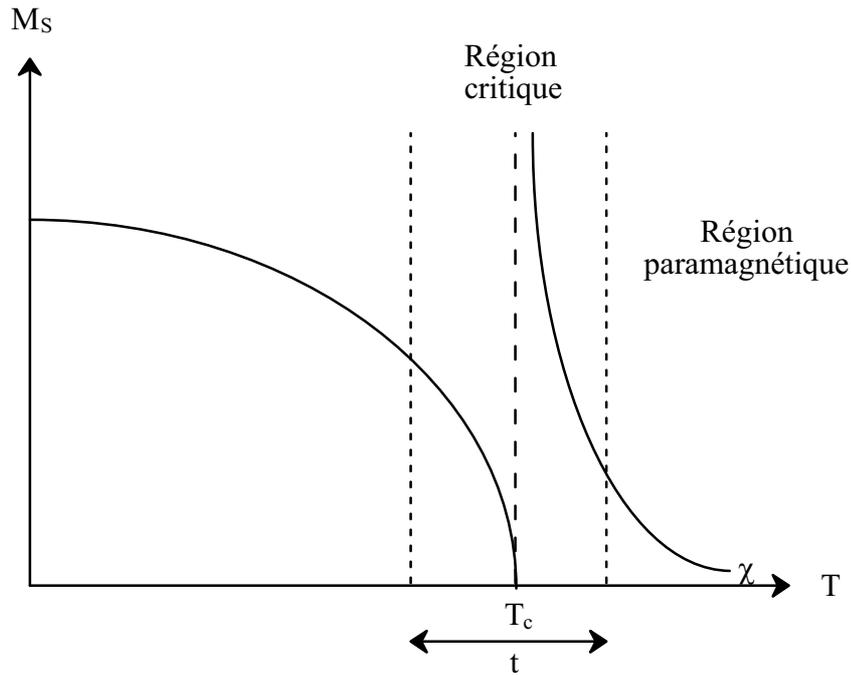


Figure II-5: Dépendance en température de l'aimantation spontanée M_s et de la susceptibilité. Avec $T_c = 300$ K la région critique s'étend au maximum autour de $T = 300 \pm 30$ K, si $T_c = 20$ K elle s'étend autour de $T = 20 \pm 2$ K

II.C. La phase ordonnée

II.C.1. Le champ démagnétisant

L'échantillon que l'on mesure a une taille finie. Le matériau est aimanté et on doit tenir compte des effets de surface dûs à la discontinuité entre le matériau et le vide environnant. Il apparaît à la surface des pôles magnétiques non compensés. Ces pôles créent un champ démagnétisant qui s'oppose à l'aimantation et qui est proportionnel à cette dernière. Le champ à l'intérieur de l'échantillon est alors différent du champ appliqué.⁴⁴

$$\vec{H}_{\text{int}} = \vec{H}_a - N \cdot \vec{M} \quad \text{Eq II-15}$$

\vec{H}_{int} et \vec{H}_a sont respectivement le champ interne et le champ appliqué. Le coefficient de proportionnalité N (appelé facteur démagnétisant) dépend de la forme de l'échantillon. La pente de la courbe $M = f(H_a)$ qui correspond à la susceptibilité est limitée par la valeur $1/N$.

⁴⁴ R.L. Carlin, *Magneto-Chemistry*, p. 144, Springer Verlag: New York 1986.

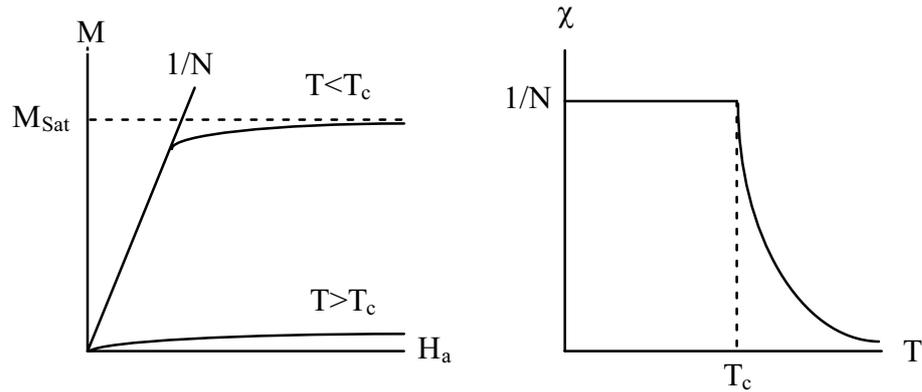


Figure II-6: $M = f(H_a)$ et $\chi = f(T)$ pour un ferroaimant en tenant compte des effets dûs au champ démagnétisant. M_{sat} est l'aimantation à saturation.

II.C.2. Les domaines magnétiques

Le champ démagnétisant augmente l'énergie libre du système. Le matériau peut se briser en domaines magnétiques, ce qui minimise l'aimantation globale du matériau et ainsi l'effet du champ démagnétisant.

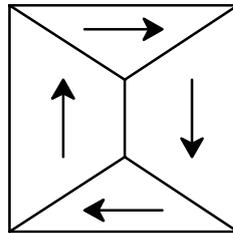


Figure II-7: Exemple de décomposition d'une particule en quatre domaines.

Cette décomposition en domaines magnétiques a un coût énergétique puisque les contraintes d'interaction ne sont plus respectées à la frontière en deux domaines (mur ou paroi).⁴⁵ L'état d'aimantation d'un ferroaimant en champ nul résulte de la compétition entre le champ démagnétisant et la formation de domaines. L'application d'un champ magnétique perturbe l'équilibre énergétique et tend à détruire les domaines en orientant l'aimantation dans une seule et même direction.

⁴⁵ C. Kittel, *Physique de l'état Solide*, 5^{ème} édition, p. 489, Dunod: Paris 1994.

II.C.3. Le cycle d'hystérésis

Les propriétés magnétiques de la phase aimantée sont étudiées depuis fort longtemps et diverses méthodes d'investigation sont utilisées: mesures en champ statique et champ alternatif (voir annexe). Les applications des aimants dans la vie courante proviennent des caractéristiques singulières de cette phase. L'une d'elles, et vraisemblablement la plus connue, est l'effet mémoire.

A température fixée, dans la phase ordonnée l'aimantation induite par le champ magnétique peut ne pas être réversible. Ceci se lit en effectuant un cycle complet d'aimantation en fonction du champ (le cycle d'hystérésis). La Figure II-8 montre l'exemple d'un cycle d'hystérésis idéal en champ:

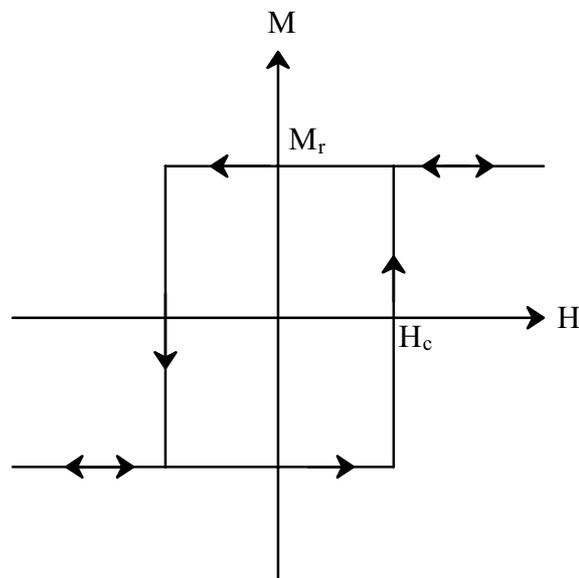


Figure II-8: Cycle d'hystérésis idéal en champ.

L'effet mémoire est caractérisé par la possibilité d'avoir deux états d'aimantation différents pour un même champ magnétique. M_r et H_c sont les deux paramètres qui caractérisent le cycle d'hystérésis. M_r est l'aimantation rémanente, elle caractérise la force magnétique du matériau; c'est elle qui est responsable de l'attraction ou de la répulsion entre deux aimants. H_c est le champ coercitif, il mesure la stabilité magnétique. Il faut un champ magnétique supérieur à H_c pour détruire l'effet mémoire.

Les facteurs qui contrôlent le cycle d'hystérésis sont multiples. Ils ont été mis en évidence depuis plusieurs dizaines d'années.^{46,45} On les décompose en deux groupes: facteurs

⁴⁶ A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*; Chap. XXI, XXII et XXIII, Presses Universitaires de France: Paris 1968.

chimiques (composition, structure) et facteurs physiques (taille, forme, défauts structuraux). L'anisotropie magnétique, la décomposition en domaines magnétiques sont parmi les facteurs les plus influents.

Les aimants sont généralement classifiés en deux catégories: Les aimants doux et les aimants durs.⁴⁷ Dans les aimants doux le cycle d'hystérésis est peu ouvert. Ils trouvent leurs applications, par exemple, dans les noyaux de transformateurs. Les aimants durs ont un cycle d'hystérésis très large et on les rencontre dans les dispositifs de stockage de l'information.

II.D. Les aimants moléculaires

Comment construire les aimants moléculaires et contrôler leurs propriétés? Différentes stratégies ont été développées.⁴⁸

Les stratégies répondent toujours à deux critères identiques:

- Il faut que le système contienne des moments magnétiques en interaction, et l'état fondamental doit être magnétique. Sachant cela, le chimiste examine les différentes possibilités qui s'offrent à lui. Il doit trouver le "ciment" magnétique qui assurera la construction du mur à partir de sa "brique" de départ. Il peut tenter de construire un système dans lequel tous les centres interagissent ferromagnétiquement avec leurs voisins; ou alors construire un système ferrimagnétique: les interactions sont antiferromagnétiques mais les moments magnétiques ne se compensent pas (Figure II-3).

- La deuxième condition est de pouvoir construire un système où les interactions se propagent à l'infini.

⁴⁷ J.F. Herbst, *American Scientist*, p. 252, 81, **1993**.

⁴⁸ Références permettent d'avoir une vue d'ensemble:

- *Mol. Cryst. Liq. Cryst*; Vol. 271, 272, 273, 274, **1995**.

- *Mol. Cryst. Liq. Cryst*; Vol. 305, 306, **1997**.

En se basant sur les résultats du Tableau II-1, l'ordre magnétique à longue distance est impossible pour une chaîne, il faut au minimum un système bidimensionnel. Quelque soit la stratégie adoptée pour obtenir des chaînes magnétiques (ferro ou ferrimagnétiques) avec ou sans anisotropie locale, les interactions interchaînes sont nécessaires pour obtenir un aimant. Par conséquent, le chimiste doit pouvoir les contrôler. La distance entre les chaînes et la manière dont elles s'empilent dans la structure sont les paramètres qui gouvernent la nature de l'ordre magnétique et aussi la température d'ordre.^{49,50,51,52}

Au contraire un système bidimensionnel s'ordonne théoriquement si les moments sont tous dirigés suivant une même direction d'anisotropie (modèle d'Ising). Une des méthodes pour synthétiser un aimant est d'utiliser des ions magnétiquement très anisotropes. Il faut toujours garder à l'esprit que l'état fondamental dans un plan doit être magnétique, ce qui implique les mêmes stratégies que celles évoquées pour les chaînes. Beaucoup d'aimants moléculaires sont basés sur des édifices bidimensionnels.⁵³ Nous entendons par édifices bidimensionnels, des composés où les liaisons chimiques fortes créent un réseau plan.

Néanmoins, un solide est toujours tridimensionnel. Les plans s'empilent les uns au dessus des autres, en fonction de la charge électrique des plans. L'espace interplanaire est occupé par des anions ou cations. Les interactions interplans, dont l'origine peut être d'échange ou dipolaire, doivent aussi être prises en compte. La chimie moléculaire offre la possibilité de jouer sur la nature et aussi sur la taille des espèces séparant les plans.⁵⁴ Cet aspect est très prometteur car on envisage aisément (sur le papier!!!) que l'on puisse insérer entre ces plans des entités présentant des propriétés particulières, pouvant être autres que magnétiques. Mais pour ce faire, il faut avant tout comprendre quels sont les mécanismes à l'origine de l'ordre magnétique, à savoir les rôles respectifs de l'anisotropie intraplan et les

⁴⁹ Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J.P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 428, 108, **1986**.

⁵⁰ K. Nakatani, P. Bergerat, E. Codjovi, C. Mathonière, Y. Pei, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 3978, 30, **1991**.

⁵¹ V. Baron, B. Gillon, J. Sletten, C. Mathonière, E. Codjovi, O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta*, p. 69, 235, **1995**.

⁵² A.J. Epstein, C.M. Wynn, M.A. Girtu, W.B. Brinckerhoff, K.I. Sugiara, J.S. Miller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, pp. 321-332, Vol. 305, **1997**.

⁵³ Nous donnons ici, une liste non exhaustive d'exemples qui donne un aperçu général de l'état des lieux:

a) C. Bellitto, P. Day, T.E.Wood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 847, **1986**.

b) H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, N. Koikawa, Y. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 6974, 114, **1992**.

c) C. Mathonière, C.J. Nuttall, S.G. Carling, P. Day, *Inorg. Chem.*, p. 1201, 35, **1996**.

d) W. Fujita, K. Awaga, *Inorg. Chem.*, p. 1915, 35, **1996**.

e) H.O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 3866, 116, **1994**.

f) V. Laget, P. Rabu, C. Hornck, F. Romero, R. Ziessel, P. Turek, M. Drillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, pp. 291-301, Vol. 305, **1997**.

⁵⁴ C. Bellitto, P. Day, *J. Mater. Chem.*, p. 265, 2, **1992**.

interactions interplans.

Les systèmes tridimensionnels sont les plus “performants” puisqu'ils s'ordonnent quelque soit la dimensionnalité du spin (Heisenberg, XY, Ising). En chimie moléculaire, les véritables systèmes tridimensionnels sont difficiles à réaliser et seulement quelques exemples figurent dans la littérature.^{55,56,57,58} La “brique” unitaire doit autoriser la propagation du réseau de liaisons fortes dans les trois directions de l'espace. D'une façon générale, quelque soit la dimensionnalité du réseau ou du spin, plus les interactions magnétiques seront fortes plus la température d'ordre sera élevée.⁵⁹

Le comportement hystérétique des aimants est un point très important en vue d'applications potentielles. L'analyse des facteurs clés qui permettent de jongler entre aimants moléculaires doux et aimants moléculaires durs est crucial. L'anisotropie des centres magnétiques est un des paramètres les plus importants. La comparaison entre aimants classiques et aimants moléculaires n'a pas été poussé plus loin jusqu'à présent.⁶⁰

⁵⁵ S. Ferlay, T. Mallah, R. Quahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, p. 701, 378, **1995**.

⁵⁶ T. Mallah, M. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, p. 1554, 262, **1993**.

⁵⁷ S. Decurtins, H.W. Scmalle, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 9521, 116, **1994**.

⁵⁸ K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 1803, 118, **1996**.

⁵⁹ La théorie du champ moléculaire permet d'arriver à cette conclusion.

⁶⁰ H.O. Stumpf, Y. Pei, C. Michaut, O. Kahn, J.P. Renard, L. Ouahab, *Chem. Mater.*, p. 657, 6, **1994**.

III. Spectroscopie d'absorption optique

L'une des premières caractéristiques d'un complexe d'ion de transition est sa couleur. Elle est reliée à l'absorption de la lumière par le composé. L'absorption dépend des atomes du complexe et de leurs positions respectives les uns par rapport aux autres. La mécanique quantique a permis d'expliquer que l'absorption de la lumière s'effectuait entre niveaux d'énergies discrets dans certains composés. Le spectre est constitué de bandes d'absorption qui caractérisent les écarts d'énergies entre les niveaux mis en jeu.

III.A. Spectroscopie d'absorption: principes

Les écarts d'énergies entre les niveaux électroniques sont supérieurs à 5000 cm^{-1} ; ils ne sont donc pas peuplés par activation thermique. Les ondes électromagnétiques permettent d'accéder aux états électroniques excités. Les transitions entre deux états électroniques différents sont gouvernées par des règles bien précises (interaction matière-rayonnement). Dans ce sens, certaines transitions sont interdites alors que d'autres sont permises.

Dans les complexes d'ions de transitions, les transitions électroniques sont essentiellement de nature dipolaire électrique.⁶¹ L'interaction matière-rayonnement se fait entre le moment dipolaire électrique du complexe et le champ électrique de l'onde incidente.

Soit $\bar{\mu}$ l'opérateur dipolaire électrique de la molécule:

$$\bar{\mu} = \sum_i -e\vec{r}_i \quad \text{Eq III-1}$$

Une transition dipolaire électrique entre deux états $^{2S+1}\Gamma$ et $^{2S'+1}\Gamma'$ est permise si le moment de transition P^α , définie par:

$$P^\alpha = \langle ^{2S+1}\Gamma | \mu^\alpha | ^{2S'+1}\Gamma' \rangle \quad \text{Eq III-2}$$

est non nul. La fonction d'onde électronique est le produit d'une fonction d'onde orbitale et d'une fonction d'onde de spin. L'opérateur moment dipolaire n'agit pas sur les fonctions de spin et le moment de transition P^α ne sera différent de zéro que si $S = S'$.⁶² Le moment dipolaire électrique se transforme comme x, y, z dans le groupe de symétrie locale. L'élément P^α existe si le produit direct $\Gamma \times \Gamma'$ contient la représentation du moment dipolaire μ^α .

⁶¹ Les transitions dipolaires magnétiques ou quadrupolaires électriques sont très faibles devant les transitions dipolaires électriques et nous n'en parlerons pas dans ce manuscrit.

⁶² $P^\alpha \propto \langle S | S' \rangle = 0$ si $S \neq S'$ car les fonctions de spin sont orthogonales.

Par conséquent:

- Les transitions électroniques entre états de même parité ($g = \text{gerade}$ ou $u = \text{ungerade}$) sont interdites. Cette règle est connue sous le nom de règle de Laporte.
- Les transitions entre états ayant des multiplicités de spin différentes sont interdites.

III.A.1. Les transitions intraconfigurationnelles

Ces transitions mettent en jeu des électrons provenant des mêmes orbitales électroniques (transition: "s-s", "p-p", "d-d",...). Ces transitions sont en principe interdites par la règle de Laporte car les orbitales ont la même symétrie. Les complexes d'ions de transition ont des bandes d'absorption qui correspondent à des transitions "d-d". Plusieurs mécanismes sont à l'origine de ce gain d'intensité.

III.A.1.a. Complexes centrosymétriques

Les fonctions d'onde électroniques provenant des orbitales "d" ont la symétrie "g" (centrosymétrique). Les états électroniques peuvent se coupler avec des modes de vibration de la molécule. Si l'état fondamental se couple avec une vibration impaire et l'état excité avec une vibration paire (ou vice-versa) alors le produit direct se fait avec quatre termes: trois ont la symétrie "g" et un a la symétrie "u" (non centrosymétrique).⁶³ Le produit direct est impair, ce qui correspond aux symétries des fonctions x, y, z. Les transitions sont permises, elles ont un caractère vibronique.

III.A.1.b. Complexes non centrosymétriques

Les notions de parité non plus de sens.⁶⁴ Dans ce cas la règle de Laporte peut être respectée.

Les moments de transitions μ^x , μ^y , μ^z n'ont pas forcément tous les mêmes propriétés de symétrie. L'hamiltonien qui décrit l'interaction entre le faisceau lumineux et le complexe est le produit scalaire entre le champ électrique \vec{E} de l'onde électromagnétique incidente et le moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$:

$$H_{de} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad \text{Eq III-3}$$

Si le produit $\Gamma \times \Gamma'$ contient la représentation du moment dipolaire μ^α , les transitions seront polarisées suivant α .

⁶³ O. Kahn, *Structure Electronique des Elements de Transitions*, Presses Universitaires de France: Paris **1997**.

⁶⁴ A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed, Elsevier: New York **1984**.

III.A.1.c. Couplage spin-orbite

Les transitions “d-d” peuvent également acquérir de l'intensité grâce au couplage spin-orbite. Il mélange des termes de multiplicités de spin différentes, que ce soit dans l'état fondamental ou dans l'état excité. Les fonctions décrivant ces états sont constituées de différents multiplets de spin. La règle d'interdiction portant sur le spin $\Delta S = S - S' = 0$ peut ainsi être relaxée. Dans les complexes mononucléaires, c'est la source du gain d'intensité des transitions interdites de spin.

III.A.2. Transfert de charge

Les niveaux mis en jeu dans ces transitions ne sont pas prédits par la théorie du champ de ligand. Un électron est transféré d'une orbitale du métal vers une orbitale du ligand, c'est une MLCT (Metal-Ligand-Charge-Transfer). Dans le cas contraire, c'est une LMCT (Ligand-Metal-Charge-Transfer). Il peut aussi y avoir des transitions Ligand-Ligand: LLCT. Ces transitions sont souvent très intenses car elle respectent les règles de sélection.

III.A.3. Peu intenses, Intenses, très intenses: Comment classer ces transitions?

L'intensité d'une transition est donnée par la loi de Beer-Lambert:

$$I = I_0 10^{-\epsilon Cx} \quad \text{Eq III-4}$$

I_0 et I sont respectivement les intensités incidentes et transmises (voir Figure III-1). ϵ est le coefficient d'extinction molaire ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et C la concentration de l'espèce absorbante. x est l'épaisseur de l'échantillon.

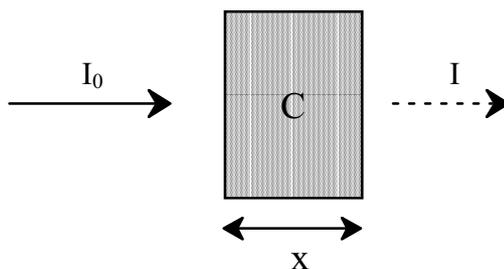


Figure III-1: Schéma représentant le principe de la spectroscopie d'absorption.

Il faut différencier les mesures effectuées en solution et les mesures faites sur cristal. En solution, la concentration C est obtenue aisément en mol l^{-1} . Dans la phase solide, la concentration est déterminée à partir de la densité du composé, ce qui nécessite des mesures complémentaires (ex: détermination structurale).

Le Tableau III-1 donne les ordres de grandeur des ϵ pour les différents types de transitions rencontrées précédemment.

Type de transition	$\epsilon(\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	Type de complexe
permise de spin et de symétrie	$10^3\text{-}10^6$	transferts de charge dans les espèces organiques
permise de spin et interdite de symétrie	10^2 10	transitions "d-d": - symétrie basse - symétrie élevée
interdite de spin et de symétrie	$10^{-3}\text{-}1$	transitions "d-d"

Tableau III-1: Coefficients d'extinction molaire pour plusieurs types de transitions

III.B. Spectroscopie d'absorption des systèmes couplés: premières études

Les mécanismes que nous venons de décrire concernent un ion métallique isolé dans un environnement donné. Les mêmes mécanismes s'appliquent également aux systèmes polynucléaires. Dans un complexe binucléaire, la symétrie locale autour des ions métalliques est abaissée car il n'y a plus de centre d'inversion sur les métaux. Les transitions gagnent de l'intensité grâce à la non-centrosymétrie. Ces mécanismes restent néanmoins relativement faibles et n'ont pas d'influence sur les règles de sélection liées au spin.

Dans la partie II nous avons vu comment l'interaction d'échange influençait les propriétés magnétiques des systèmes polynucléaires. On est en droit de se poser la question du rôle de l'interaction d'échange sur la spectroscopie d'absorption des systèmes couplés.

III.B.1. Les transitions permises de spin

Les transitions "d-d" permises de spin ne sont essentiellement pas affectées par l'interaction d'échange. En effet, si on augmente la concentration en espèce magnétique A dans un réseau qui contient uniquement une espèce magnétique B,⁶⁵ les bandes d'absorption "d-d" de l'espèce B n'évoluent pas en intensité et en position quelque soit la concentration en espèce A.

⁶⁵ S.M. Jacobsen, H.U.Güdel, W.E. Smith, *Inorg. Chem.*, p. 2001, 26, **1987**.

Au contraire, l'interaction entre centres magnétiques permet d'observer des transitions qui se trouvent à des énergies correspondant à deux transitions "d-d" simultanées permises de spin.⁶⁶ Un seul photon suffit à activer simultanément deux transitions "d-d" de chaque ion. Dans les composés à valence mixte, c'est-à-dire où il y a un seul type d'atome à des degrés d'oxydation différents, les bandes d'intervalence apparaissent dans le proche infra-rouge ou dans le visible.⁶⁷

III.B.2. Les transitions interdites de spin

Les études spectroscopiques des systèmes couplés ont débuté il y a plusieurs décennies. Les premières études ont été effectuées sur des systèmes diamagnétiques ayant la structure corindon dopés au Cr^{3+} .⁶⁸ Les spectres d'absorption montrent l'apparition de bandes supplémentaires de plus en plus intenses dans la région des transitions ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}, {}^2\text{T}_1(\text{Cr}^{3+})$ au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en Cr^{3+} , ce qui indique que ces bandes dépendent du nombre de paires $\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{3+}$.

Quelques années plus tard, McClure⁶⁹ décrivait les spectres d'absorption de paires $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{2+}$ dans un réseau ZnS, dans la région des transitions ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}({}^4\text{G})$ et ${}^4\text{E}({}^4\text{D})$ (Mn^{2+}). En 1965, Ferguson et al. ont décrit les spectres d'absorption de l'ion Mn^{2+} dans des perovskites fluorées. Des bandes supplémentaires apparaissent dans la région des transitions interdites de spin ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}({}^4\text{G})$ et ${}^4\text{E}({}^4\text{D})$.⁷⁰

L'apparition de bandes supplémentaires a été expliquée à partir de l'hamiltonien de Heisenberg. Les explications données ne fournissaient pas d'informations sur le mécanisme et la description restait qualitative. Dans un article suivant, Tanabe et al. ont proposé un mécanisme qui décrivait l'interaction entre le faisceau incident et une paire de spins couplés.⁷¹ Dans le paragraphe suivant, nous exposons ce mécanisme.

⁶⁶ P.J. MacCarthy, H.U. Güdel, *Coord. Chem. Rev.*, pp. 69-131, 88, **1988**.

⁶⁷ D.R. Gamelin, E.L. Bominaar, C. Mathonière, M.L. Kirk, K. Wiegardt, J.-J. Girerd, E.I. Solomon, *Inorg. Chem.*, p. 4323, 35, **1996**.

⁶⁸ A.L. Schawlow, D.L. Wood, A.M. Clogston, *Phys. Rev. Lett.*, p. 271, 3, **1959**.

⁶⁹ D.S. McLure, *J. Chem. Phys.*, p. 2850, 39, **1963**.

⁷⁰ J. Ferguson, H.J. Guggenheim, Y. Tanabe, *J. Appl. Phys.*, p. 1046, 36, **1965**.

⁷¹ Y. Tanabe, T. Moriya; S. Sugano, *Phys. Rev. Lett.*, p. 1023, 15, **1965**.

III.C. Spectroscopie d'absorption des systèmes couplés: théorie

III.C.1. Interaction d'échange dans les états excités

L'hamiltonien HDVV décrit l'effet de l'interaction d'échange sur les niveaux d'énergies du système. Pour une paire AB, on écrit:

$$H^* = -\sum_{i,j} J_{a_i b_j} \vec{s}_{a_i} \cdot \vec{s}_{b_j} \quad \text{Eq III-5}$$

Les sommations sur i,j sont effectuées sur les orbitales monoélectroniques a_i et b_j des ions A et B, respectivement. Nous avons négligé l'influence du couplage spin-orbite.

Dans la partie I nous avons supposé que les ions métalliques étaient dans leurs états fondamentaux et H_{ex} se réécrit en fonction des opérateurs de spin \vec{S}_A et \vec{S}_B de l'état fondamental:

$$H_{\text{ex}} = -J \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B \quad \text{avec } J = \frac{1}{4S_A S_B} \sum_{i,j} J_{a_i b_j} \quad \text{Eq III-6}$$

Supposons maintenant que l'ion A soit dans un état excité avec un spin total S_A^* . Tanabe et al. ont proposé de réécrire l'hamiltonien H_{ex} en fonction des opérateurs \vec{S}_A^* et \vec{S}_B :⁷²

$$H^* = -J^* \vec{S}_A^* \cdot \vec{S}_B \quad \text{Eq III-7}$$

avec:

$$J^* = \frac{1}{2S_A^* S_B} \left\langle \alpha^*; S_A^*, M_{S_A^*} = S_A^* \left| \sum_{i,j} J_{a_i b_j} s_{a_i}^z \right| \alpha^*; S_A^*, M_{S_A^*} = S_A^* \right\rangle \quad \text{Eq III-8}$$

α^* correspond à la partie orbitale de la fonction d'onde décrivant l'état excité de l'ion A. Les fonctions propres de H^* sont $|S^*, M_S^*; S_A^*, S_B\rangle$ avec $\vec{S}^* = \vec{S}_A^* + \vec{S}_B$. Les niveaux d'énergie $E(S^*)$ sont donnés par l'équation Eq III-6.

$$E(S^*) = -\frac{J^*}{2} \left(S^* (S^* + 1) - S_A^* (S_A^* + 1) - S_B (S_B + 1) \right) \quad \text{Eq III-9}$$

Ceci correspond à un éclatement de Landé identique à celui rencontré dans la partie I. S^* varie de $|S_A^* - S_B|$ à $S_A^* + S_B$. L'éclatement de Landé de l'état fondamental se retrouve dans l'état excité.

⁷² J. Ferguson, H.J. Guggenheim, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 692, 21, 1966.

La transition $S_A \rightarrow S_A^*$ est interdite par la règle $\Delta S = 0$. Par contre le même raisonnement appliqué sur le spin total de la paire autorise certaines sous-transitions (voir Figure III-2).

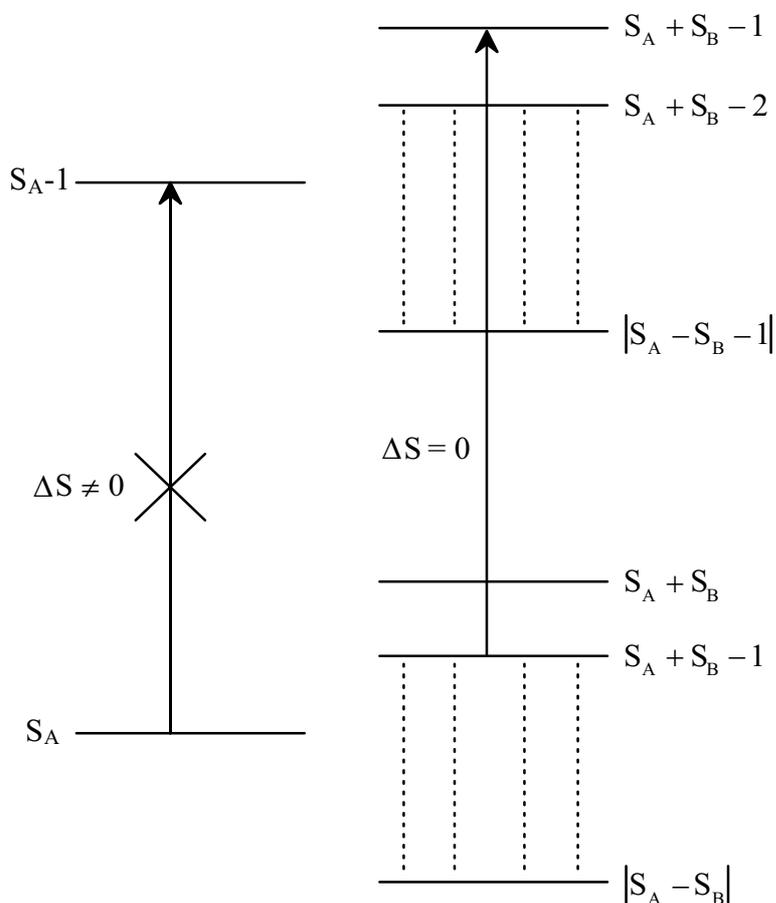


Figure III-2: Sous-transitions dans une paire couplée. Par souci de simplicité, nous avons considéré des interactions antiferromagnétiques dans les deux états et représenté uniquement une sous-transition.

Ceci explique l'apparition de bandes supplémentaires sur les spectres d'absorption des systèmes couplés. L'énergie d'une sous-transition $E(S)$ est donnée par:

$$E(S) = E_0 + \frac{S(S+1)}{2}(J - J^*) \quad \text{Eq III-10}$$

E_0 regroupe les termes ne dépendant pas du spin S . L'écart en énergie entre les sous-transitions dépend directement de J et J^* . La valeur de J peut être extraite des mesures magnétiques (voir partie II). En connaissant J , on extrait J^* des spectres d'absorption. La spectroscopie d'absorption est alors complémentaire des mesures magnétiques car elle permet d'obtenir des informations supplémentaires sur l'interaction d'échange en comparant J et J^* .

Cette description très qualitative (et très efficace) ne fournit malheureusement aucune indication sur le mécanisme de transition et sur les intensités respectives des différentes sous-transitions.

III.C.2. Mécanisme d'absorption dans une paire

Les sous-transitions que nous venons d'évoquer sont la conséquence directe de l'interaction entre les deux ions métalliques qui fait intervenir les opérateurs de spin. Il est apparaît logique que le mécanisme d'interaction entre une paire de spins couplés et le faisceau incident fasse intervenir le couplage entre les spins.

Tanabe et al.⁷² ont proposé la forme suivante pour l'hamiltonien décrivant cette interaction:

$$H_{\text{int}} = \sum_{ij} \left(\vec{\pi}_{a_i b_j} \cdot \vec{E} \right) \left(\vec{s}_{a_i} \cdot \vec{s}_{b_j} \right) \quad \text{Eq III-11}$$

Les opérateurs \vec{s}_{a_i} et \vec{s}_{b_j} ont la même signification que dans les paragraphes précédents. \vec{E} est le champ électrique porté par l'onde incidente. Les $\vec{\pi}_{a_i b_j}$ sont les moments dipolaires induits par l'interaction d'échange. Ils sont définis par:

$$\pi_{a_i b_j}^{\alpha} = \left(\frac{\partial J_{a_i b_j}}{\partial E^{\alpha}} \right)_{E^{\alpha} \rightarrow 0} \quad \text{où } \alpha = x, y, z \quad \text{Eq III-12}$$

Les expressions théoriques des $\vec{\pi}_{a_i b_j}$ ont été calculées en reconsidérant le mécanisme de superéchange en présence d'un champ électrique.⁷³ Dans le paragraphe précédent nous avons supposé que l'état excité de l'ion A était orbitalement non dégénéré. Dans ce cas les $\vec{\pi}_{a_i b_j}$ peuvent être considérés comme des vecteurs.⁷⁴ Il est au moins aussi difficile de calculer les $\vec{\pi}_{a_i b_j}$ que les $J_{a_i b_j}$ et par la suite nous considérerons ces termes comme des paramètres ajustables. Si l'ion A est le seul ion qui transite, alors en supposant le faisceau polarisé suivant la direction z, l'équation Eq III-11 s'écrit:

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2S_B} \left(\sum_{ij} \pi_{a_i b_j}^z \vec{s}_{a_i} \right) \cdot \vec{S}_B E^z \quad \text{Eq III-13}$$

Le moment de transition associé à une sous-transition est défini par:

⁷³ K. Kondaira, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 1527, 21, **1966**.

⁷⁴ K. Shinagawa, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 1280, 30, **1971**.

$$P^z(S \rightarrow S^*) = \frac{\langle S, M_S; S_A, S_B | H_{\text{int}} | S^*, M_S^*; S_A^*, S_B^* \rangle}{E^z} \quad \text{Eq III-14}$$

Par souci de simplicité et afin de ne pas surcharger les équations, nous n'avons pas mentionné la partie orbitale des fonctions d'ondes. La théorie des tenseurs irréductibles permet de calculer les éléments de matrice de l'équation Eq III-14.⁷⁵

$$P^z(S \rightarrow S^*) = \frac{1}{2S_B} \sum_{ij} \pi_{a_i b_j}^z (-1)^{S+S_B+S_A^*} \delta_{S, S^*} \delta_{M_S, M_S^*} \left\{ \begin{matrix} S_A^* & S_B & S \\ S_B & S_A & 1 \end{matrix} \right\} \langle S_A \| \vec{s}_{a_i} \| S_A^* \rangle \langle S_B \| \vec{S}_B \| S_B \rangle$$

$$\text{Eq III-15}$$

Les coefficients entre crochets sont les symboles "6j" et les deux derniers termes dans l'équation Eq III-15 les éléments de matrice réduits. D'après l'équation Eq III-15, les moments de transition seront différents de zéro uniquement si $S = S^*$ et $M_S = M_S^*$. On retrouve la règle $\Delta S = 0$ appliquée à la paire. A chaque sous-transition correspond un moment de transition P_S^z et l'intensité de la sous-transition s'écrit:

$$I^z(S) = (P_S^z)^2 = C \times \left\{ \begin{matrix} S_A^* & S_B & S \\ S_B & S_A & 1 \end{matrix} \right\}^2 \quad \text{Eq III-16}$$

C est une constante qui ne dépend pas de S. Elle dépend des coefficients $\pi_{a_i b_j}^z$ et de la fonction d'onde de l'état excité de l'ion A par les éléments de matrice réduits.

En tenant compte de la répartition de Boltzmann, on compare les intensités relatives des sous-transitions. La variation thermique de l'intensité absorbée dépend du spectre en énergie de l'état fondamental. On extrait la valeur de J en comparant l'expression théorique et l'expérience. Connaissant J, la position des sous-transitions donne J^* (voir Figure III-2). La spectroscopie d'absorption permet en théorie de déterminer la valeur de la constante d'échange J et de J^* .

III.D. Spectroscopie d'absorption des systèmes couplés: exemples

La théorie qui précède semblait bien adaptée pour expliquer les phénomènes d'exaltation des bandes interdites de spin dans les systèmes couplés, ce dont n'était pas capable la théorie basée sur la perturbation due au couplage spin-orbite.

⁷⁵ M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Student Edition, p. 166, Academic Press: London 1978.

Depuis le début des années 60, beaucoup d'études ont été consacrées à la spectroscopie des systèmes couplés. La plupart ont été effectuées dans les régions des transitions dites "spin-flip". Les états excités atteints ont la même configuration électronique que l'état fondamental (pas de sauts d'électron entre les orbitales "d"). Ils sont caractérisés par le retournement du spin d'un électron sur son orbite.

Par conséquent, l'écart d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité est indépendant des variations du champ cristallin. Les transitions "spin-flip" donnent des bandes fines, et l'on peut ainsi obtenir une très bonne résolution des spectres.

III.D.1. Dans les systèmes homométalliques

Dans leur article de 1966, Ferguson et al.⁷² ont remarqué que dans les paires homométalliques AA, il y a un effet de résonance du à l'hamiltonien H^* (Eq III-7).



Les niveaux d'énergie de l'équation Eq III-9 doivent être corrigés par un terme additionnel qui tient compte de l'effet de résonance:

$$E(S^*) = -\frac{J^*}{2} \left(S^* (S^* + 1) - 2S_A^* (S_A^* + 1) \right) \pm \left\langle S^*, M_S^*; S_A^*, S_A^* \left| H^* \right| S^*, M_S^*; S_A^*, S_A^* \right\rangle \quad \text{Eq III-17}$$

Les fonctions propres sont:

$$|\varphi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| S^*, M_S^*; S_A^*, S_A^* \right\rangle \pm \left| S^*, M_S^*; S_A^*, S_A^* \right\rangle \right] \quad \text{Eq III-18}$$

L'excitation est délocalisée entre les deux ions et les niveaux d'énergies éclatent en deux groupes.

Supposons qu'il y ait un centre de symétrie entre les deux ions. L'hamiltonien H_{int} (Eq III-11) doit être invariant dans l'inversion des deux ions, par conséquent:

$$\bar{\pi}_{a_i b_j} = -\bar{\pi}_{a_j b_i} \quad \text{et} \quad \bar{\pi}_{a_i b_i} = \vec{0} \quad \text{Eq III-19}$$

Plus généralement l'étude de la symétrie de la paire permet de limiter le nombre de coefficients $\bar{\pi}_{a_i b_j}$ et de prédire la polarisation des bandes. Ferguson et al.⁷² montrent que la délocalisation n'affecte pas les résultats obtenus dans le calcul de l'intensité absorbée.

III.D.1.a. Les paires $\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{3+}$

L'ion Cr^{3+} est intéressant à plus d'un titre; ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{Cr}^{3+})$ est une transition "spin-flip" et l'état excité conduit à des propriétés de luminescence intéressantes. La spectroscopie de paires $\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{3+}$ a été étudiée dans des réseaux diamagnétiques.^{76,77} Les études montrent que coexistent un mécanisme dit de l'ion isolé via le couplage spin-orbite et le mécanisme d'échange de Tanabe.⁷⁸ Les spectres des composés moléculaires du Cr^{3+} sont souvent très bien résolus et les auteurs déterminent les valeurs des interactions d'échange $J_{a,b}$, ce qui est une aide précieuse pour la compréhension des mécanismes d'échange.⁷⁹ Il est même possible dans certains cas de déterminer les paramètres d'anisotropie de l'ion Cr^{3+} .⁸⁰

Parallèlement aux études sur des paires isolées se sont développées des études sur des systèmes infinis dans lesquels il est possible d'observer l'effet de la dimensionnalité. Les premières études ont montré, dans la phase magnétiquement ordonnée, l'importance des effets coopératifs qui impliquent l'ensemble des ions du système.^{81,82}

III.D.1.b. Les paires $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{2+}$

Les études ont débuté sur des paires $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{2+}$ obtenues en dopant des perovskites fluorées à base d'étain et de magnésium avec des ions Mn^{2+} .⁷² Malheureusement la faible résolution des spectres n'a pas permis de valider les modèles. La structure quant à elle ne permet pas d'effectuer des études en lumière polarisée. Une étude en 1974 confirma les prédictions sur la variation en température des sous-transitions.⁸³

Plus récemment, McCarthy et Güdel⁸⁴ ont étudié la spectroscopie d'absorption de paires $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{2+}$ dans la région des transitions "spin-flip" ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}({}^4\text{G})$ et ${}^4\text{E}({}^4\text{D})$ de Mn^{2+} sur des composés de formule générale $\text{CsMg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{X}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Ils ont déterminé les règles de sélection des sous-transitions en utilisant un modèle, introduit par Day et Dubicki,⁸⁵ basé sur des considérations de symétrie. Cela leur a permis de valider le modèle de Tanabe.

Dans les systèmes infinis, les interprétations étaient basées sur la théorie des ondes de

⁷⁶ J.P. van der Ziel, *Phys. Rev. B*, p. 2846, 9, **1974**.

⁷⁷ G.G.P. van Gorkom, J.C.M. Henning, R.P. van Staple, *Phys. Rev. B*, p. 955, 8, **1973**.

⁷⁸ L. Dubicki, Y. Tanabe, *Mol. Phys.*, p. 1531, 34, **1977**.

⁷⁹ L. Dubicki, *Aust. J. Chem.*, p. 739, 25, **1972**.

⁸⁰ S. Decurtins, H.U. Güdel, *Inorg. Chem.*, p. 3598, 21, **1982**.

⁸¹ J.P. van der Ziel, *Phys. Rev.*, p. 483, 161, **1967**.

⁸² J.P. van der Ziel, *Phys. Rev. Letters*, p. 237, 18, **1967**.

⁸³ J. Ferguson, H.U. Güdel, E.R. Krausz, H.J. Guggenheim, *Mol. Phys.*, p. 893, 28, **1974**.

⁸⁴ P.J. McCarthy, H.U. Güdel, *Inorg. Chem.*, p. 880, 23, **1984**.

⁸⁵ P. Day, L. Dubicki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, p. 363, 69, **1973**.

spin qui est adéquate pour étudier la phase magnétiquement ordonnée mais qui ne permet pas de couvrir toute la gamme de température.⁸⁶ Shinagawa et al.⁸⁷ ont développé un modèle pour les systèmes infinis. Pour cela, ils ont repris le formalisme de Tanabe (voir l'équation Eq III-11) en l'adaptant à la dimensionnalité du système. Leurs conclusions sur la variation en température des bandes interdites de spin sont en accord avec la théorie pour une paire dans la limite des hautes températures, ainsi qu'avec la théorie des ondes de spins lorsque $T \rightarrow 0$. Des expressions théoriques décrivant la variation de l'intensité absorbée par une bande interdite de spin en fonction de la température pour des chaînes homométalliques ont été écrites.^{88,89} Elles furent testées par la suite sur des composés $AMnX_3$ ^{90,91} et Tl_2MnF_5 ⁹² où les résultats expérimentaux semblent en bon accord avec la théorie.

III.D.1.c. Spectroscopie des ferroaimants

Les études que nous venons d'exposer ont été menées sur des composés présentant un ordre antiferromagnétique à basse température. Dans la littérature, il y a peu de références concernant l'étude des bandes interdites de spin et la relation entre propriétés magnétiques et propriétés optiques dans les aimants.^{93,94}

III.D.2. Dans les systèmes hétérobimétalliques

Dans les composés contenant des centres métalliques différents, l'état fondamental a un spin non nul même si l'interaction est antiferromagnétique. Ce concept est largement utilisé dans le domaine du magnétisme moléculaire pour synthétiser les aimants moléculaires (voir références de la partie II). Plusieurs possibilités s'offrent au chimiste pour synthétiser des paires hétérobimétalliques.

III.D.2.a. Les systèmes codopés

Une méthode est de codoper un réseau hôte diamagnétique avec les deux espèces A et B. C'est ainsi que la spectroscopie de paire $Mn^{2+}Ni^{2+}$ a pu être étudiée. Ces paires sont particulièrement intéressantes car les deux ions ont des transitions "spin-flip". Elles sont

⁸⁶ D.D. Sell, R.L. Greene, R. White, *Phys. Rev.*, p. 489, 158, **1967**.

⁸⁷ K. Shinagawa, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 1280, 30, **1971**.

⁸⁸ Y. Tanabe, K. Ebara, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 886, 30, **1971**.

⁸⁹ K. Ebara, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 93, 36, **1974**.

⁹⁰ P. Day, L. Dubicki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, p. 363, 69, **1973**.

⁹¹ G.M. Cole, C.F. Putnik, S.L. Holt, *Inorg. Chem.*, p. 2219, 14, **1975**.

⁹² F. Rodríguez, P. Nuñez, M.C. Marco de Lucas, *J. Solid State Chem.*, p. 370, 110, **1994**.

⁹³ C. Bellitto, P. Day, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1207, **1978**.

⁹⁴ C. Bellitto, P. Day, *J. Mater. Chem.*, p. 265, 2, **1992**.

obtenues en codopant un réseau perovskite fluoré KZnF_3 par des ions Mn^{2+} et Ni^{2+} .⁹⁵ Le gain d'intensité pour la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(\text{Mn}^{2+})$ est beaucoup plus important (2 à 3 ordres de grandeurs) que dans le composé pur KMnF_3 .⁹⁶ Cela s'explique par l'absence d'un centre de symétrie dans les paires hétérobiméalliques. La présence du centre de symétrie tend en effet à diminuer la valeur du moment de transition.⁹⁵ Le mécanisme de Tanabe s'applique aux deux transitions mais le gain d'intensité de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(\text{Mn}^{2+})$ est beaucoup plus important que celui de ${}^3A_2 \rightarrow {}^1E(\text{Ni}^{2+})$. Dans ces paires on observe également des transitions double-excitoniques évoquées ci-dessus qui mettent en jeu les deux transitions locales.⁹⁷

La même méthode de dopage permet d'obtenir des paires $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$.⁹⁸ Les auteurs déduisent de leurs études que, lorsque les deux ions sont dans leurs états fondamentaux, l'interaction est antiferromagnétique alors qu'elle est ferromagnétique lorsque Mn^{2+} est dans un état excité 4A_1 . Ils observent également des bandes de transfert de charges entre le Mn^{2+} et le Cu^{2+} .⁹⁹

Le concept du codopage a été étendu par Güdel et al..¹⁰⁰ Les auteurs ont dopé un réseau MgCl_2 avec des ions Mn^{2+} et Ti^{2+} . Ils ont résolu les différentes topologies par spectroscopie optique sélective. Les entités dimériques $\text{Mn}^{2+}\text{Ti}^{2+}$, trinuéclaires $\text{Mn}^{2+}\text{Ti}^{2+}\text{Mn}^{2+}$ (linéaires, coudées ou triangulaires) ont été étudiées séparément. Les valeurs des constantes de couplage dans l'état fondamental et dans l'état excité ${}^1E(\text{Ti}^{2+})$ pour les différentes géométries ont été déduites. Le travail de Güdel et al. montre les limites du concept. Dans les systèmes dopés, plusieurs topologies peuvent coexister, ce qui rend les interprétations des mesures d'absorption plus difficiles.

III.D.2.b. Les systèmes dopés

La méthode exposée précédemment crée majoritairement des paires. En dopant un réseau pur contenant A avec des ions B, on peut obtenir des clusters de spin. Jacobsen et al.¹⁰¹ ont étudié la spectroscopie de paires $\text{Mn}^{2+}\text{Ti}^{2+}$ en dopant MnCl_2 (ou MnBr_2) avec des ions Ti^{2+} . Les interactions $\text{Mn}^{2+}\text{-Ti}^{2+}$ sont beaucoup plus fortes que les interactions $\text{Mn}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$. La structure MnCl_2 impose la formation d'entités TiMn_6 . Les auteurs ont développé un modèle de cluster pour interpréter les spectres dans la région de la transition "spin-flip"

⁹⁵ J. Ferguson, H.J. Guggenheim, Y. Tanabe, *J. Chem. Phys.*, p. 1134, 45, **1966**.

⁹⁶ J. Ferguson, H.J. Guggenheim, Y. Tanabe, *Phys. Rev. Letters.*, p. 737, 14, **1965**.

⁹⁷ J. Ferguson, H.J. Guggenheim, Y. Tanabe, *Phys. Rev.*, p. 207, 161, **1967**.

⁹⁸ J. Ferguson, H.J. Guggenheim, E.R. Krausz *J. Phys. C: Solid State Phys.*, p. 1866, 4, **1971**.

⁹⁹ J. Ferguson, H.J. Guggenheim, *Phys. Rev. B*, p. 4223, 1, **1970**.

¹⁰⁰ M. Herren, S.M. Jacobsen, H.U. Güdel, *Inorg. Chem.*, p. 504, 28, **1989**.

¹⁰¹ S.M. Jacobsen, H.U. Güdel, W.E. Smith, *Inorg. Chem.*, p. 2001, 26, **1987**.

${}^3A_2 \rightarrow {}^1E(Ti^{2+})$. Les résultats sont en parfait accord avec la théorie et une valeur $J = -6,2 \text{ cm}^{-1}$ a été estimée.

Ferré et al.¹⁰² ont utilisé la même démarche en dopant K_2CuF_4 avec Mn^{2+} . Ils ont traité le problème à partir d'entités trinuécléaires $Cu^{2+}Mn^{2+}Cu^{2+}$ et déterminé sans ambiguïté les constantes d'interaction, antiferromagnétique dans l'état fondamental et ferromagnétique dans l'état excité ${}^4A_1(Mn^{2+})$. En ce sens, leurs résultats rejoignent ceux de Ferguson et al.⁹⁸

Cette méthode de dopage est intéressante car elle permet de former des clusters et ainsi d'étudier des systèmes contenant plusieurs paires, mais elle ne peut se généraliser qu'à la condition que les interactions A-A dans le composé pur soient négligeables par rapport aux interactions A-B.

III.D.2.c. Les systèmes moléculaires

Mathonière et al.¹⁰³ ont publié en 1993 la première étude sur un composé moléculaire binuécléaire $Mn^{2+}Cu^{2+}$. Ils ont comparé directement les mesures magnétiques et les mesures optiques. Dans une paire Mn-Cu, une seule sous-transition respecte la règle $\Delta S = 0$.

L'intensité absorbée ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(Mn^{2+})$ est proportionnelle à la population thermique de population de l'état $S = 2$. La susceptibilité magnétique est calculée en utilisant la formule de Van Vleck (voir partie II). L'accord entre la valeur de la constante d'échange J mesurée par les méthodes magnétiques (-31 cm^{-1}) et par les méthodes spectroscopiques ($-30,5 \text{ cm}^{-1}$) est excellent.

Ce travail a été suivi d'une étude sur un composé trinuécléaire $Mn^{2+}Cu^{2+}Mn^{2+}$.^{104,105} La structure des niveaux d'énergie est plus complexe que dans le cas d'une paire aussi bien dans l'état fondamental que dans l'état excité et plusieurs sous-transitions sont permises (voir Figure III-3).

¹⁰² J. Ferré, M. Régis, *Solid State Commun.*, p. 225, 26, **1978**.

¹⁰³ C. Mathonière, O. Kahn, J.C. Daran, H. Hilbig, F.H. Kölher, *Inorg. Chem.*, p. 4057, 32, **1993**.

¹⁰⁴ Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 399, 27, **1993**.

¹⁰⁵ C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 2103, 33, **1994**.

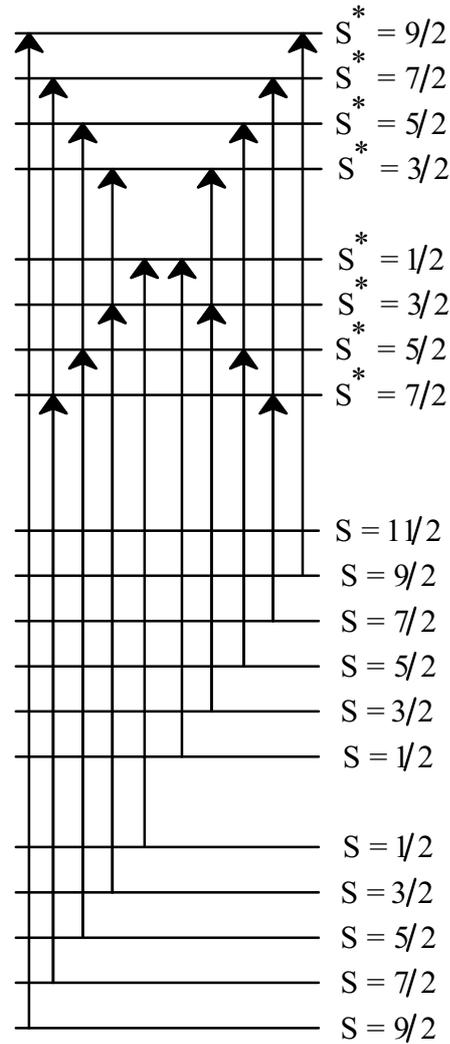


Figure III-3: Niveaux d'énergies et sous-transitions dans un trinucéaire $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}\text{Mn}^{2+}$.

Les niveaux S correspondent à l'état fondamental et S^* aux niveaux d'énergie où un ion Mn^{2+} est dans un état excité ${}^4A_1, {}^4E$.

La résolution des spectres ne permet pas de séparer les sous-transitions. On observe l'enveloppe globale de ces sous-transitions. L'intensité globale varie en fonction de la température. Le formalisme de Tanabe (voir paragraphe III.C.2) adapté à la topologie de la molécule a permis aux auteurs de calculer les intensités des différentes sous-transitions de la Figure III-3 en fonction de l'intensité de la sous-transition $S = 9/2 \rightarrow S^* = 9/2$. La variation thermique de la bande d'absorption (voir Figure III-4) est déterminée à partir de la répartition de Boltzmann des états fondamentaux.

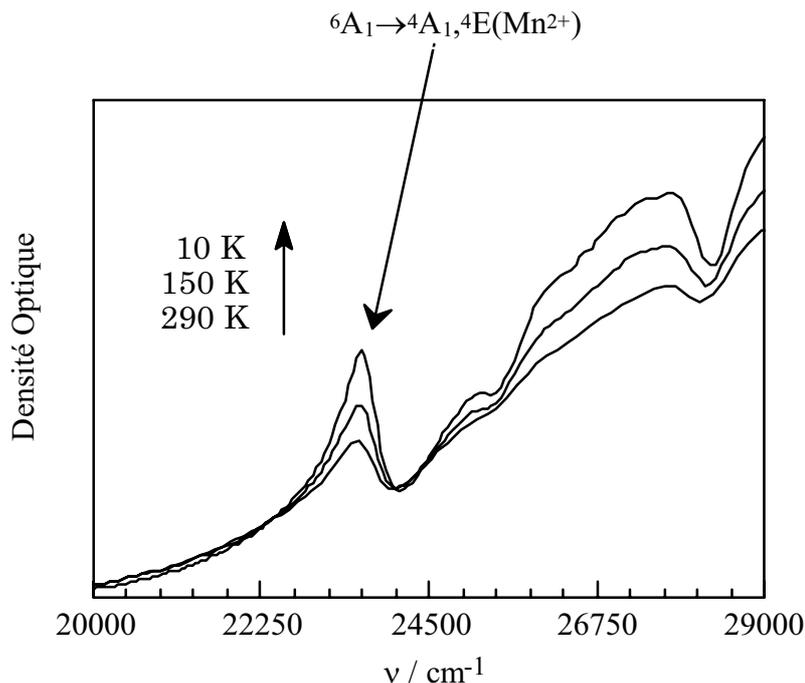


Figure III-4: Spectres d'absorption du composé Mn_2Cu en pastille KBr en fonction de la température

La dépendance en température de l'intensité est entièrement reliée à la constante J alors que la position de la bande dépend de J et J^* . L'accord entre les mesures magnétiques ($J = -36 \text{ cm}^{-1}$) et optiques ($J = -28,5 \text{ cm}^{-1}$) est bon. J^* est estimé à -45 cm^{-1} . Ce résultat est en contradiction avec ceux de Ferré¹⁰² et Ferguson⁹⁸ qui déterminent une interaction ferromagnétique dans le même état excité 4A_1 du manganèse.

III.E. Complémentarité entre magnétisme et spectroscopie

Les complexes moléculaires offrent un avantage certain par rapport aux réseaux dopés car on peut directement comparer les résultats des mesures magnétiques à ceux des mesures optiques.

L'étude de la spectroscopie d'absorption des bandes interdites de spin (dans le cas où on peut les observer) permet de comparer les valeurs de J déduites par mesure optique à celles déduites des mesures magnétiques. La variation de l'intensité absorbée par les transitions interdites de spin en fonction de la température va dépendre de la répartition thermique des niveaux d'énergie de l'état fondamental. Deux cas sont à envisager:

- Les sous-transitions $\Delta S = 0$ sont résolues sur les spectres d'absorption; la variation thermique de chacune d'elles est proportionnelle à la population thermique du niveau d'énergie S dans l'état fondamental. On obtient ainsi la cartographie des niveaux d'énergie de

l'état fondamental. La différence d'énergie entre les sous-transitions dépend de J et J^* , et connaissant J on détermine J^* . Les rapports des intensités intrinsèques des sous-transitions sont calculés à partir du formalisme du paragraphe III.C.2.

- Les sous transitions $\Delta S = 0$ ne sont pas résolues et il faut d'abord calculer les intensités relatives des sous-transitions pour calculer la variation thermique de l'intensité. La bande observée est la somme sur toutes les sous-transitions, qui n'apparaissent pas aux mêmes énergies. La position de la bande (le maximum de la bande) va évoluer en fonction du poids de chaque sous-transition pondéré de la répartition thermique.

La détermination de J^* est une aide précieuse pour la compréhension de l'interaction d'échange (superéchange). J^* est une somme sur les interactions d'échange entre les orbitales monoélectroniques, tout comme J . Il est par conséquent intéressant de comparer les deux afin d'avoir plus d'informations sur le mécanisme d'échange. Les transitions "spin-flip" ne font pas intervenir des changements de configuration électronique; les orbitales monoélectroniques engagées dans le processus d'interaction sont les mêmes dans les deux états (fondamental et excité). La connaissance de J et J^* permet de déduire les contributions des interactions d'échange monoélectroniques si on suppose qu'elles sont identiques dans l'état excité et dans l'état fondamental.

Les considérations évoquées ci-dessus ne sont valables que si les niveaux d'énergie sont discrets (molécules isolées). Pour des systèmes infinis, il faut faire appel à des modèles qui tiennent compte de la dimensionnalité du système. Ces modèles n'ont jusqu'à présent été développés que pour des systèmes homométalliques.^{87,88,89,106,107}

La chimie moléculaire permet de synthétiser des systèmes de topologie différentes à partir d'une même brique unitaire. On peut alors étudier l'influence des facteurs géométriques et de la dimensionnalité sur la spectroscopie d'absorption de systèmes à ossature unique .

¹⁰⁶ T. Fujiwara, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 912, 32, **1972**.

¹⁰⁷ E. Janke, T.E. Wood, C. Ironside, P. Day, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, p. 3809, 15, **1982**.

2^{ème} Partie

Spectroscopie d'Absorption

dans les Systèmes

Couplés Mn^{2+} Cu^{2+}

Cette partie est consacrée à l'étude de systèmes $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$. Notre démarche est simple et complexe à la fois. Nous nous efforçons de corréler les études spectroscopiques et les études magnétiques. Nous focalisons notre attention sur la spectroscopie d'absorption des bandes interdites de spin ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}(\text{Mn}^{2+})$. Elles apparaissent à environ 400 nm sur les spectres d'absorption. Dans la partie précédente nous avons spécifié que l'intensité de ces bandes était exaltée par un mécanisme d'échange. Il est possible de relier la variation thermique de l'intensité absorbée aux paramètres d'échange (dans l'état fondamental et dans l'état excité ${}^4\text{A}_1, {}^4\text{E Mn}^{2+}$).

Les études récentes entreprises par Mathonière et al.^{1,2} concernant les systèmes $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ nous ont encouragé à poursuivre les études sur des systèmes où la topologie est différente. Le mécanisme d'exaltation des bandes interdites y est particulièrement efficace. Les molécules étudiées par Mathonière et al. ont la particularité de faire interagir un ion Mn^{2+} avec un seul ion Cu^{2+} . En ce sens, dans ces composés la spectroscopie d'absorption est régie par un mécanisme de paire. Il nous paraissait intéressant d'étudier des systèmes où un ion Mn^{2+} interagissait avec plusieurs ions Cu^{2+} . Ces systèmes peuvent être des molécules isolées ou bien des systèmes infinis.

Les composés étudiés doivent répondre à un critère qui peut apparaître évident au premier abord: les bandes interdites de spin doivent être bien résolues sur les spectres d'absorption. On exclut les composés contenant des cycles aromatiques. Les bandes d'absorption des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ apparaissent dans le proche UV et sont très intenses. Elles cachent les transitions "d-d" qui sont à la frontière entre l'UV et le visible.

¹ C. Mathonière, O. Kahn, J.-C. Daran, H. Hilbig, F.H. Kölher, *Inorg. Chem.*, p. 4057, 32, **1993**.

² C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 2103, 33, **1994**.

Chapitre 1:
un Composé Tétra nucléaire
de Spin MnCu_3

Ce chapitre est consacré à l'étude d'une molécule tétranucléaire de spin de formule $[Mn\{Cu(oxpn)\}_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $oxpn=N,N'$ -bis(3-aminopropyl)oxamide. Le cuivre et le manganèse sont au degré d'oxydation 2. Cette molécule ne contient pas de cycle aromatique, et l'on peut espérer observer l'exaltation des bandes interdites de spin associées à l'ion Mn^{2+} .

I. Synthèse du composé $[Mn\{Cu(oxpn)\}_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$

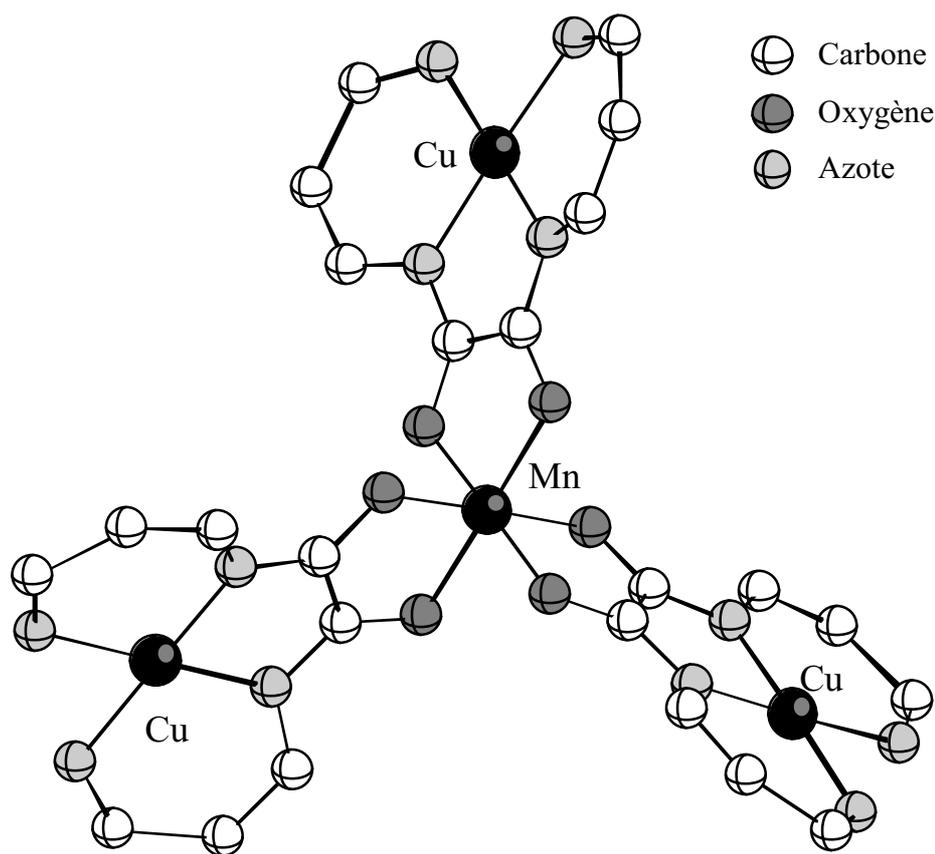
La synthèse de $[Mn\{Cu(oxpn)\}_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ a été décrite il y a quelques années par Lloret et al.³ Par la suite nous noterons ce composé $MnCu_3$. Elle s'inspire de la synthèse de $[Ni\{Cu(oxpn)\}_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ réalisée par une équipe japonaise.⁴

La brique $Cu(oxpn)$ a été synthétisée comme il est décrit dans la littérature.⁵ Le composé tétranucléaire est synthétisé sous atmosphère d'argon. On ajoute une suspension contenant $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol de $Cu(oxpn)$ dissous dans 20 ml d'acétonitrile à $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol de perchlorate de manganèse dissous dans 10 ml d'acétonitrile. La solution pourpre obtenue est filtrée. Le composé $MnCu_3$ est obtenu par évaporation lente sous forme de poudre microcristalline. Un schéma de la molécule est donné sur la Figure I-1.

³ F. Lloret, Y. Journaux, M. Julve, *Inorg. Chem.*, p. 3967, 29, **1990**.

⁴ H. Okawa, Y. Kawashara, M. Mykuriya, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, p. 549, 53, **1980**.

⁵ Y. Journaux, J. Sletten, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 4063, 24, **1985**.

Figure I-1: Structure schématique de la molécule $MnCu_3$.

Nous précisons bien qu'il s'agit d'un schéma et non d'une structure car il n'a pas été possible d'obtenir de cristaux pour une détermination structurale. L'ion Mn^{2+} est au centre de la molécule. Il est entouré par trois "briques" $Cu(oxpn)$. En première approximation l'environnement autour du manganèse est octaédrique et constitué de six atomes d'oxygène. Le cuivre est en environnement plan carré constitué de quatre atomes d'azote provenant des groupements oxamide et propylène. Par souci de simplicité, nous n'avons pas représenté les atomes d'hydrogène qui sont au nombre de 14 par "brique" $Cu(oxpn)$. Un axe d'ordre 3 passe par l'ion Mn^{2+} et est perpendiculaire au plan défini par les quatre métaux de transitions.

II. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de $MnCu_3$ ont déjà été décrites dans la littérature.³ Nous présentons les principales étapes du calcul du produit $\chi_M T$ car les résultats seront utilisés par la suite. La Figure II-1 représente la variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température. χ_M est la susceptibilité magnétique molaire et T la température. Les valeurs expérimentales ont été corrigées du diamagnétisme du composé à l'aide des tables de Pascal: $\chi_{dia} = -490 \times 10^{-6}$ uem mol⁻¹.

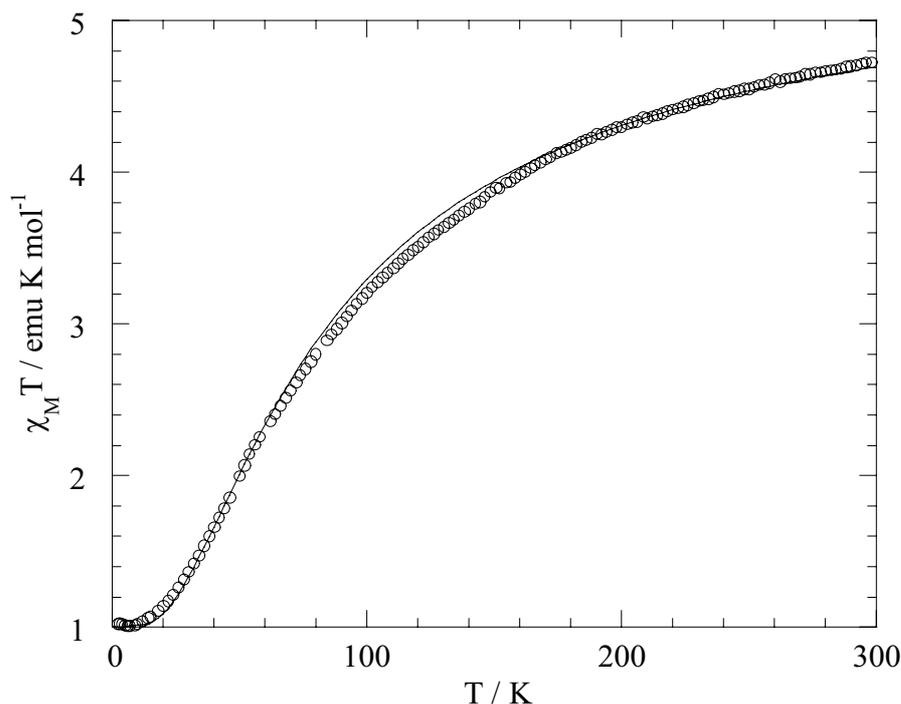


Figure II-1: Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température; (trait plein) courbe théorique, (cercles) courbe expérimentale.

La valeur à 300 K est légèrement inférieure à la constante de Curie pour trois spins $1/2$ et un spin $5/2$ ($5,5 \text{ emu K mol}^{-1}$). Le produit $\chi_M T$ décroît continûment entre 300 K et 2 K, pour atteindre un plateau aux basses températures $\chi_M T = 1 \text{ emu K mol}^{-1}$. Ce plateau correspond à un état triplet de spin $S = 1$.

L'hamiltonien qui décrit les interactions d'échange au sein de la molécule s'écrit:

$$H = -J \vec{S}_{Mn} \cdot \vec{S}_{Cu} \quad \text{Eq II-1}$$

$$\vec{S}_{Cu} = \vec{s}_{Cu_3} + \vec{S}_{12} \text{ et } \vec{S}_{12} = \vec{s}_{Cu_1} + \vec{s}_{Cu_2} \quad \text{Eq II-2}$$

J est le paramètre d'interaction d'échange entre un ion Cu^{2+} et l'ion Mn^{2+} . Les \vec{s}_{Cu_j} ($j = 1,2,3$) et \vec{S}_{Mn} sont les opérateurs de spins locaux associés aux ions Cu^{2+} ($s_{Cu_j} = 1/2$) et à l'ion Mn^{2+} ($S_{Mn} = 5/2$) respectivement. Les interactions entre les ions Cu^{2+} ainsi que les facteurs d'anisotropie ont été négligés. Pour déterminer les niveaux d'énergie du complexe, on introduit le spin total de la molécule:

$$\vec{S} = \vec{S}_{Mn} + \vec{S}_{Cu} \quad \text{Eq II-3}$$

Nous écrivons les états propres sous la forme $|S, S_{Cu}, S_{12}\rangle$. A partir de l'hamiltonien H (Eq II-1), on détermine le spectre des niveaux d'énergie:

$$E(S, S_{Cu}) = -\frac{J}{2}(S(S+1) - S_{Cu}(S_{Cu} + 1) - S_{Mn}(S_{Mn} + 1)) \quad \text{Eq II-4}$$

S_{12} n'apparaît pas directement dans l'équation Eq II-4. Par contre la valeur du spin S_{Cu} est déterminée à partir de celle de S_{12} . C'est pourquoi nous écrivons les états propres en tenant compte de la valeur de S_{12} . Le Tableau II.1 représente les niveaux d'énergie de la molécule en fonction des différents états de spin. On a considéré une interaction antiferromagnétique entre les ions Cu^{2+} et l'ion Mn^{2+} .⁴ Un décalage en énergie a été effectué, de telle sorte que l'énergie de l'état de spin S le plus faible est égale à zéro.

S_{12}	S_{Cu}	S	$E(S, S_{Cu})$
0	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{-7J}{2}$
0	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{-13J}{2}$
1	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{-7J}{2}$
1	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{-13J}{2}$
1	$\frac{3}{2}$	1	0
1	$\frac{3}{2}$	2	-2J
1	$\frac{3}{2}$	3	-5J
1	$\frac{3}{2}$	4	-9J

Tableau II.1: Energies des états de spin pour le composé $MnCu_3$.

On remarque d'après le Tableau II.1 que certains niveaux d'énergie sont dégénérés: ceci traduit l'indépendance de $E(S, S_{Cu})$ vis à vis de S_{12} . Des niveaux S_{12} différents ont même énergie. L'adaptation de la formule de Van Vleck (voir 1^{ère} partie) au système tétranucléaire donne:

$$\chi_M T = \frac{3}{8} \frac{\left[2g_{1,3/2}^2 + 10g_{2,3/2}^2 \exp\left(\frac{2J}{kT}\right) + 20g_{2,1/2}^2 \exp\left(\frac{7J}{2kT}\right) + 28g_{3,3/2}^2 \exp\left(\frac{5J}{kT}\right) \right.}{\left[3 + 5\exp\left(\frac{2J}{kT}\right) + 10\exp\left(\frac{7J}{2kT}\right) + 7\exp\left(\frac{5J}{kT}\right) + 14\exp\left(\frac{13J}{2kT}\right) + 9\exp\left(\frac{9J}{kT}\right) \right]}$$

Eq II-5

avec:⁶

$$g_{S,S_{Cu}} = \frac{g_{Cu} (S(S+1) + S_{Cu} (S_{Cu} + 1) - S_{Mn} (S_{Mn} + 1)) + g_{Mn} (S(S+1) - S_{Cu} (S_{Cu} + 1) + S_{Mn} (S_{Mn} + 1))}{2S(S+1)}$$

Eq II-6

g_{Cu} et g_{Mn} sont respectivement les facteurs Zeemann des ions Cu^{2+} et de l'ion Mn^{2+} . En ajustant l'équation Eq II-5 avec l'expérience, on trouve $J = -27,5 \text{ cm}^{-1}$, $g_{Cu} = 2,00$, $g_{Mn} = 2,00$ avec un bon accord entre l'expérience et la théorie (voir Figure II-1). Lloret et al.³ ont déterminé $J = -26,6 \text{ cm}^{-1}$, $g_{Cu} = 1,99$ et $g_{Mn} = 1,98$. Ces valeurs sont également à comparer à celles déterminées par Mathonière et al.⁷ qui ont étudié une paire $MnCu$ où les deux spins interagissaient à travers le même pont oxamide ($J = -31,4 \text{ cm}^{-1}$).

III. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

III.A. Spectre en solution

Le spectre de $MnCu_3$ en solution dans l'acétonitrile est représenté Figure III-1:

⁶ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, p. 123, VCH: New York 1993.

⁷ C. Mathonière, J.-C. Daran, H. Hilbig, F.H. Kölher, *Inorg. Chem.*, p. 4057, 32, 1993.

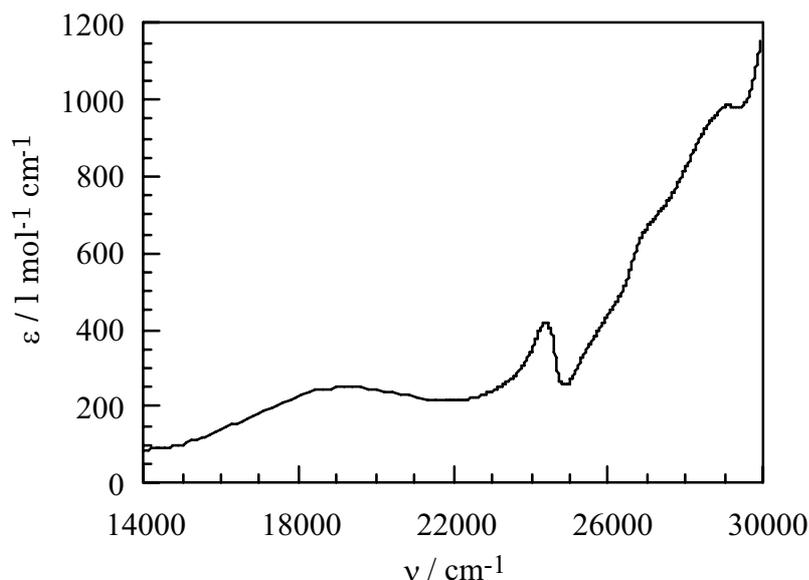


Figure III-1: Spectre en solution de $MnCu_3$ dans l'acétonitrile à température ambiante.

Le spectre se divise en deux régions d'absorption:

- La première région ($\nu < 22000 \text{ cm}^{-1}$) est constituée d'une large bande centrée à 19230 cm^{-1} ($\epsilon = 256 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Par analogie avec les études effectuées sur un composé binucléaire $MnCu(\text{oxpn})$,⁷ cette bande est attribuée à la transition ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ de l'ion Cu^{2+} dans la symétrie locale D_{4h} . Cette transition correspond à la promotion d'un électron d'une des orbitales profondes d_{xz}, d_{yz} vers l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ (voir Figure III-2):

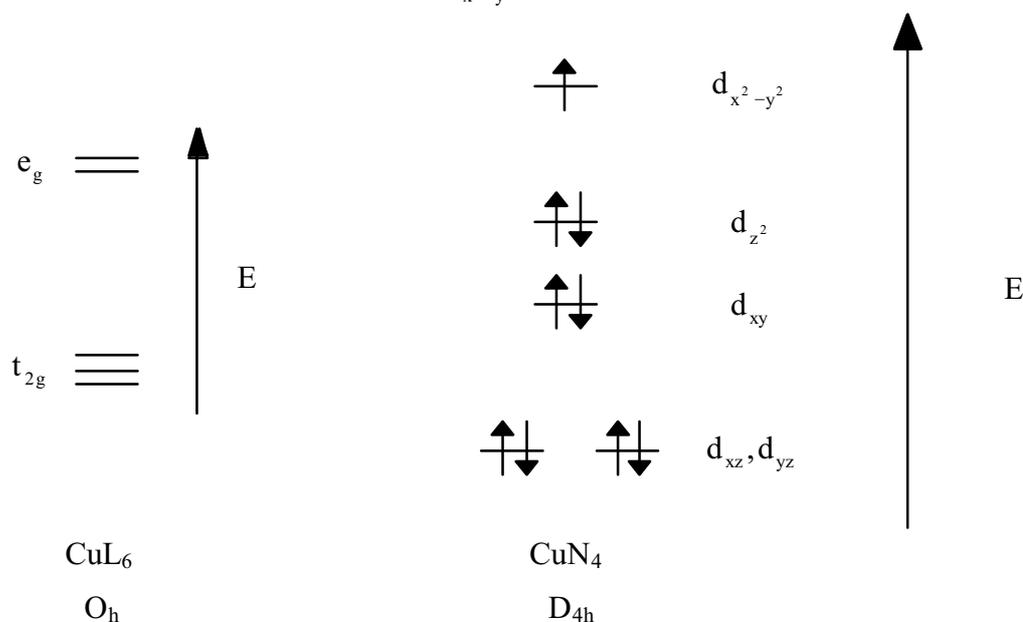


Figure III-2: Diagrammes orbitaux dans deux chromophores de l'ion Cu^{2+} .

• La deuxième région ($\nu > 22000 \text{ cm}^{-1}$) est constituée de bandes plus fines. Ces bandes sont attribuées à des transitions intraconfigurationnelles “d-d” de l’ion Mn^{2+} . Les intensités de ces transitions sont du même ordre de grandeur que celles de l’ion Cu^{2+} , alors qu’elles sont interdites de spin. Les cinq électrons célibataires occupent les cinq orbitales 3d en respectant la règle de Hund. Toutes les transitions électroniques sont interdites de spin. Ceci suggère qu’elles sont exaltées par un mécanisme d’échange. La bande à 24310 cm^{-1} correspond à la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g(G)$. Les états ${}^4A_{1g}(G)$ et ${}^4E_g(G)$ sont accidentellement dégénérés en symétrie octaédrique; ils correspondent pratiquement au simple retournement du spin d’un électron sur les orbitales t_{2g} et e_g . En première approximation, ils ne sont pas influencés par le champ de ligand, ce qui explique la finesse des bandes d’absorption. La bande à 28736 cm^{-1} est attribuée à la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(D)$.

L’ensemble des bandes apparaissant entre 25000 et 28000 cm^{-1} correspond à la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(D)$. Cette levée de dégénérescence peut être expliquée par l’effet d’une distorsion de l’environnement octaédrique autour du manganèse et/ou l’effet du couplage spin-orbite. On ne distingue pas les transitions ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(D)$ et ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(D)$,⁸ qui doivent apparaître à des énergies plus basses, contrairement à ce que l’on observe sur les paires homométalliques $Mn^{2+}Mn^{2+}$ ^{9,10,11,12,13,14,15}.

III.B. Etudes en température

Les études en température ont été réalisées sur des films d’acétate de cellulose. Ces films sont obtenus en suivant la méthode de synthèse qui a été décrite au paragraphe I. Au lieu d’évaporer la solution d’acétonitrile contenant le sel de Mn^{2+} et le complexe de cuivre, on la mélange à de l’acétate de cellulose en ébullition. La solution ainsi obtenue est déposée dans un vase de pétri. Après évaporation de l’acétonitrile ($\sim 24 \text{ H}$), on obtient des films transparents violacés.

⁸ A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., p. 449; Elsevier: Amsterdam **1984**.

⁹ P. Day, L. Dubicki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, p. 363, 69, **1973**.

¹⁰ P.J. McCarthy, H.U. Güdel, *Inorg. Chem.*, p. 880, 23, **1984**.

¹¹ G.L. McPherson, H.S. Aldrich, J.R. Chang, *J. Chem. phys.*, p. 534, 60, **1975**.

¹² G. Mattney Cole Jr, C.F. Putnik, S.L. Holt, *Inorg. Chem.*, p. 2219, 14, **1975**.

¹³ C.F. Putnik, G. Mattney Cole Jr, S.L. Holt, *Inorg. Chem.*, p. 2135, 15, **1976**.

¹⁴ C.F. Putnik, G. Mattney Cole Jr, S.L. Holt, *Inorg. Chem.*, p. 2001, 15, **1976**.

¹⁵ J.I. Zink, G.E. Hardy, G. Gliemann, *Inorg. Chem.*, p. 488, 19, **1980**.

La bande d'absorption associée à l'ion Cu^{2+} ne varie pratiquement pas avec la température (non représentée), ce qui est compatible avec un mécanisme d'ion isolé. La symétrie locale de l'ion Cu^{2+} est D_{4h} (centrosymétrique); les transitions dipolaires électriques sont donc interdites par la règle de Laporte. L'intensité de la bande provient des composantes impaires du champ de ligand (voir 1^{ère} partie).

La Figure III-3 représente les spectres d'absorption d'un film d'acétate de cellulose de $MnCu_3$ dans la région 22500-25000 cm^{-1} à différentes températures.

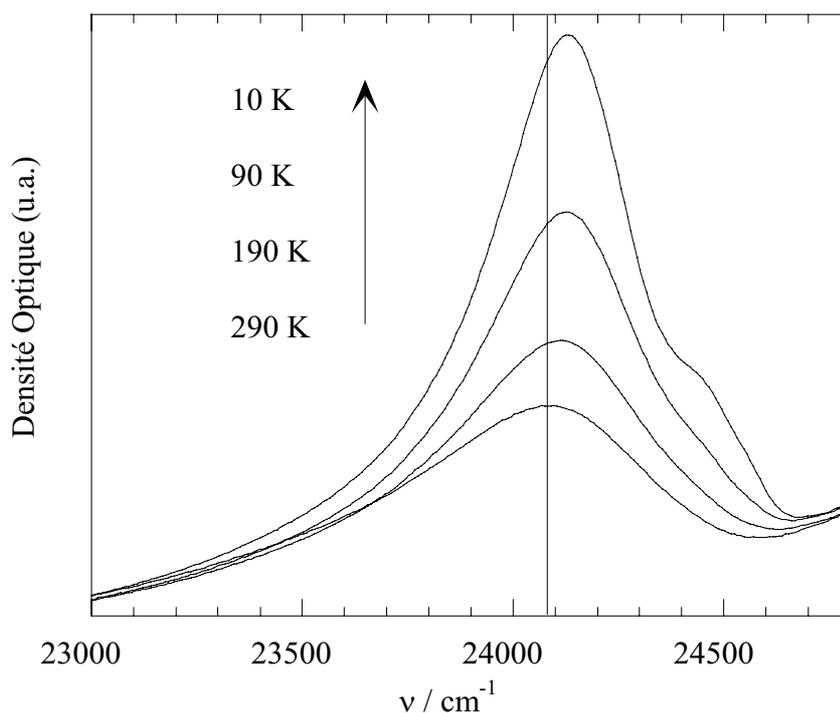


Figure III-3: Spectres d'absorption du composé $MnCu_3$ en film d'acétate de cellulose dans la région ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g(G)$.

Nous constatons une forte augmentation de l'intensité de la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g(G)$ quand la température décroît. La bande est dissymétrique aux basses énergies. Le maximum de la bande est situé à 24080 cm^{-1} à 300 K, et 24127 cm^{-1} à 10 K. Une bande apparaît à plus haute énergie ($\approx 24460 \text{ cm}^{-1}$) en dessous de 150 K. L'étude de la dérivée première nous permet d'estimer un écart d'environ 330 cm^{-1} entre ces deux bandes.

La bande centrée approximativement à 24460 cm^{-1} résulte d'un phénomène que l'on n'a pas rencontré jusqu'à présent dans les composés moléculaires contenant des ions Mn^{2+} et Cu^{2+} en interaction.^{7,16} Cette bande n'est pas décelable à température ambiante; à 10 K le rapport d'intensité avec la bande principale est de 1 à 5.

L'environnement autour de l'ion Mn^{2+} est de type octaédrique (voir Figure I-1). Il est constitué de six atomes d'oxygène provenant des ponts oxamide. De part leurs structures, les ponts oxamide jouent le rôle de pince. L'angle entre les deux atomes d'oxygène d'un même pont oxamide et l'ion Mn^{2+} est inférieur à 90° ($76,9^\circ$ dans la paire $MnCu(oxpn)^7$). Ceci provoque une compression de l'octaèdre suivant son axe 3. La symétrie locale de l'ion Mn^{2+} est alors D_3 .

Les états ${}^4A_{1g}(G)$ et ${}^4E_g(G)$ sont accidentellement dégénérés en symétrie octaédrique. Hempel et al.¹⁷ ont montré à l'aide de calculs de potentiels sphériques harmoniques normalisés (NSH) que la distorsion D_3 autour de l'ion Mn^{2+} levait la dégénérescence de ces deux états. Quelque soit la distorsion de l'octaèdre (élongation ou compression suivant l'axe 3), l'état ${}^4E(G)(\text{sym } D_3)$ est toujours plus bas en énergie que l'état ${}^4A_1(G)$. Toutes les études jusqu'à présent ont spécifié que la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}(G)(O_h)$ est plus intense que la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(G)(O_h)$.¹⁸ Nous assignons le maximum de la bande (24127 cm^{-1} à 10 K) à la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}(G)(O_h)$.

Il résulte de cette étude que l'épaule à plus haute énergie ne correspond pas à la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(G)(O_h)$. Nous attribuerons la bande à 24460 cm^{-1} à une transition électronique couplée avec les vibrations de la molécule. Le traitement précédent semble indiquer que la dissymétrie de la bande observée aux basses énergies pourrait être due à la présence de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(G)(D_3)$.

En retranchant une ligne de base commune à tous les spectres, on détermine la variation de l'intensité en fonction de la température.

¹⁶ C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 2103, 33, **1994**.

¹⁷ J.C. Hempel, *J. Chem. Phys.*, p. 4307, 64, **1976**.

¹⁸ J. Ferguson, H.U. Güdel, E.R. Krausz, H.J. Guggenheim, *Mol. Phys.*, p. 879, 28, **1974**.

III.C. Interprétation des spectres

Nous nous focalisons sur la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)(D_3)$, qui est la bande la plus fine et la plus intense.

III.C.1. Symétrie des états de spin de l'état fondamental

La symétrie idéalisée de la molécules est D_3 . Couplons les trois ions Cu^{2+} dans la symétrie D_3 . Les états caractérisés par $S_{Cu} = 1/2$ ont la symétrie 2E ; ceux caractérisés par $S_{Cu} = 3/2$ ont la symétrie 4A_1 . Nous ne donnons pas la démonstration. Le lecteur intéressé pourra retrouver ce résultat en écrivant les fonctions d'onde d'un trinuélaire de spin $S=1/2$ et en appliquant les éléments de symétrie du groupe D_3 .¹⁹ Le couplage avec l'état 6A_1 de l'ion Mn^{2+} en symétrie D_3 donne les symétries A_1 et E . Les états de la molécule sont représentés par ${}^3A_1, {}^5A_1, {}^5E, {}^7A_1, {}^7E, {}^9A_1$. L'exposant traduit la dégénérescence totale $2S+1$ du spin de la molécule.

III.C.2. Niveaux d'énergie et symétrie dans l'état excité

Nous avons vu que l'intensité de la transition vers l'état 4E est plus faible que celle vers l'état 4A_1 . Par la suite, nous considérerons uniquement la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$.

III.C.2.a. Niveaux d'énergie

Comme l'état fondamental 6A_1 , l'état excité 4A_1 est orbitalement non dégénéré. On peut donc écrire l'hamiltonien d'interaction entre ${}^4A_1(Mn^{2+})$ et les ions Cu^{2+} avec un hamiltonien d'Heisenberg:

$$H_{exc} = -J^* \vec{S}_{Mn}^* \cdot \vec{S}_{Cu} \quad \text{Eq III-1}$$

J^* est l'interaction d'échange entre l'ion Mn^{2+} dans son état excité et un ion Cu^{2+} . \vec{S}_{Mn}^* est l'opérateur de spin associé à l'ion Mn^{2+} ($S_{Mn}^* = 3/2$). \vec{S}_{Cu} a la même signification que précédemment. Les niveaux d'énergie et les états de spin obtenus sont donnés dans le Tableau III.1. On a supposé $J^* < 0$ et un décalage en énergie a été effectué de telle sorte que le niveau le plus bas correspond au spin S^* le plus faible.

¹⁹ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, p. 213, VCH: New York 1993.

S_{12}	S_{Cu}	S	$E(S, S_{Cu})$
0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{-5J^*}{2}$
0	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{-9J^*}{2}$
1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{-5J^*}{2}$
1	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{-9J^*}{2}$
1	$\frac{3}{2}$	0	0
1	$\frac{3}{2}$	1	$-J^*$
1	$\frac{3}{2}$	2	$-3J^*$
1	$\frac{3}{2}$	3	$-6J^*$

Tableau III.1: Niveaux d'énergie des états de spin dans l'état excité ($S_{Mn}^* = 3/2$).

III.C.2.b. Symétrie des états de spin

L'état excité et l'état fondamental de l'ion Mn^{2+} ont même symétrie: A_1 . On aura donc les mêmes labels de symétrie dans ces deux niveaux. Seule la dégénérescence du spin total de la molécule va changer. On obtient: $^1A_1, ^3A_1, ^3E, ^5A_1, ^5E, ^7A_1$ dans l'état excité.

III.C.3. Règles de sélection et intensités associées

III.C.3.a. Règles de sélection

Appliquons les règles de sélection (voir paragraphe III.A.1. de la 1^{ère} partie) aux états précédemment décrits, en raisonnant non pas sur le spin local de l'ion Mn^{2+} mais sur le spin total de la molécule. La Figure III-4 donne les transitions permises ainsi que les niveaux d'énergie de l'état excité:

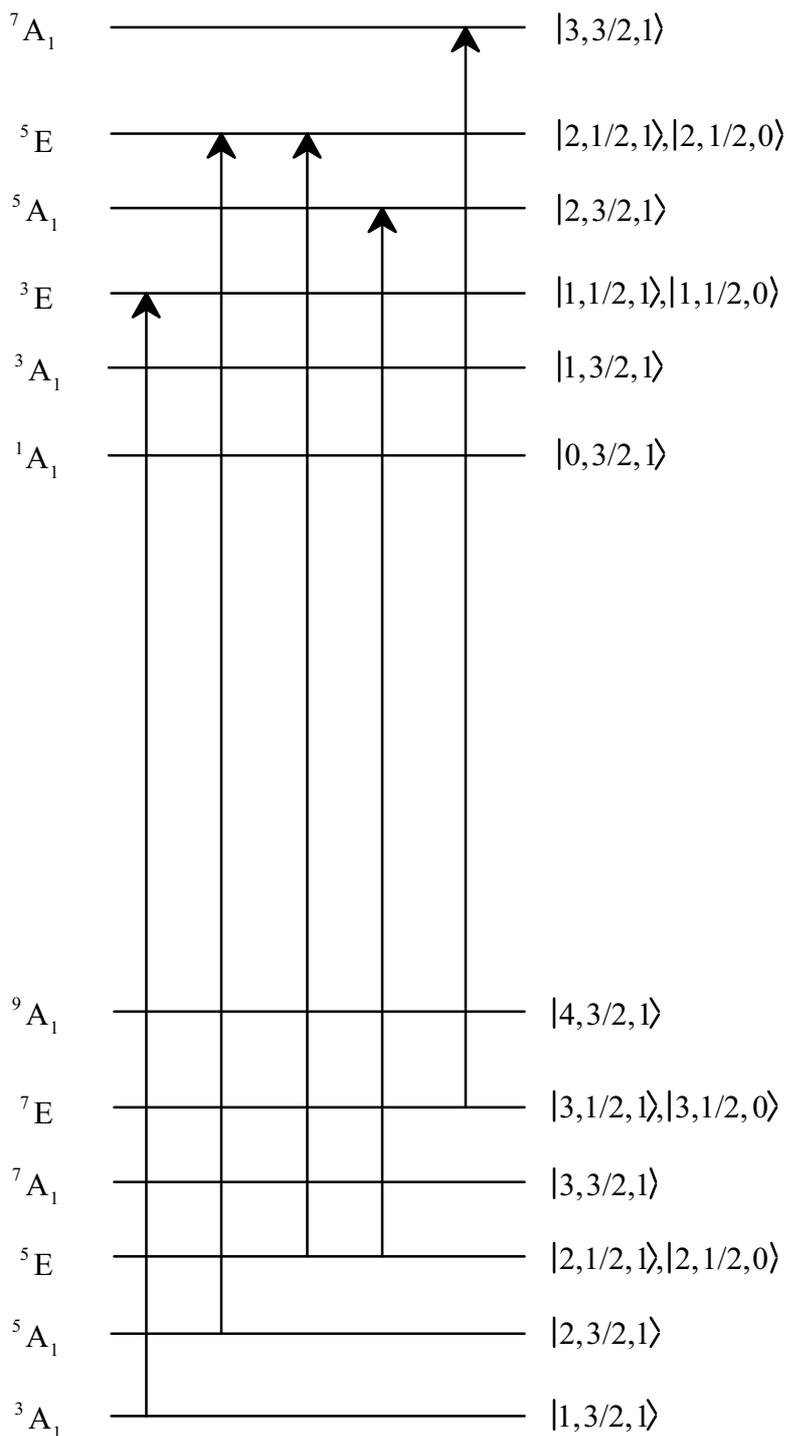


Figure III-4: Sous-transitions permises entre l'état 6A_1 et l'état 4A_1 de l'ion Mn^{2+} , ainsi que les labels de symétrie des niveaux d'énergies.

Nous connaissons maintenant l'ensemble des sous-transitions permises. Pour déterminer la variation de l'intensité en fonction de la température, nous devons calculer les intensités intrinsèques de ces sous-transitions.

III.C.3.b. Intensités intrinsèques

Nous pouvons décrire l'interaction avec la lumière incidente à l'aide du mécanisme développé par Tanabe pour une paire (voir 1^{ère} partie). L'hamiltonien s'écrit alors:

$$H_{\text{int}} = \sum_{ij} \left(\vec{\pi}_{\text{Mn}_i\text{Cu}_j} \cdot \vec{E} \right) \left(\vec{s}_{\text{Mn}_i} \cdot \vec{s}_{\text{Cu}_j} \right) \quad \text{Eq III-2}$$

i correspond à la $i^{\text{ème}}$ orbitale magnétique "d" de l'ion Mn^{2+} , j à l'orbitale magnétique du $j^{\text{ème}}$ ion Cu^{2+} . Les significations des autres termes ont été introduites dans la première partie. Les états électroniques mis en jeu dans les transitions sont orbitalement non dégénérés et les coefficients $\vec{\pi}_{\text{Mn}_i\text{Cu}_j}$ sont considérés comme des vecteurs.

La symétrie et le schéma de couplage permettent de simplifier le problème. En effet, chaque paire MnCu_i a la symétrie C_{2v} (voir Figure I-1). La partie correspondant à une paire dans l'hamiltonien H_{int} doit être totalement symétrique par rapport aux éléments de symétrie du groupe C_{2v} . $\vec{\pi}_{\text{Mn}_i\text{Cu}_j}$ et \vec{E} doivent se transformer dans les mêmes représentations irréductibles du groupe C_{2v} . Les composantes du vecteur \vec{E} ont la même symétrie que x, y, z . On applique les éléments de symétrie du groupe C_{2v} et on obtient par exemple (voir Figure III-5):

$$\begin{aligned} \pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_3}^z &= -\pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_3}^z = 0 \\ \pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_3}^y &= -\pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_3}^y = 0 \\ \pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_3}^x &= \pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_3}^x \vec{x} \end{aligned} \quad \text{Eq III-3}$$

On applique ces mêmes considérations aux deux autres segments. On obtient finalement les relations suivantes, compte tenu de la symétrie D_3 et du système d'axe choisi sur la Figure III-5:

$$\begin{aligned} \vec{\pi}_{\text{Mn}_1\text{Cu}_3} &= \pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_3} \vec{x} \\ \vec{\pi}_{\text{Mn}_1\text{Cu}_2} &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_2} \vec{y} - \frac{1}{2} \pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_2} \vec{x} \\ \vec{\pi}_{\text{Mn}_1\text{Cu}_1} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_1} \vec{y} - \frac{1}{2} \pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_1} \vec{x} \end{aligned} \quad \text{Eq III-4}$$

Ainsi que:

$$\pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_1} = \pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_2} = \pi_{\text{Mn}_1\text{Cu}_3} \quad \text{Eq III-5}$$

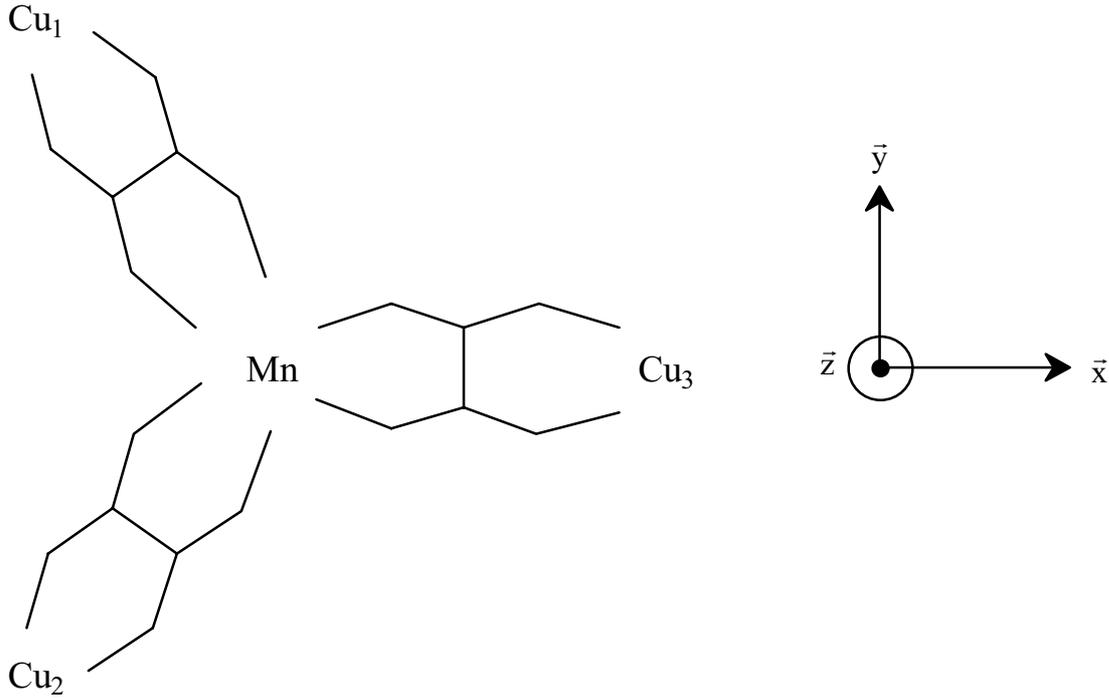


Figure III-5: Schéma simplifié de la molécule $MnCu_3$ et définition des axes de référence.

Nous avons considéré des transitions dipolaires électriques; le moment de transition associé s'écrit:

$$\vec{P} = \sum_{ij} \vec{\pi}_{Mn_i Cu_j} (\vec{s}_{Mn_i} \cdot \vec{s}_{Cu_j}) \quad \text{Eq III-6}$$

L'équation Eq III-4 montre que toutes les sous-transitions sont polarisées dans le plan de la molécule (x, y). \vec{P} n'agit que sur les nombres quantiques de spin. Les états propres à considérer s'écrivent $|S, S_{Cu}, S_{12}, S_{Mn}\rangle$ pour l'état fondamental, $|S^*, S_{Cu}^*, S_{12}^*, S_{Mn}^*\rangle$ pour l'état excité 4A_1 de l'ion Mn^{2+} . Les éléments de matrice du moment de transition vont permettre de calculer les intensités de chaque sous-transition:

$$\langle S, S_{Cu}, S_{12}, S_{Mn} | \vec{P} | S^*, S_{Cu}^*, S_{12}^*, S_{Mn}^* \rangle = \langle S, S_{Cu}, S_{12}, S_{Mn} | \sum_{ij} \vec{\pi}_{Mn_i Cu_j} (\vec{s}_{Mn_i} \cdot \vec{s}_{Cu_j}) | S^*, S_{Cu}^*, S_{12}^*, S_{Mn}^* \rangle$$

$$\text{Eq III-7}$$

La théorie des tenseurs irréductibles permet de calculer l'équation Eq III-7; on obtient:

$$\langle S, S_{Cu}, S_{12}, S_{Mn} | \vec{P} | S^*, S_{Cu}^*, S_{12}^*, S_{Mn}^* \rangle = \sum_{ij} \vec{\pi}_{Mn_i Cu_j} (-1)^{S+S_{Cu}+S_{Mn}} \delta_{S, S^*} \delta_{M_S, M_S^*} \begin{Bmatrix} S_{Mn}^* & S_{Cu}^* & S \\ S_{Cu} & S_{Mn} & 1 \end{Bmatrix} \langle S_{Mn} \| \vec{s}_{Mn_i} \| S_{Mn}^* \rangle \langle S_{Cu}, S_{12} \| \vec{s}_{Cu_j} \| S_{Cu}^*, S_{12}^* \rangle \quad \text{Eq III-8}$$

Les éléments entre parenthèses sont les coefficients “6j”. Les éléments entre bracket correspondent aux éléments de matrices réduits. Nous retrouvons la règle de sélection sur le spin total $\Delta S = 0$. Les règles de sélection sur les coefficients “6j” (appelées règles du triangle)²⁰ donnent $\Delta S_{Mn} = 0, \pm 1$, ainsi que $\Delta S_{Cu} = 0, \pm 1$. Ces résultats démontrent que la transition locale interdite de spin $\Delta S_{Mn} = -1$ est permise par le mécanisme d’échange. On retrouve les conclusions précédemment déduites par la théorie des groupes.

Compte tenu du schéma de couplage et de la symétrie de la molécule, la sommation sur les indices “j” de l’équation Eq III-8 doit être calculée séparément pour chaque ion Cu^{2+} . On obtient:

$$j = 3: \langle S_{Cu}, S_{12} \| \vec{s}_{Cu_3} \| S_{Cu}^*, S_{12}^* \rangle = \delta_{S_{12}, S_{12}^*} (-1)^{S_{12} + S_{Cu} + \frac{3}{2}} \sqrt{\frac{3}{2} (2S_{Cu} + 1)(2S_{Cu}^* + 1)} \begin{Bmatrix} S_{Cu} & 1 & S_{Cu}^* \\ 1/2 & S_{12} & 1/2 \end{Bmatrix}$$

Eq III-9

$$j = 2: \langle S_{Cu}, S_{12} \| \vec{s}_{Cu_2} \| S_{Cu}^*, S_{12}^* \rangle = (-1)^{S_{Cu} + \frac{3}{2}} \sqrt{\frac{3}{2} (2S_{Cu} + 1)(2S_{Cu}^* + 1)(2S_{12} + 1)(2S_{12}^* + 1)} \begin{Bmatrix} S_{12} & 1 & S_{12}^* \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_{Cu} & 1 & S_{Cu}^* \\ S_{12}^* & 1/2 & S_{12} \end{Bmatrix}$$

Eq III-10

$$j = 1: \langle S_{Cu}, S_{12} \| \vec{s}_{Cu_1} \| S_{Cu}^*, S_{12}^* \rangle = (-1)^{S_{12} + S_{12} + S_{Cu} - S_{Cu}^*} \langle S_{Cu}, S_{12} \| \vec{s}_{Cu_2} \| S_{Cu}^*, S_{12}^* \rangle$$

Eq III-11

Les équations Eq III-8, Eq III-9, Eq III-10, Eq III-11 nous permettent d’écrire:

²⁰ M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Student Edition, p. 39, Academic Press: London 1978.

$$\begin{aligned}
& P(S, S_{Cu}, S_{12}, S_{Mn}; S^*, S_{Cu}^*, S_{12}^*, S_{Mn}^*) = \\
& (-1)^{S+S_{Cu}+S_{Mn}+\frac{3}{2}} \delta_{S, S^*} \sqrt{\frac{3}{2}} (2S_{Cu} + 1)(2S_{Cu}^* + 1) \left\{ \begin{matrix} S_{Mn}^* & S_{Cu}^* & S \\ S_{Cu} & S_{Mn} & 1 \end{matrix} \right\} \times A \times \\
& \left[\begin{aligned} & (-1)^{S_{12}+S_{Cu}} \delta_{S_{12}, S_{12}^*} \left\{ \begin{matrix} S_{Cu} & 1 & S_{Cu}^* \\ 1/2 & S_{12} & 1/2 \end{matrix} \right\} \bar{x} + \\ & (-1)^{S_{Cu}^*} \sqrt{(2S_{12} + 1)(2S_{12}^* + 1)} \left\{ \begin{matrix} S_{Cu} & 1 & S_{Cu}^* \\ S_{12}^* & 1/2 & S_{12} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_{12} & 1 & S_{12}^* \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} \times \\ & \left[-\frac{1}{2} (1 + (-1)^{S_{12}+S_{12}^*}) \bar{x} + \frac{\sqrt{3}}{2} (-1 + (-1)^{S_{12}+S_{12}^*}) \bar{y} \right] \end{aligned} \right]
\end{aligned}$$

Eq III-12

avec:

$$A = \sum_{i=1}^5 \pi_{Mn_i, Cu_3} \langle S_{Mn} \parallel \bar{s}_{Mn_i} \parallel S_{Mn}^* \rangle \quad \text{Eq III-13}$$

Dans l'équation Eq III-13 sont concentrées toutes les informations relatives à la partie orbitale de la fonction d'onde de l'état excité 4A_1 , ce qui n'est pas implicitement écrit.²¹

D'après l'équation Eq III-12, nous retrouvons l'ensemble des règles de sélection établies par la théorie des groupes.²² Chaque sous-transition $|S, S_{Cu}, S_{12}, S_{Mn}\rangle \rightarrow |S^*, S_{Cu}^*, S_{12}^*, S_{Mn}^*\rangle$ a une intensité relative s'écrivant en fonction de l'intensité de $|1, 3/2, 1\rangle \rightarrow |1, 1/2, 1\rangle, |1, 1/2, 0\rangle$ (voir Figure III-4), qui est la seule active à T=0 K. On a alors:

$$I(S, S_{Cu}) = \frac{\sum_{S_{12}^*} P^2 \left(S, S_{Cu}, S_{12}, \frac{5}{2}; S^*, S_{Cu}^*, S_{12}^*, \frac{3}{2} \right)}{\sum_{S_{12}^*} P^2 \left(1, \frac{3}{2}, 1, \frac{5}{2}; 1, \frac{1}{2}, S_{12}^*, \frac{3}{2} \right)} \quad \text{Eq III-14}$$

Le Tableau III.2 donne les valeurs de $I(S, S_{Cu})$ et des carrés des moments de transition de l'équation Eq III-12.

²¹ J. Ferguson, H.J. Guggenheim, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 692, 21, **1966**.

²² Les coefficients "6j" sont calculés analytiquement en utilisant une page *web*, dans laquelle on peut également calculer les coefficients de Clebsch-Gordan, "3j" et "9j":

http://csep2.phy.ornl.gov/theory_group/people/spaul/cleb.html

sous-transitions	$P^2\left(S, S_{Cu}, S_{12}, \frac{5}{2}; S^*, S_{Cu}^*, S_{12}^*, \frac{3}{2}\right)$	$I(S, S_{Cu})$
$ 1, 3/2, 1\rangle \rightarrow 1, 3/2, 1\rangle$	0	1
$ 1, 3/2, 1\rangle \rightarrow 1, 1/2, 1\rangle$	0,5	
$ 1, 3/2, 1\rangle \rightarrow 1, 1/2, 0\rangle$	0,5	
$ 2, 3/2, 1\rangle \rightarrow 2, 3/2, 1\rangle$	0	0,467
$ 2, 3/2, 1\rangle \rightarrow 2, 1/2, 1\rangle$	0,233	
$ 2, 3/2, 1\rangle \rightarrow 2, 1/2, 0\rangle$	0,233	
$ 2, 1/2, 1\rangle \rightarrow 2, 3/2, 1\rangle$	0,067	1,2
$ 2, 1/2, 1\rangle \rightarrow 2, 1/2, 1\rangle$	0,267	
$ 2, 1/2, 1\rangle \rightarrow 2, 1/2, 0\rangle$	0,267	
$ 2, 1/2, 0\rangle \rightarrow 2, 3/2, 1\rangle$	0,067	
$ 2, 1/2, 0\rangle \rightarrow 2, 1/2, 1\rangle$	0,267	
$ 2, 1/2, 0\rangle \rightarrow 2, 1/2, 0\rangle$	0,267	
$ 3, 3/2, 1\rangle \rightarrow 3, 3/2, 1\rangle$	0	0
$ 3, 1/2, 1\rangle \rightarrow 3, 3/2, 1\rangle$	0,333	0,333
$ 3, 1/2, 0\rangle \rightarrow 3, 3/2, 1\rangle$	0,333	0,333

Tableau III.2: Intensités relatives des sous-transitions et carrés des moments de transitions.

La variation de l'intensité en fonction de la température s'écrit à partir de la répartition thermique des niveaux d'énergie de l'état fondamental ($S_{Mn} = 5/2$):

$$I_{\text{relat}}(T) = \frac{\sum_{S, S_{Cu}} (2S+1) I(S, S_{Cu}) \exp\left(-\frac{E(S, S_{Cu})}{kT}\right)}{\sum_{S, S_{Cu}} (2S+1) \exp\left(-\frac{E(S, S_{Cu})}{kT}\right)} \quad \text{Eq III-15}$$

On pose $I_{\text{relat}}(0) = 1$. Le meilleur accord théorie-expérience est obtenu avec $J = -33,8 \text{ cm}^{-1}$. Ce résultat est à comparer avec la valeur de $-27,5 \text{ cm}^{-1}$ déduite des mesures magnétiques. Les données expérimentales et théoriques sont comparées sur la Figure III-6.

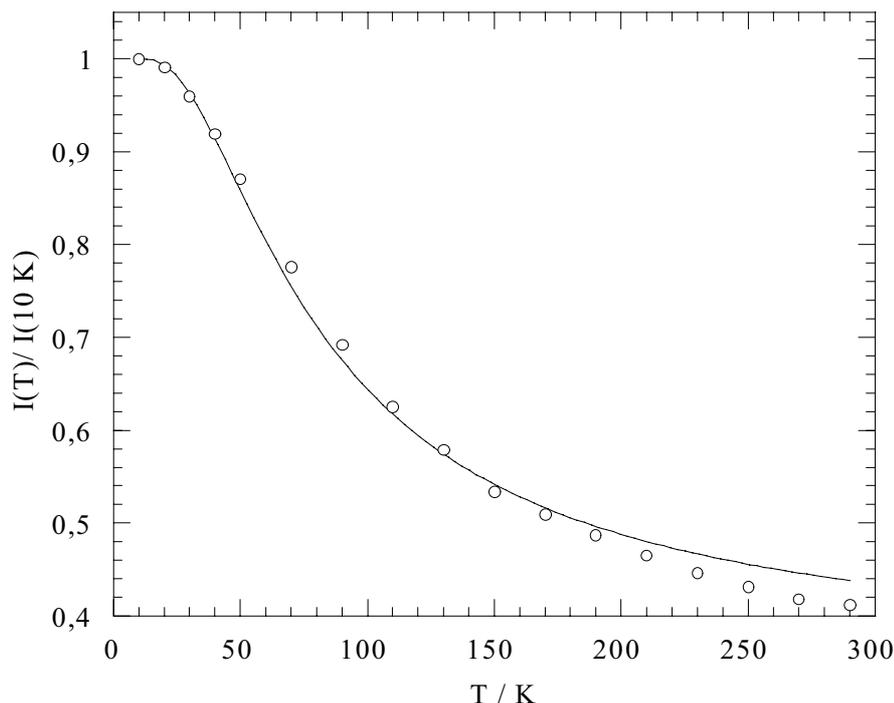


Figure III-6: Variation de l'intensité de la bande ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$ pour le composé $MnCu_3$; (cercles) courbe expérimentale, (trait plein) courbe théorique.

La variation d'intensité en fonction de la température ne dépend pas du spectre d'énergie de l'état excité. Par contre, elle dépend des fonctions d'onde de l'état excité par le facteur A (Eq III-13).

L'interprétation de la variation de l'intensité en fonction de la température est basée sur une hypothèse: la bande d'absorption observée correspond à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$. L'expression théorique donnant $I(S, S_{Cu})$ aura la même forme si l'on prend en compte la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, l'état 4E n'a pas de composante du moment orbital au premier ordre et l'hamiltonien H_{int} (Eq III-2) ainsi que les règles liées aux propriétés de symétrie des coefficients $\bar{\pi}_{Mn, Cu_j}$ seront identiques (Eq III-3, III-4, III-5). Seul le facteur A (Eq III-13) sera modifié de telle façon que les variations en température des deux transitions seront identiques.

III.C.3.c. Estimation de J^*

Une analyse minutieuse de la dérivée première des spectres met en évidence un déplacement du pic central en fonction de la température (voir Figure III-3). En effet, à $T = 10$ K le maximum de la bande est à 24127 cm^{-1} , il est à 24080 cm^{-1} à $T = 300$ K. Nous cherchons à connaître l'origine de ce déplacement.

Nous calculons les énergies des différentes sous-transitions. Le Tableau III.3 donne les énergies et les intensités relatives des sous-transitions mises en évidence sur la Figure III-4. Un décalage en énergie approprié a été effectué afin d'obtenir $E(1,1/2)-E(1,3/2) = 0 \text{ cm}^{-1}$.

sous-transitions	$E(S, S_{Cu}; S^*, S_{Cu}^*)$	$I(S, S_{Cu})$
$ 1,3/2\rangle \rightarrow 1,1/2\rangle$	0	1
$ 2,3/2\rangle \rightarrow 2,1/2\rangle$	$2J - 2J^*$	0,467
$ 2,1/2\rangle \rightarrow 2,3/2\rangle$	$\frac{7J}{2} - \frac{J^*}{2}$	0,134
$ 2,1/2\rangle \rightarrow 2,1/2\rangle$	$\frac{7J}{2} - 2J^*$	1,068
$ 3,1/2\rangle \rightarrow 3,3/2\rangle$	$\frac{13J}{2} - \frac{7J^*}{2}$	0,666

Tableau III.3: Energies et intensités relatives des sous-transitions pour le composé $MnCu_3$.

La position des sous-transitions dépend des deux paramètres d'interaction d'échange J et J^* . Certaines hypothèses doivent être introduites pour simplifier le problème. On suppose que les sous-transitions peuvent être reproduites par des gaussiennes ayant même largeur à mi-hauteur. On suppose également que la largeur de bande ne varie pas dans la gamme de température étudiée.

A partir du Tableau III.3 et de la répartition de Boltzmann dans l'état fondamental, on construit un spectre théorique pour la transition locale ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ de l'ion Mn^{2+} . Les caractéristiques principales de la transition sont contenues dans la fonction $s(J, J^*, T, \vartheta, \omega)$ définie comme:

$$s(J, J^*, T, \vartheta, \omega) = \frac{\sum_{S, S_{Cu}} (2S+1) g(\vartheta, \omega; E(S, S_{Cu}; S^*, S_{Cu}^*)) I(S, S_{Cu}) \exp\left(-\frac{E(S, S_{Cu})}{kT}\right)}{\sum_{S, S_{Cu}} (2S+1) \exp\left(-\frac{E(S, S_{Cu})}{kT}\right)} \quad \text{Eq III-16}$$

avec:

$$g(\vartheta, \omega; E(S, S_{Cu}; S^*, S_{Cu}^*)) = \exp \left(- \left(\frac{2\sqrt{\text{Ln } 2} (\vartheta - E(S, S_{Cu}; S^*, S_{Cu}^*))}{\omega} \right)^2 \right) \quad \text{Eq III-17}$$

ν est l'énergie du photon incident, ω la largeur à mi-hauteur. La position du maximum de la bande est déterminée en annulant la dérivée première de la fonction s par rapport à ν . La fonction s est très complexe, et il n'existe pas de solution analytique simple.

Dans ce modèle la position de la bande est déterminée numériquement en fixant J, J^*, T et ω . On choisit $\omega = 350 \text{ cm}^{-1}$ (largeur à mi-hauteur de la bande à 10 K) et $J = -33,8 \text{ cm}^{-1}$. On effectue la même opération à différentes températures. On représente ainsi la position du maximum en fonction de la température. Expérimentalement, la position de la bande est obtenue en annulant la dérivée première du spectre d'absorption. Le meilleur accord entre théorie et expérience est obtenu pour $J^* = -45 \text{ cm}^{-1}$ entre 10 K et 170 K. D'autres simulations ont été effectuées en modifiant la valeur de J^* . Sur la Figure III-7 les résultats correspondant à $J^* = -45, 0, +45 \text{ cm}^{-1}$ sont comparés avec les données expérimentales.

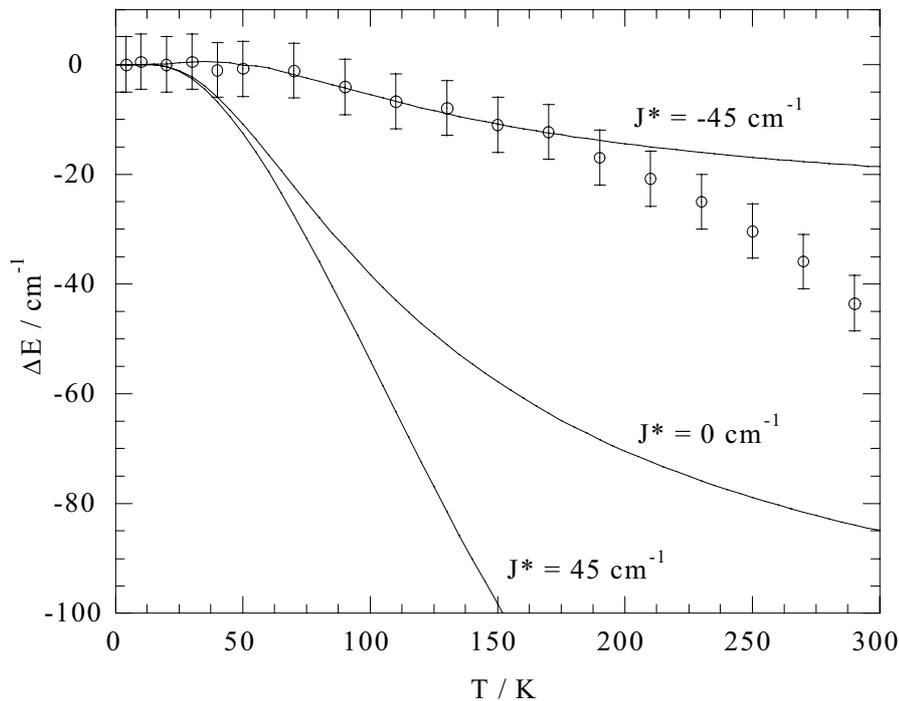


Figure III-7: Variation de la position de la bande ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g(G)$ pour le composé $MnCu_3$. (points) courbe expérimentale, (traits pleins) courbes théoriques pour différentes valeurs de J^* . Les barres d'erreurs sur les points expérimentaux sont également représentées.

L'incertitude sur la valeur de J^* est difficile à estimer. La valeur donnée $J^* = -45 \text{ cm}^{-1}$ ne doit pas être considérée comme absolue mais plus comme une estimation. La preuve en est l'inadéquation entre les valeurs expérimentales et théoriques au dessus de 170 K. Ceci est à relier au même phénomène observé (bien que beaucoup moins important) sur la variation de l'intensité en fonction de la température (voir Figure III-6). L'accord entre la loi théorique (Eq III-15) et les données expérimentales est moins bon au dessus de 170 K. Une petite modification de la ligne de base peut être à l'origine de cette déviation, aussi bien pour l'intensité que pour la position de la bande.

Le modèle théorique que nous avons développé ne tient pas compte de la dissymétrie de la bande aux basses énergies. Cette dissymétrie devient de plus en plus prononcée quand on augmente la température; particulièrement au dessus de 170 K. Il nous semble que cette asymétrie va influencer la position du maximum de la bande et la détermination de l'intensité absorbée. Ceci pourrait également être à l'origine de l'inadéquation entre les données expérimentales et le modèle théorique.

IV. Conclusion

La molécule $MnCu_3$ est un bon support pour travailler sur la spectroscopie d'absorption UV-Visible de systèmes couplés. Elle permet d'observer les bandes interdites de spin de l'ion Mn^{2+} .

L'ensemble des données expérimentales a été interprété à l'aide du mécanisme de Tanabe. A notre connaissance, jusqu'à présent ce mécanisme n'a été appliqué que sur des molécules de topologie linéaire. Il permet de rendre compte des effets de l'interaction d'échange dans $MnCu_3$. On les décompose en trois parties:

- Les bandes interdites de spin sont exaltées par le mécanisme d'échange. Les règles de sélection sur le spin $\Delta S = 0$ s'appliquent sur le spin total de la molécule. L'intensité des bandes interdites de spin correspondant à un "spin-flip" ont des coefficients d'absorption molaire similaires à celles permises de spin de l'ion Cu^{2+} , ce qui démontre l'efficacité du mécanisme. Les rapports d'intensité entre la bande du cuivre et celles du manganèse sont comparables à ceux obtenus sur la paire $MnCu(oxpn)$.⁷

- On écrit une loi théorique donnant la variation de l'intensité en fonction de la température. On déduit la constante d'échange $J = -33,8 \text{ cm}^{-1}$ en comparant l'expression théorique aux données expérimentales ($-27,5 \text{ cm}^{-1}$ par les mesures magnétiques).

- Ce mécanisme permet également d'avoir accès à des informations sur l'interaction d'échange dans l'état excité ($J^* = -45 \text{ cm}^{-1}$) $^4A_1, ^4E$ de l'ion manganèse. Les interactions sont

antiferromagnétiques dans l'état fondamental et dans l'état excité. Cela semble raisonnable sachant que J et J^* sont gouvernés par un fort terme antiferromagnétique qui implique un recouvrement entre deux orbitales magnétiques qui sont dirigées l'une vers l'autre.²³ Ce résultat est en accord avec ceux de Mathonière et al.²⁴ sur un trinuélaire $Mn^{2+}Cu^{2+}Mn^{2+}$; le ligand pontant a sensiblement la même structure, l'ion Mn^{2+} et l'ion Cu^{2+} interagissent à travers un pont oxamate. Les auteurs déterminent $J^* = -45 \text{ cm}^{-1}$. Sur d'autres composés, Ferguson et al.²⁵ ainsi que Ferré et al.²⁶ ont déterminé une interaction antiferromagnétique dans l'état fondamental et ferromagnétique dans l'état excité.

Cette étude fait apparaître aux basses températures une bande supplémentaire (24460 cm^{-1}) que nous n'avions pas observé sur les composés $Mn^{2+}Cu^{2+}$ étudiés auparavant. L'origine de cette bande est incertaine. Elle semble être due à une transition électronique assistée par une vibration de la molécule et reflète la symétrie D_3 de la molécule. Des études complémentaires sur des composés présentant la même topologie autour de l'ion manganèse sont nécessaires pour confirmer (ou infirmer) cette hypothèse.

La complémentarité entre magnétisme et optique a été démontrée sur des molécules magnétiques présentant divers degrés de complexité: une paire $MnCu$,⁷ une molécule linéaire Mn_2Cu ¹⁶ et une molécule tétranucléaire $MnCu_3$. L'étude d'un système trinuélaire $MnCu_2$ nous semblait être pertinente afin de comparer les diverses topologies.

²³ V. Baron, B. Gillon, O. Plantevin, A. Cousson, C. Mathonière, O. Kahn, A. Grand, L. Öhrström, B. Delley, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 11822, 118, **1996**.

²⁴ C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 2103, 33, **1994**.

²⁵ J. Ferguson, H.J. Guggenheim, E.R. Krausz, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, p. 1866, 4, **1971**.

²⁶ J. Ferré, M. Régis, *Solid State Commun.*, p. 225, 26, **1978**.

Chapitre 2:

des Composés

Trinucléaires MnCu₂

La “brique” $Cu(oxpn)$ a déjà été utilisée pour construire deux types de molécules: une molécule binucléaire $MnCu(oxpn)$ et une molécule tétranucléaire $Mn[Cu(oxpn)]_3$. Il était raisonnable de tenter de synthétiser une molécule trinucléaire $Mn[Cu(oxpn)]_2$. Les tentatives se sont avérées être des échecs et il a fallu changer son fusil d'épaule pour obtenir une telle molécule trinucléaire.

En 1997, Costes et al.²⁷ ont publié un article dans lequel ils décrivaient les propriétés magnétiques d'une série de composés de formule générale $Mn[CuL]_2(nx)$. L correspond à la forme déprotonée de l'acide *N*-(4-Methyl-6-oxo-3-azahept-4-enyl)oxamic, n est le nombre de molécules *x* avec $x=H_2O$, DMSO, py (DMSO=diméthylsulfoxyde et py=pyridine). Le cuivre et le manganèse sont au degré d'oxydation 2. Nos études se sont focalisées sur deux de ces molécules: $Mn[CuL]_2(H_2O)_5$ et $Mn[CuL]_2(DMSO)_2$. Ces composés ne contiennent pas de cycles aromatiques. Les auteurs donnent la position des bandes interdites de spin du manganèse à température ambiante, exaltées par un mécanisme d'échange.

Les composés ont été synthétisés par Jean-Pierre Costes du Laboratoire de Chimie de Coordination (CNRS: UPR 8241) à Toulouse. Le lecteur souhaitant en savoir plus sur le protocole de synthèse du ligand L et des composés étudiés dans ce chapitre pourra se référer à la littérature.²⁷

I. Caractérisation et structure

I.A. $Mn[CuL]_2(DMSO)_2$

La technique de cristallisation par la méthode des gels a permis d'obtenir des cristaux pour une détermination structurale. La structure est constituée d'entités neutres $Mn[CuL]_2(DMSO)_2$. Nous noterons ce composé $MnCu_2,DMSO$ par la suite. Sur la Figure I-1 est représentée une vue de la molécule $MnCu_2,DMSO$.

²⁷ J.-P. Costes, J.-P. Laurent, J. Maria Moreno Sanchez, J. Suarez Varela, M. Ahlgren, M. Sundberg, *Inorg. Chem.*, p. 4641, 36, 1997.

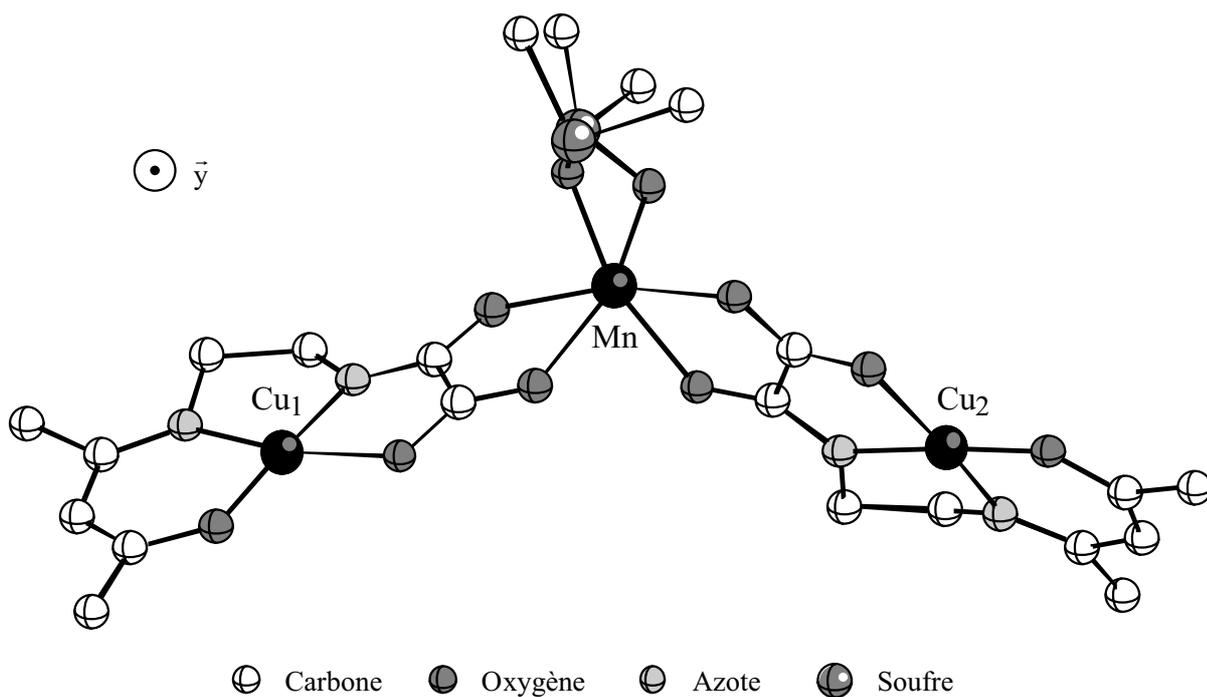


Figure I-1: Vue selon l'axe y de la structure de la molécule $MnCu_2,DMSO$.

L'ion Mn^{2+} est complexé par deux “briques” $[CuL]^-$. Deux molécules de DMSO en conformation *cis* complètent la sphère de coordination du manganèse. Il est entouré par six atomes d'oxygène, quatre provenant des ponts oxamate du ligand L et deux des molécules de DMSO. En première approximation, la symétrie locale autour du manganèse est octaédrique. Chaque cuivre est entouré par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène du ligand L. Contrairement à la brique $[Cu(oxpn)]^{2-}$, le cuivre est dans un environnement non centrosymétrique. En première approximation la symétrie locale du cuivre est C_{2v} .

La coordinence *cis* des molécules de DMSO confère à la molécule une géométrie “coudée” (voir Figure I-1). Il est intéressant de noter que les groupements éthylène sont situés du même côté de la molécule. Ainsi, il n'y a pas d'éléments de symétrie reliant les deux blocs $[CuL]^-$. Si les deux blocs étaient de part et d'autre, la symétrie idéalisée de la molécule serait C_2 , l'axe 2 passant par l'ion Mn^{2+} et perpendiculaire à l'axe Cu_1-Cu_2 . L'angle $Cu_1-Mn-Cu_2$ est proche de 120° . Du point de vue topologique, la molécule $MnCu_2,DMSO$ se rapproche de la molécule $MnCu_3$ dans laquelle on aurait remplacé un bras $[Cu(oxpn)]^{2-}$ par deux molécules de DMSO.

I.B. $Mn[CuL]_2(H_2O)_5$

Nous noterons ce composé $MnCu_2,H_2O$ par la suite. Costes et al.²⁷ n'ont pas réussi à obtenir de monocristaux de $MnCu_2,H_2O$. La formule proposée est obtenue à partir des résultats de l'analyse chimique. La spectroscopie infrarouge permet d'affirmer que $[CuL]^-$ complexe le manganèse par les deux atomes d'oxygène du groupement oxamate.

L'observation de l'exaltation des bandes interdites de spin vient confirmer cette hypothèse.^{28,29,30} Le manganèse complète vraisemblablement sa sphère de coordination par deux molécules d'eau. Le composé $MnCu_2, H_2O$ est totalement insoluble dans les solvants inertes non coordinants. Par contre il se solubilise dans le DMSO pour donner le composé $MnCu_2, DMSO$.

I.C. Comment entreprendre les études spectroscopiques?

Notre souhait est de pouvoir comparer les résultats obtenus avec les deux composés trinucéaires. La technique basée sur les films d'acétate de cellulose n'est pas applicable dans le cas présent. Pour fabriquer un film le composé doit être soluble: $MnCu_2, DMSO$ est soluble dans le DMSO mais $MnCu_2, H_2O$ n'est soluble dans aucun solvant excepté dans le DMSO mais il se transforme alors en $MnCu_2, DMSO$.

Nous avons développé une technique afin de pouvoir effectuer les mesures en phase solide. Les deux composés, sous forme de poudre, sont compressés à l'aide d'une pastilleuse ($\approx 1^h30$ sous 2 t de pression). Les pastilles ainsi obtenues sont collées sur une plaque de verre avec de la cyanolite. L'étape suivante consiste à polir les pastilles jusqu'à ce qu'elles soient suffisamment transparentes pour mesurer la densité optique.

La première démarche est de vérifier que les caractéristiques des pastilles sont les mêmes que celles des composés sous forme de poudre.

II. Propriétés magnétiques

L'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $MnCu_2, DMSO$ en pastille est représentée sur la Figure II-1. Les courbes expérimentales étant pratiquement identiques entre les deux composés, nous avons choisi de présenter uniquement celle de $MnCu_2, DMSO$. Les données expérimentales ont été corrigées du diamagnétisme intrinsèque du composé à l'aide des tables de Pascal: $MnCu_2, DMSO$: $\chi_{dia} \rightarrow -397 \times 10^{-6}$ uem mol⁻¹, $MnCu_2, H_2O$: $\chi_{dia} \rightarrow -262 \times 10^{-6}$ uem mol⁻¹.

²⁸ K. Nakatani, O. Kahn, C. Mathonière, Y. Pei, C. Zakine, J.-P. Renard, *New J. Chem.*, p. 861, 14, **1990**.

²⁹ K. Nakatani, P. Bergerat, E. Codjovi, C. Mathonière, Y. Pei, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 3977, 21, **1991**.

³⁰ C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 2103, 33, **1994**.

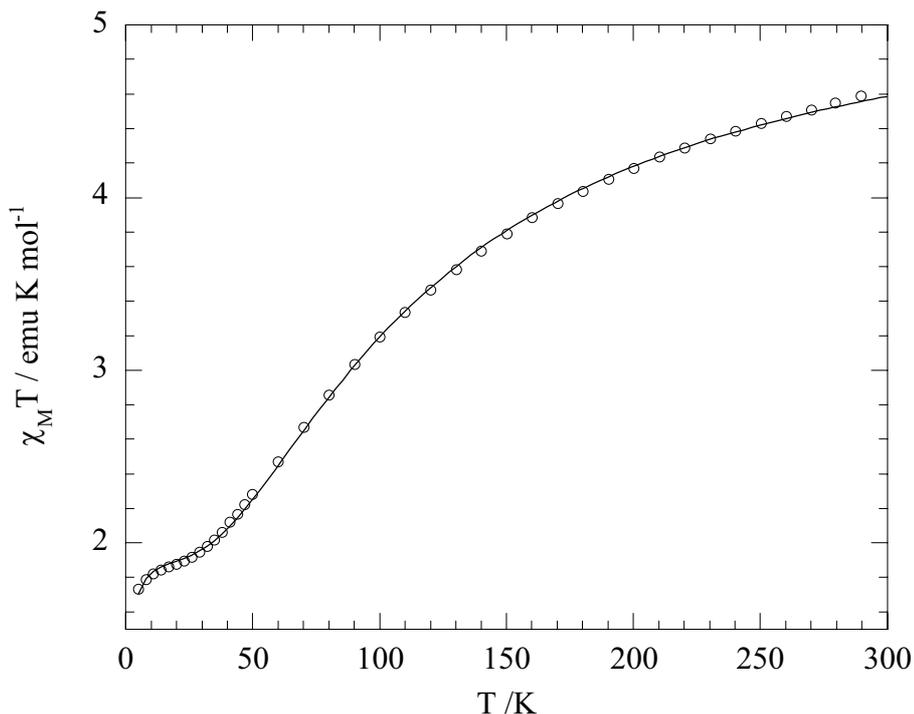


Figure II-1: Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour $MnCu_2, DMSO$; (trait plein) courbe théorique, (cercles) points expérimentaux.

L'hamiltonien d'échange adapté au système trinuéaire s'écrit:

$$H = -J \vec{S}_{Mn} \cdot \vec{S}_{Cu} \quad \text{Eq II-1}$$

avec:

$$\vec{S}_{Cu} = \vec{S}_{Cu_1} + \vec{S}_{Cu_2} \quad \text{Eq II-2}$$

Les significations des termes des équations ci-dessus sont identiques à celles introduites dans le chapitre précédent sur la molécule tétranuéaire $MnCu_3$, $S_{Cu_1} = S_{Cu_2} = 1/2$ et $S_{Mn} = 5/2$. Nous avons négligé les interactions entre les ions cuivre et les facteurs d'anisotropie.

Les états propres sont $|S, S_{Cu}\rangle$ et les niveaux d'énergie $E(S, S_{Cu})$ sont définis par:

$$E(S, S_{Cu}) = -\frac{J}{2} (S(S+1) - S_{Cu}(S_{Cu}+1) - S_{Mn}(S_{Mn}+1)) \quad \text{Eq II-3}$$

Le Tableau II-1 donne les niveaux d'énergie ainsi que les états propres correspondants de la molécule. Le pont oxamate est connu pour induire des interactions antiferromagnétiques

entre le manganèse et le cuivre.³⁰ Un décalage en énergie a été effectué afin que l'énergie du niveau le plus bas soit égale à zéro.

S_{Cu}	S	$E(S, S_{Cu})$
0	$\frac{5}{2}$	$\frac{-7J}{2}$
1	$\frac{3}{2}$	0
1	$\frac{5}{2}$	$\frac{-5J}{2}$
1	$\frac{7}{2}$	-6J

Tableau II-1: Niveaux d'énergie et états de spin dans un système $MnCu_2$.

La formule de Van Vleck adaptée au système trinuéaire s'écrit:

$$\chi_M T = \frac{N\beta^2}{4k} \frac{T}{T-\theta} \frac{10g_{3/2,1}^2 + 35g_{5/2,1}^2 \exp\left(\frac{5J}{2kT}\right) + 35g_{5/2,0}^2 \exp\left(\frac{7J}{2kT}\right) + 84g_{7/2,1}^2 \exp\left(\frac{6J}{kT}\right)}{2 + 3\exp\left(\frac{5J}{2kT}\right) + 3\exp\left(\frac{7J}{2kT}\right) + 4\exp\left(\frac{6J}{kT}\right)}$$

Eq II-4

Les facteurs Zeeman $g_{S,S_{Cu}}$ sont calculés avec la même formule que pour $MnCu_3$ (Eq II-6 chap. I). La deuxième fraction dans l'équation Eq II-4 correspond à des interactions intermoléculaires, dont on tient compte en utilisant le modèle du champ moléculaire. θ mesure la force de ces interactions. Cela permet d'expliquer la décroissance du produit $\chi_M T$ aux basses températures.

Les résultats des ajustements entre théorie et expérience figurent dans le Tableau II-2:

$MnCu_2$	J	θ	g_{Mn}	g_{Cu}	R
$MnCu_2, DMSO$	-38	-0,75	2,06	2,09	1.10^{-4}
$MnCu_2, H_2O$	-34	-1	2,05	2,06	2.10^{-5}

Tableau II-2: Résultats des ajustements par la méthode des moindres carrés.

L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec ceux de Costes et al..²⁷ Nous déterminons néanmoins une valeur de J légèrement supérieure pour $MnCu_2, DMSO$. Les distorsions induites par la pression pourraient être à l'origine de cette petite modification.

III. Spectroscopie d'absorption

III.A. Composé $MnCu_2, DMSO$

III.A.1. Résultats expérimentaux

Les spectres d'absorption du composé $MnCu_2, DMSO$ en pastille à 20 K et 290 K sont représentés sur la Figure III-1:

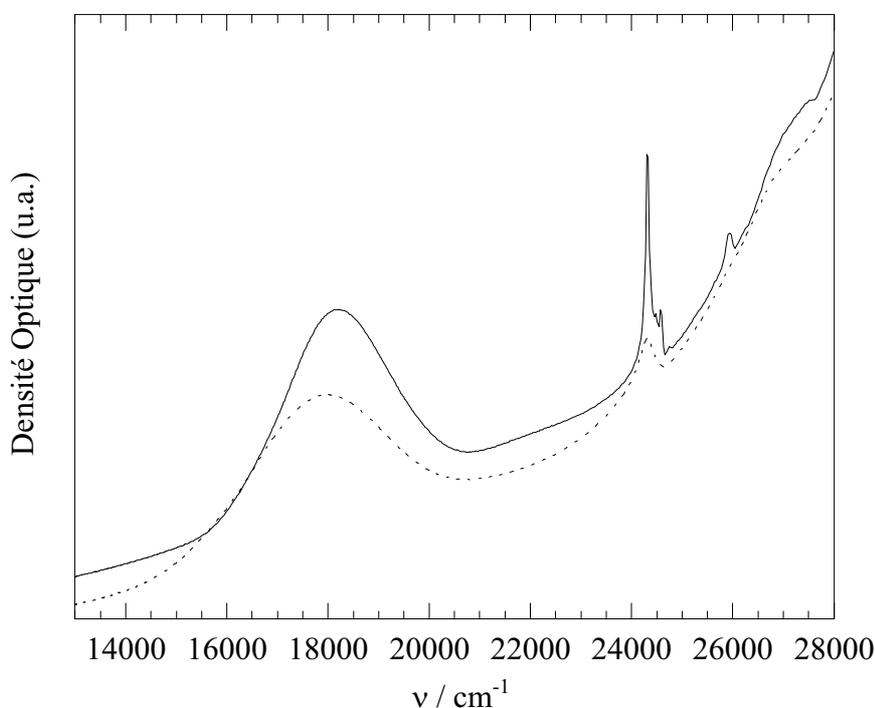


Figure III-1: Spectres sur pastille du composé $MnCu_2, DMSO$ à 290 K (traits pointillés) et 20 K (traits pleins).

Nous distinguons deux régions (comme dans $MnCu_3$). La première région ($\nu < 22000 \text{ cm}^{-1}$) est constituée d'une large bande à température ambiante, centrée à 17950 cm^{-1} . Elle est attribuée aux transitions électroniques "d-d" du cuivre. La deuxième région ($\nu > 22000 \text{ cm}^{-1}$) correspond aux transitions électroniques "d-d" interdites de spin du manganèse, en accord avec les résultats sur la molécule tétranucléaire.

La position du maximum de la bande du cuivre évolue peu en fonction de la température. Par contre la bande s'élargit et voit son coefficient maximum d'absorption

diminuer au fur et à mesure que la température augmente. Ce comportement est classique. Il est dû à la population thermique de sous-niveaux d'énergie des états électroniques considérés (vibrations des liaisons, vibrations du réseau,...).³¹

Par rapport à $MnCu_3$, le maximum est décalé vers les basses énergies (19230 cm^{-1} dans $MnCu_3$). Dans $MnCu_2, \text{DMSO}$, le chromophore autour du cuivre est N_2O_2 alors que dans $MnCu_3$ il est constitué de quatre atomes d'azote. Le champ de ligand créé par un atome d'oxygène est plus faible que celui créé par un atome d'azote. Ainsi les orbitales "3d" sont-elles moins perturbées dans un environnement oxygéné que dans un environnement azoté. L'énergie nécessaire pour promouvoir un électron des orbitales profondes vers l'orbitale la plus haute sera plus faible dans $MnCu_2, \text{DMSO}$ que dans $MnCu_3$ (voir Figure III-2).

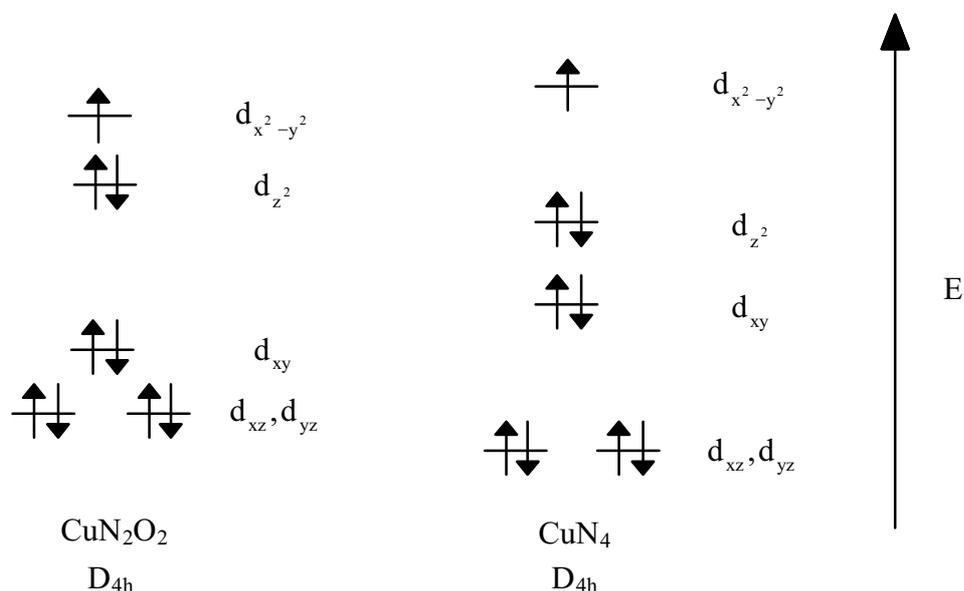


Figure III-2: Diagrammes orbitales de l'ion Cu^{2+} dans deux chromophores.

Bien que la symétrie de l'environnement autour du cuivre soit abaissée par rapport à la "brique" $[Cu(\text{oxpn})]^{2-}$, nous continuons à considérer une symétrie D_{4h} .

Le massif centré à 24400 cm^{-1} correspond à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ du manganèse. Cette transition évolue fortement en fonction de la température. C'est sur cette transition que nous focaliserons par la suite. La Figure III-3 représente les spectres d'absorption de $MnCu_2, \text{DMSO}$ dans la région ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ à différentes températures.

³¹ P. Day, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, p. 290, 19, 1980.

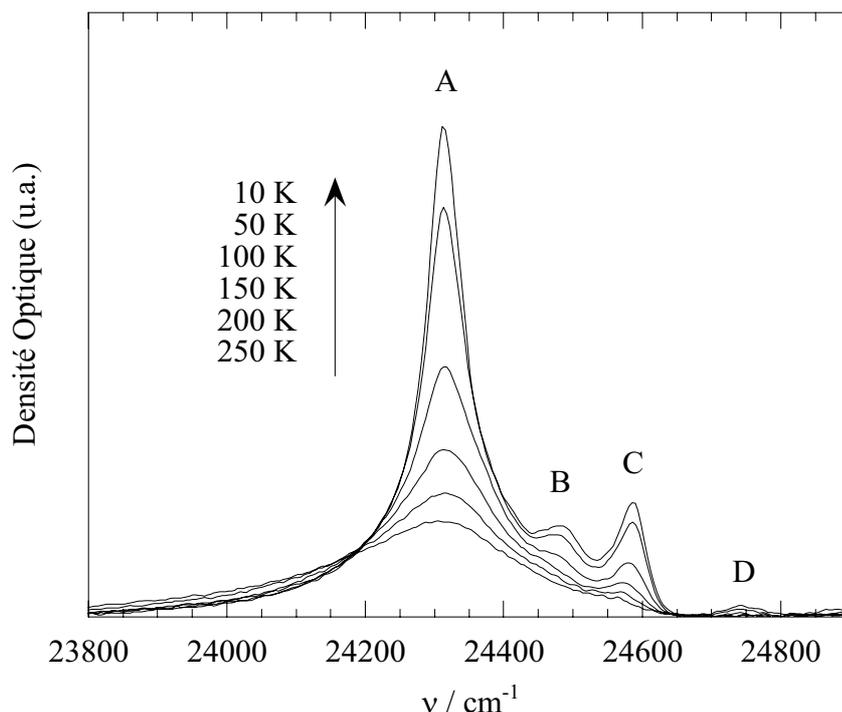


Figure III-3: Spectres d'absorption du composé $MnCu_2$,DMSO en pastille pour différentes températures. Nous avons retranché une ligne de base linéaire sur les spectres.

Le massif est composé de quatre bandes fines que nous noterons A, B, C et D: $A = 24310 \text{ cm}^{-1}$, $B = 24480 \text{ cm}^{-1}$, $C = 24585 \text{ cm}^{-1}$ et $D = 24745 \text{ cm}^{-1}$. Les quatre bandes présentent les mêmes caractéristiques thermiques: l'intensité absorbée est maximum à basse température.

Avant de poursuivre, nous souhaitons exclure de la discussion la bande B. Deux expériences, où les composés sont issus de deux synthèses différentes ne donnent pas les mêmes rapports d'intensité entre B et les autres bandes. En raison du protocole de synthèse, nous pensons que B est due à des impuretés du composé $MnCu_2 \cdot H_2O$. On a $D - A = 433 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est très proche de la vibration $Mn-O(DMSO)$.³² Nous concluons que $D = A + \nu_{Mn-O}$, il s'agit donc d'une transition électronique assistée vibroniquement.

A partir des considérations présentées dans le chapitre précédent, nous attribuons la bande la plus intense A à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$. Nous idéalisons la symétrie autour du manganèse en C_2 . La bande C est attribuée à ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$.³³ La bande A est environ dix fois plus

³² K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4nd Ed., John Wiley: New York 1986.

³³ P. Day, L. Dubicki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, p. 363, 69, 1973.

intense que C. Par la suite nous considérerons que toute l'intensité provient de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$. Nous adoptons la même démarche que précédemment pour reproduire la variation de l'intensité en fonction de la température.

III.A.2. Interprétations théoriques

III.A.2.a. Symétrie des états de spin

Couplons les deux spins $1/2$ des ions Cu^{2+} dans la symétrie idéale C_2 de la molécule. Nous obtenons les deux états 1B et 3A . Le couplage avec l'état ${}^6A(C_2)$ du manganèse donne les symétries de l'état fondamental du composé trinucéaire: 4A , 6A , 6B et 8A . De la même façon nous obtenons les symétries des états excités: 2A , 4A , 4B et 6A .

III.A.2.b. Niveaux d'énergie et règles de sélection

Dans l'état excité 4A_1 du manganèse, nous écrivons l'hamiltonien d'échange:

$$H_{\text{exc}} = -J^* \vec{S}_{\text{Mn}}^* \cdot \vec{S}_{\text{Cu}} \quad \text{Eq III-1}$$

avec $S_{\text{Mn}}^* = 3/2$. \vec{S}_{Cu} conserve la même signification que dans l'équation Eq II-2. Les niveaux d'énergie et les états de spin sont donnés dans le Tableau III-1. Nous avons décalé l'échelle d'énergie afin que l'énergie correspondant au spin S^* le plus faible soit égal à zéro. Par la suite nous adopterons toujours cette démarche.

S_{Cu}^*	S^*	$E(S^*, S_{\text{Cu}}^*)$
0	$\frac{3}{2}$	$\frac{-5J^*}{2}$
1	$\frac{1}{2}$	0
1	$\frac{3}{2}$	$\frac{-3J^*}{2}$
1	$\frac{5}{2}$	$-4J^*$

Tableau III-1: Energies des états de spin dans l'état excité.

La Figure III-4 représente les sous-transitions permises en appliquant les règles de sélection ainsi que leurs polarisations.

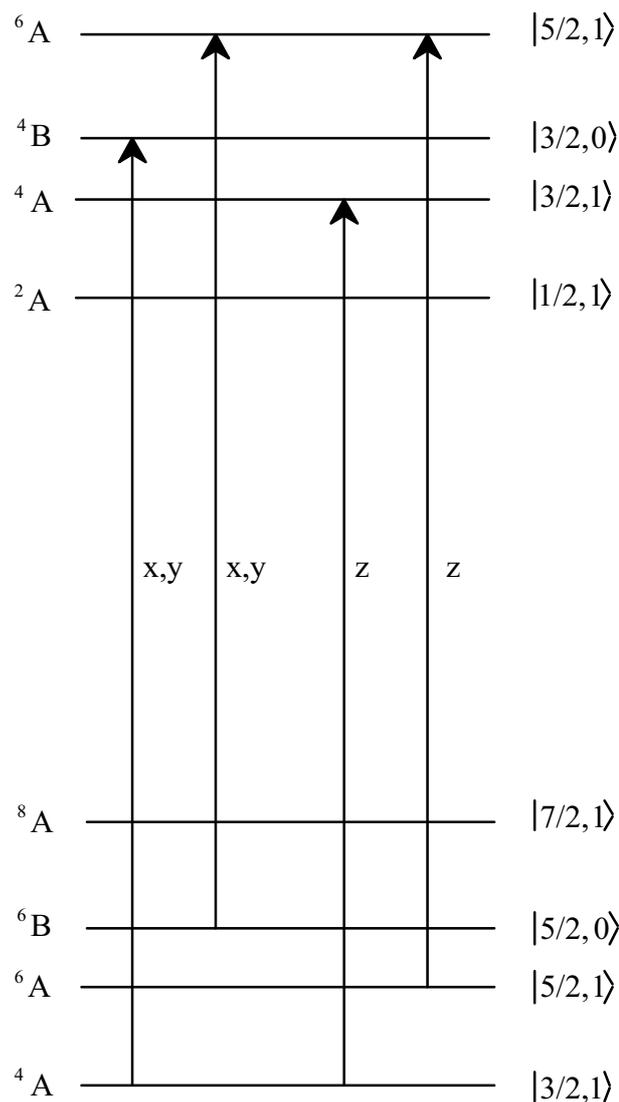


Figure III-4: Sous-transitions permises entre les états 6A_1 et 4A_1 de l'ion Mn^{2+} .

III.A.2.c. Intensités intrinsèques

Nous appliquons le même formalisme que dans le chapitre précédent et décrivons l'interaction entre le faisceau lumineux incident et la molécule en utilisant le mécanisme de Tanabe.

$$H_{\text{int}} = \sum_{ij} \left(\vec{\pi}_{Mn_iCu_j} \cdot \vec{E} \right) \left(\vec{s}_{Mn_i} \cdot \vec{s}_{Cu_j} \right) \quad \text{Eq III-2}$$

La sommation sur j porte sur les deux ions Cu^{2+} . Nous simplifions le problème en adoptant une symétrie C_{2v} pour chaque paire $MnCu$. L'état excité 4A_1 est orbitalement non dégénéré. Les coefficients $\vec{\pi}_{Mn_iCu_j}$ sont des vecteurs. L'invariance de l'hamiltonien H_{int} par

rapport aux éléments de symétrie du groupe C_{2v} , ainsi que le choix des axes de la Figure III-5 permettent d'écrire:

$$\begin{aligned}\bar{\pi}_{Mn,Cu_1} &= \sin(\alpha)\pi_{Mn,Cu_1}\bar{z} - \cos(\alpha)\pi_{Mn,Cu_1}\bar{x} \\ \bar{\pi}_{Mn,Cu_2} &= \sin(\alpha)\pi_{Mn,Cu_2}\bar{z} + \cos(\alpha)\pi_{Mn,Cu_2}\bar{x}\end{aligned}\quad \text{Eq III-3}$$

avec:

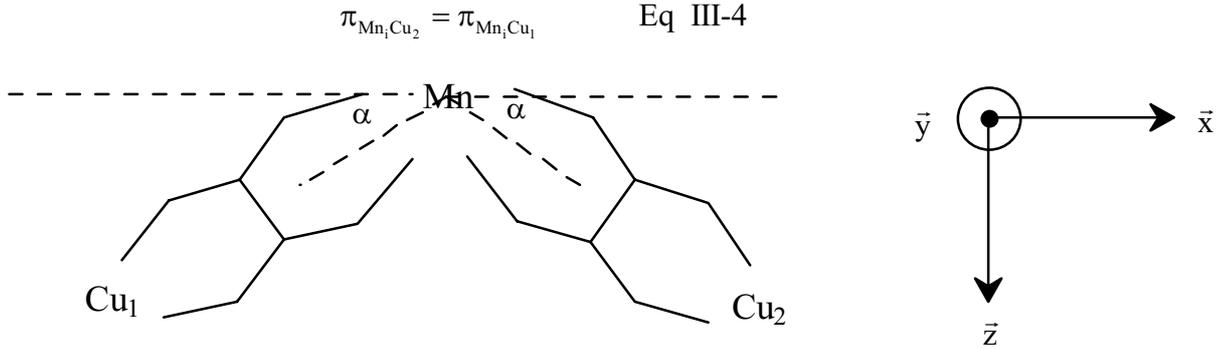


Figure III-5: Schéma simplifié de la molécule $MnCu_2$.

Le moment de transition s'écrit:

$$\vec{P} = \sum_{ij} \bar{\pi}_{Mn,Cu_j} (\vec{s}_{Mn_i} \cdot \vec{s}_{Cu_j}) \quad \text{Eq III-5}$$

\vec{P} agit sur les fonctions $|S, S_{Cu}, S_{Mn}\rangle$ dans l'état fondamental et $|S^*, S_{Cu}^*, S_{Mn}^*\rangle$ dans l'état excité. La théorie des tenseurs nous donne les éléments de matrice de \vec{P} :

$$\begin{aligned}\langle S, S_{Cu}, S_{Mn} | \vec{P} | S^*, S_{Cu}^*, S_{Mn}^* \rangle &= \sum_{ij} \bar{\pi}_{Mn,Cu_j} (-1)^{S+S_{Cu}+S_{Mn}^*} \delta_{S,S^*} \delta_{M_S, M_S^*} \\ &\left\{ \begin{matrix} S_{Mn}^* & S_{Cu}^* & S \\ S_{Cu} & S_{Mn} & 1 \end{matrix} \right\} \langle S_{Mn} || \vec{s}_{Mn_i} || S_{Mn}^* \rangle \langle S_{Cu} || \vec{s}_{Cu_j} || S_{Cu}^* \rangle\end{aligned}\quad \text{Eq III-6}$$

En utilisant les équations Eq III-3 et Eq III-4 on trouve finalement:

$$\begin{aligned}\langle S, S_{Cu}, S_{Mn} | \vec{P} | S^*, S_{Cu}^*, S_{Mn}^* \rangle &= (-1)^{S+S_{Cu}+S_{Mn}^*} \sqrt{\frac{3}{2}} (2S_{Cu}+1)(2S_{Cu}^*+1) \delta_{S,S^*} \delta_{M_S, M_S^*} \\ &\left\{ \begin{matrix} S_{Mn}^* & S_{Cu}^* & S \\ S_{Cu} & S_{Mn} & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_{Cu} & 1 & S_{Cu}^* \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} \times A \times \\ &\left[\left\{ (-1)^{S_{Cu}^*} + (-1)^{S_{Cu}} \right\} \sin(\alpha) \bar{z} + \left\{ (-1)^{S_{Cu}} - (-1)^{S_{Cu}^*} \right\} \cos(\alpha) \bar{x} \right]\end{aligned}\quad \text{Eq III-7}$$

avec:

$$A = \sum_{i=1}^5 \pi_{Mn_i, Cu_i} \langle S_{Mn} \| \bar{S}_{Mn_i} \| S_{Mn}^* \rangle \quad \text{Eq III-8}$$

D'après l'équation Eq III-7, nous retrouvons les règles de sélection $\Delta S = 0$ et $\Delta M_S = 0$ établies dans la 1^{ère} partie. Les règles du triangle sur les coefficients "6j" donnent $\Delta S_{Mn} = 0, \pm 1$ et $\Delta S_{Cu} = 0, \pm 1$. Les sous-transitions $\Delta S_{Cu} = 0$ seront polarisées suivant l'axe \bar{z} , alors que les sous-transitions $\Delta S_{Cu} = \pm 1$ seront polarisées suivant l'axe \bar{x} . Nous retrouvons les résultats précédemment établis par la théorie des groupes. Les $\bar{P}(S, S_{Cu}; S^*, S_{Cu}^*)$ sont donnés ci-dessous. Nous ne précisons plus les valeurs des spins $S_{Mn} = 5/2$ et $S_{Mn}^* = 3/2$:

$$\begin{aligned} \bar{P}(3/2, 1; 3/2, 0) &= \frac{A}{2} \cos(\alpha) \bar{x} \\ \bar{P}(3/2, 1; 3/2, 1) &= -\sqrt{\frac{3}{20}} A \sin(\alpha) \bar{z} \\ \bar{P}(5/2, 0; 5/2, 1) &= -\frac{A}{\sqrt{6}} \cos(\alpha) \bar{x} \\ \bar{P}(5/2, 1; 5/2, 1) &= -\sqrt{\frac{7}{30}} A \sin(\alpha) \bar{z} \end{aligned} \quad \text{Eq III-9}$$

Les molécules sont orientées aléatoirement dans l'échantillon; l'intensité totale $I_{\text{relat}}(T)$ est définie par:

$$I_{\text{relat}}(T) = \frac{\sum_{S, S_{Cu}} (2S+1) P^2(S, S_{Cu}; S^*, S_{Cu}^*) \exp\left(-\frac{E(S, S_{Cu})}{kT}\right)}{\sum_{S, S_{Cu}} (2S+1) \exp\left(-\frac{E(S, S_{Cu})}{kT}\right)} \quad \text{Eq III-10}$$

finalelement:

$$I_{\text{relat}}(T) = \frac{A^2 \cos^2(\alpha) \left(1 + \exp\left(\frac{7J}{2kT}\right)\right) + A^2 \sin^2(\alpha) \left(\frac{3}{5} + \frac{7}{5} \exp\left(\frac{5J}{2kT}\right)\right)}{4 + 6 \exp\left(\frac{5J}{2kT}\right) + 6 \exp\left(\frac{7J}{2kT}\right) + 8 \exp\left(\frac{6J}{kT}\right)} \quad \text{Eq III-11}$$

Nous comparons cette expression théorique aux données expérimentales. Les intensités sont déterminées en calculant l'aire intégrée de tout le massif ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$. L'analyse des données structurales donne $\alpha = 26,5^\circ$. Le meilleur accord entre expérience et théorie est obtenu avec $J = -39 \text{ cm}^{-1}$, en excellent accord avec les résultats des mesures magnétiques ($J = -38 \text{ cm}^{-1}$). Les données expérimentales et théoriques sont comparées sur la Figure III-6.

Dans l'ajustement nous avons considéré le facteur A (voir Eq III-8) comme un facteur d'échelle.

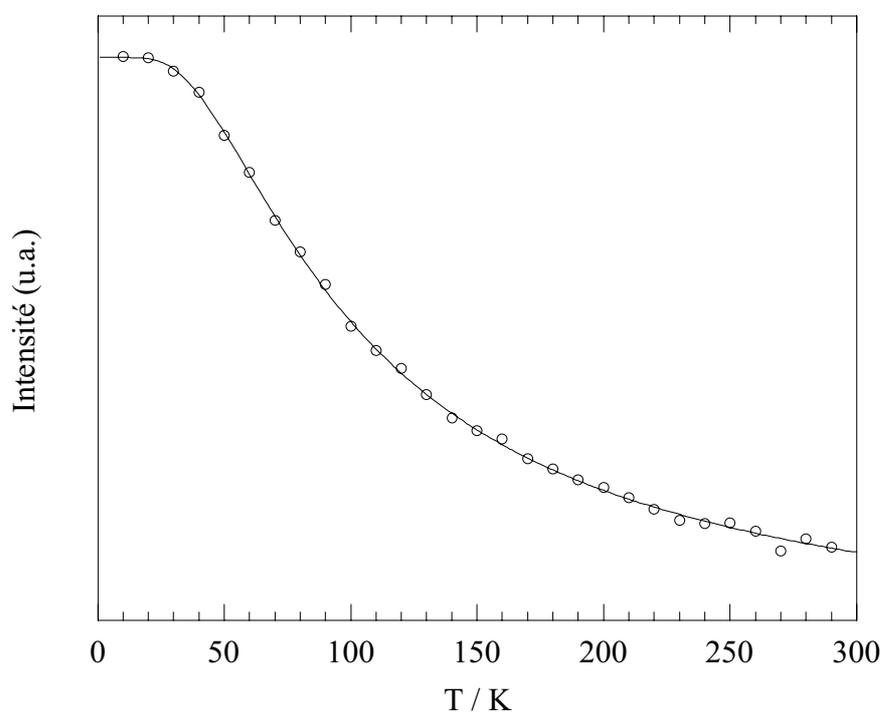


Figure III-6: Variation de l'intensité de la bande ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ en fonction de la température; (cercles) courbe expérimentale, (traits pleins) courbe théorique.

Le traitement théorique précédent est basé sur l'hypothèse de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$. La prise en compte de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ modifiera uniquement le facteur A et n'influencera pas la détermination de la constante J.

III.A.2.d. Estimation de J^* ?

Dans le composé $MnCu_2, DMSO$ nous avons quatre sous-transitions ayant des intensités différentes et des énergies différentes. Les énergies des sous-transitions ainsi que leurs intensités intrinsèques sont données dans le Tableau III-2:

sous-transitions	$(2S+1)P^2(S, S_{Cu}; S^*, S_{Cu}^*)$	$E(S, S_{Cu}; S^*, S_{Cu}^*)$
$ 3/2, 1\rangle \rightarrow 3/2, 0\rangle$	$\frac{3A^2}{4}$	0
$ 3/2, 1\rangle \rightarrow 3/2, 1\rangle$	$\frac{3A^2}{20}$	J^*
$ 5/2, 0\rangle \rightarrow 5/2, 1\rangle$	$\frac{3A^2}{4}$	$-\frac{3J^*}{2} + \frac{7J}{2}$
$ 5/2, 1\rangle \rightarrow 5/2, 1\rangle$	$\frac{7A^2}{20}$	$-\frac{3J^*}{2} + \frac{5J}{2}$

Tableau III-2: Intensités intrinsèques et énergies des sous-transitions dans $MnCu_2$, DMSO.

Afin de simplifier les écritures, nous avons considéré $\alpha = 30^\circ$. La sous-transition $|3/2, 1\rangle \rightarrow |3/2, 0\rangle$ est prise comme référence.

Les sous-transitions $|3/2, 1\rangle \rightarrow |3/2, 0\rangle$ et $|3/2, 1\rangle \rightarrow |3/2, 1\rangle$ sont les seules actives à 0 K. On pourrait être tenté d'attribuer la bande A à $|3/2, 1\rangle \rightarrow |3/2, 0\rangle$ et C à $|3/2, 1\rangle \rightarrow |3/2, 1\rangle$, d'autant plus que le rapport d'intensité entre ces bandes n'est pas très éloigné de la valeur théorique 5:1. On en déduirait $J^* = +270 \text{ cm}^{-1}$. Cette hypothèse est à rejeter car d'une part cette valeur de J^* semble beaucoup trop forte et d'autre part, les deux autres sous-transitions devraient être visibles à 23770 cm^{-1} pour $|5/2, 0\rangle \rightarrow |5/2, 1\rangle$ et 23809 cm^{-1} pour $|5/2, 1\rangle \rightarrow |5/2, 1\rangle$. Nous déduisons de ce raisonnement que toutes ces sous-transitions sont contenues dans la bande A.

Nous utilisons la même méthodologie que dans le chapitre précédent pour tenter d'estimer la valeur de J^* . On construit un spectre théorique à partir de la répartition de Boltzmann et des données du Tableau III-2. Nous supposons que les sous-transitions peuvent être reproduites par des gaussiennes ayant mêmes largeurs à mi-hauteur ω . De plus, on suppose que ω ne varie pas en fonction de la température. La fonction $s(J, J^*, T, \nu, \omega)$ correspondant à un spectre théorique a la même forme que dans la molécule tétranucléaire, excepté que les niveaux d'énergie et les intensités doivent être adaptés au système trinucéaire.

La position du maximum de la bande A n'évolue pratiquement pas avec la température. Sur la base de la largeur de la bande à 10 K, nous avons considéré $\omega = 100 \text{ cm}^{-1}$. La simulation du déplacement de la bande en fonction de la température ne nous permet pas d'estimer la valeur de J^* . Avec $J = -39 \text{ cm}^{-1}$, le maximum devrait se déplacer de -20 cm^{-1}

entre 0 et 300 K si $J^* = -45 \text{ cm}^{-1}$, de -25 cm^{-1} si $J^* = 0 \text{ cm}^{-1}$. La situation pour laquelle $J^* = +45 \text{ cm}^{-1}$ est “catastrophique” puisque les spectres théoriques font état de deux maxima à température ambiante séparés par 190 cm^{-1} donc observables et d'un seul maximum à basse température.

En conclusion, nous dirons que dans ce composé il n'est pas possible d'estimer la valeur de J^* . Les valeurs de J^* qui apparaissent les moins probables sont celles proches de 45 cm^{-1} puisque la théorie prévoit deux maxima. Néanmoins, les hypothèses effectuées pour simuler les spectres sont contraignantes (gaussiennes, ω indépendante de la température) et aucune des valeurs de J^* situées entre -45 cm^{-1} et $+45 \text{ cm}^{-1}$ ne doit être rejetée.

III.B. Composé $MnCu_2 \cdot H_2O$

Les spectres d'absorption du composé $MnCu_2 \cdot H_2O$ en pastille à 20 et 290 K sont représentés sur la Figure III-7.

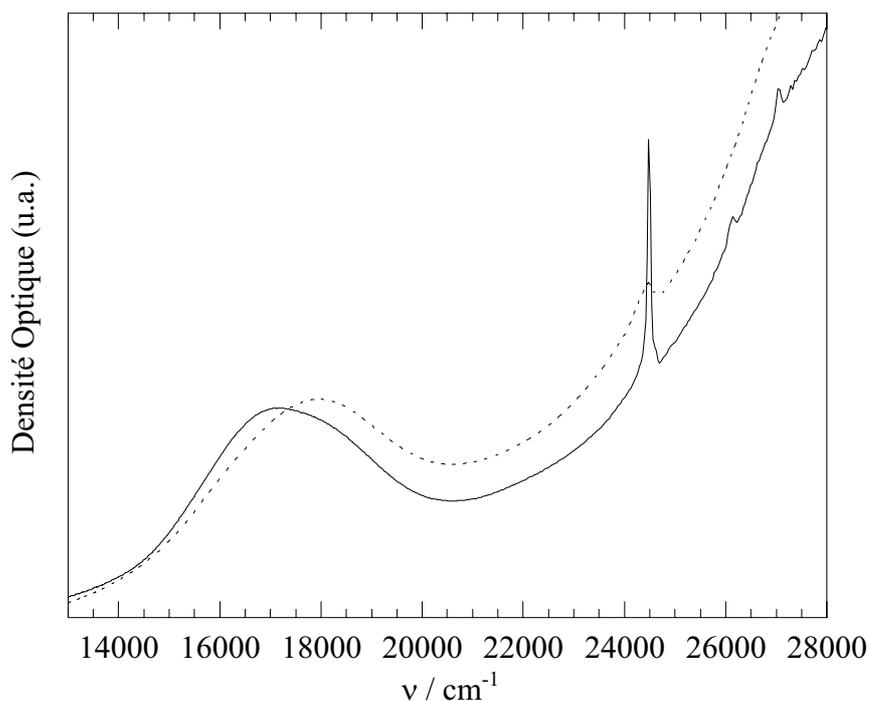


Figure III-7: Spectres sur pastille du composé $MnCu_2 \cdot H_2O$ à 290 K (traits pointillés) et 20 K (traits pleins).

Les spectres sont similaires à ceux du composé $MnCu_2 \cdot DMSO$. La bande associée au cuivre est centrée à 17250 cm^{-1} à 20 K et 17850 cm^{-1} à 290 K. Comparé au composé $MnCu_2 \cdot DMSO$, le maximum est décalé vers les basses énergies. Les analyses chimiques donnent cinq molécules d'eau par unité $Mn(CuL)_2$. La coordination d'une molécule d'eau en

position apicale sur le cuivre modifie le diagramme orbitalaire. Les orbitales “d” pointant hors du plan N_2O_2 seront déstabilisées par rapport aux orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ (voir Figure III-8).

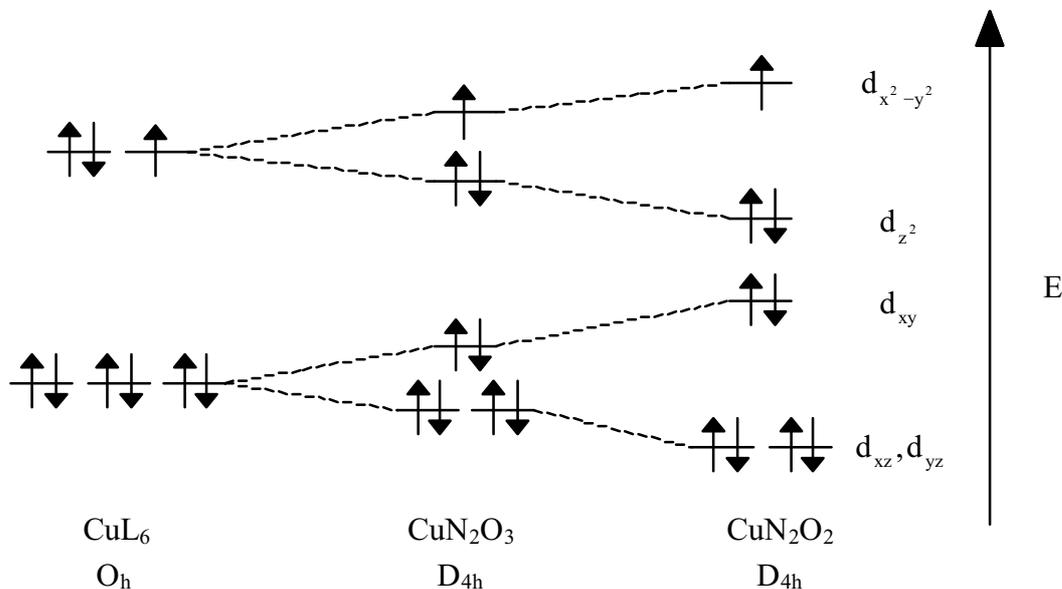


Figure III-8: Diagramme orbitalaire de l'ion Cu^{2+} dans deux chromophores.

L'environnement autour de l'ion Cu^{2+} est pyramidal à base carrée, à “mi-chemin” entre l'octaèdre et le plan carré. La promotion d'un électron d'une orbitale profonde vers l'orbitale simplement occupée s'effectue à une énergie plus faible dans un environnement pyramidal à base carrée N_2O_3 que dans un environnement plan carré N_2O_2 .

La différence entre le spectre à basse température et à température ambiante dans la région de la transition associée à l'ion Cu^{2+} provient de notre appareillage et n'est pas une caractéristique intrinsèque du composé. Nous utilisons un cryostat à flux dynamique; un flux d'hélium circule en permanence autour de l'échantillon. Dans ces conditions, les molécules d'eau en position apicale sur les ions cuivre sont “arrachées” à la structure et nous retrouvons un chromophore CuN_2O_2 . La déshydratation partielle débute à $T > 270$ K. Le premier spectre enregistré est celui à 20 K et le composé n'a pas eu le temps de se déshydrater durant la descente en température. Ce n'est pas le cas pour le spectre à température ambiante (enregistrement lent) et nous obtenons le spectre d'absorption du chromophore CuN_2O_2 .

Il est clair que la molécule d'eau est faiblement liée à l'ion Cu^{2+} dans ces composés. Les processus de déshydratation et d'hydratation sont utilisés dans d'autres systèmes pour modifier les propriétés magnétiques.^{29,34,35}

La Figure III-9 représente les spectres d'absorption de $MnCu_2 \cdot H_2O$ dans la région des transitions ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ de l'ion Mn^{2+} .

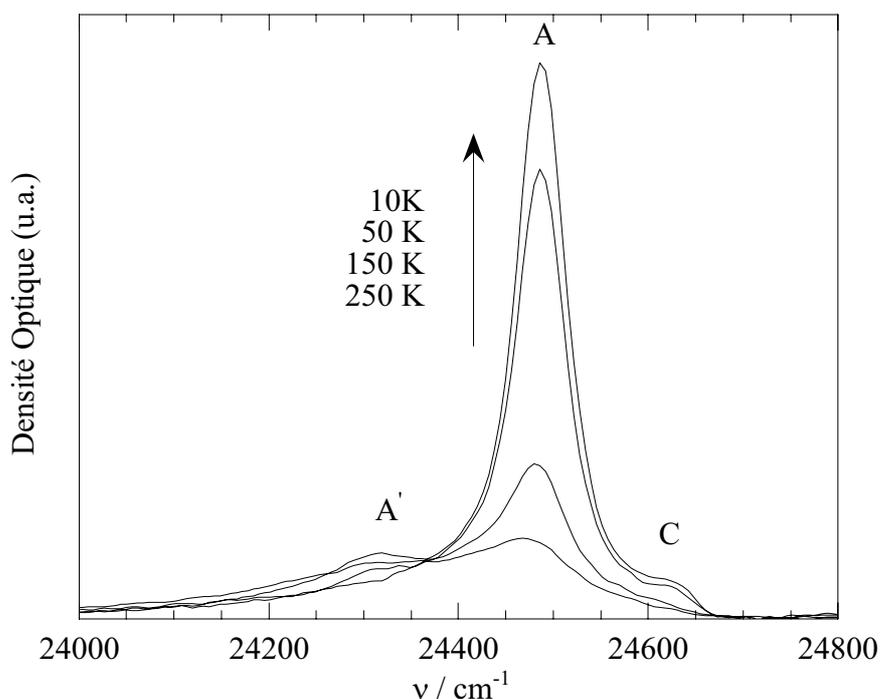


Figure III-9: Spectres d'absorption du composé $MnCu_2 \cdot H_2O$ en pastille pour différentes températures. La ligne de base a été soustraite.

Le spectre est constitué de trois bandes que nous noterons A, A' et C; $A' = 24319 \text{ cm}^{-1}$, $A = 24486 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 24624 \text{ cm}^{-1}$. Contrairement à $MnCu_2 \cdot DMSO$, les caractéristiques thermiques des bandes sont différentes. A et C sont des bandes froides tandis que A' est une bande chaude. La position de A confirme que la bande B dans le composé $MnCu_2 \cdot DMSO$ est due à un résidu du composé $MnCu_2 \cdot H_2O$.

Nous attribuons la bande C à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ et la bande A à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$. Le déplacement de la bande A vers les hautes énergies s'explique par le

³⁴ S. Turner, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 6428, 118, **1996**.

³⁵ J. Larionova, S.A. Chavan, J.V. Yakmi, A.G. Frøystein, J. Sletten, C. Sourisseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 6374, 36, **1997**.

changement de la sphère de coordination autour du manganèse. Deux molécules de DMSO sont remplacées par deux molécules d'eau. La transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ est peu affectée par ce changement. La théorie du champ de ligand prévoit que la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ doit apparaître à la même énergie quelque soit le composé car c'est une transition purement "spin-flip". L'écart au modèle théorique peut s'expliquer par le caractère covalent des liaisons métal-ligand et/ou le couplage spin-orbite. Par contre ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ n'est pas purement "spin-flip". Il y a une petite contribution d'un transfert d'électron³⁶ et en théorie ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ devrait être plus sensible aux variations de l'environnement que ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$. L'écart d'énergie entre les deux transitions est plus faible que dans $MnCu_2, DMSO$, cela peut se comprendre si on suppose que l'environnement est moins distordu dans $MnCu_2, H_2O$, puisque dans un environnement octaédrique les deux transitions sont dégénérées.

III.B.1. Détermination de J

L'interprétation de la variation thermique de l'intensité absorbée pose le problème de la géométrie de la molécule. Du point de vue chimique, les molécules d'eau coordonnées à l'ion Mn^{2+} peuvent adopter deux conformations: *cis* ou *trans*. La conformation *cis* correspond à la géométrie coudée ($\alpha = 30^\circ$) du composé $MnCu_2, DMSO$. En position *trans*, la molécule est linéaire ($\alpha = 0^\circ$) (voir Figure III-10).

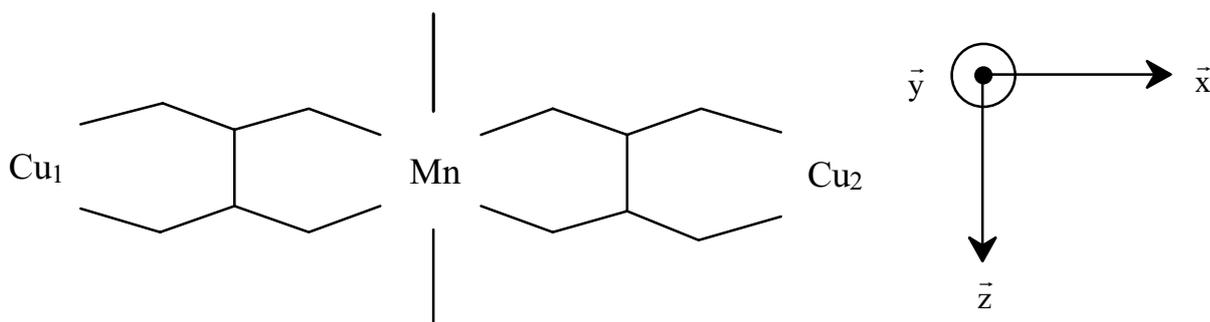


Figure III-10: Schéma simplifié de la molécule linéaire $MnCu_2$.

Or $I(T)$ dépend de α (voir Eq III-11). En prenant $\alpha = 0$, les deux sous-transitions $|3/2,1\rangle \rightarrow |3/2,1\rangle$ et $|5/2,1\rangle \rightarrow |5/2,1\rangle$ sont inactives. Ces résultats peuvent également être déduits de la théorie des groupes en considérant la symétrie D_{2h} de la molécule. Enfin $|3/2,1\rangle \rightarrow |3/2,0\rangle$ et $|5/2,0\rangle \rightarrow |5/2,1\rangle$ sont polarisées parallèlement à l'axe $Cu_1-Mn-Cu_2$.

La différence de géométrie n'introduit pas de différence en ce qui concerne la limite haute température de $I(T)$ tant que les mesures sont effectuées sur des molécules orientées aléatoirement. Dans la limite $T = 0$ K, l'intensité absorbée par la molécule linéaire est plus

³⁶ J. Ferguson, H.J. Guggenheim, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 692, 21, 1966.

grande que par la molécule coudée. Autrement dit, la variation de $I(T)$ est plus prononcée pour la molécule linéaire que pour la molécule coudée.

Partant du principe que les deux géométries sont possibles, nous avons comparé les données expérimentales avec les expressions théoriques pour les deux géométries. L'accord entre expérience et théorie est excellent dans les deux cas, par contre les valeurs des constantes de couplage J diffèrent: $J = -27,4 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 2,5 \times 10^{-3}$) pour le système coudé et $J = -32,6 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 1,6 \times 10^{-3}$) pour le système linéaire. Les données expérimentales et théoriques sont comparées sur la Figure III-11 pour le système linéaire.

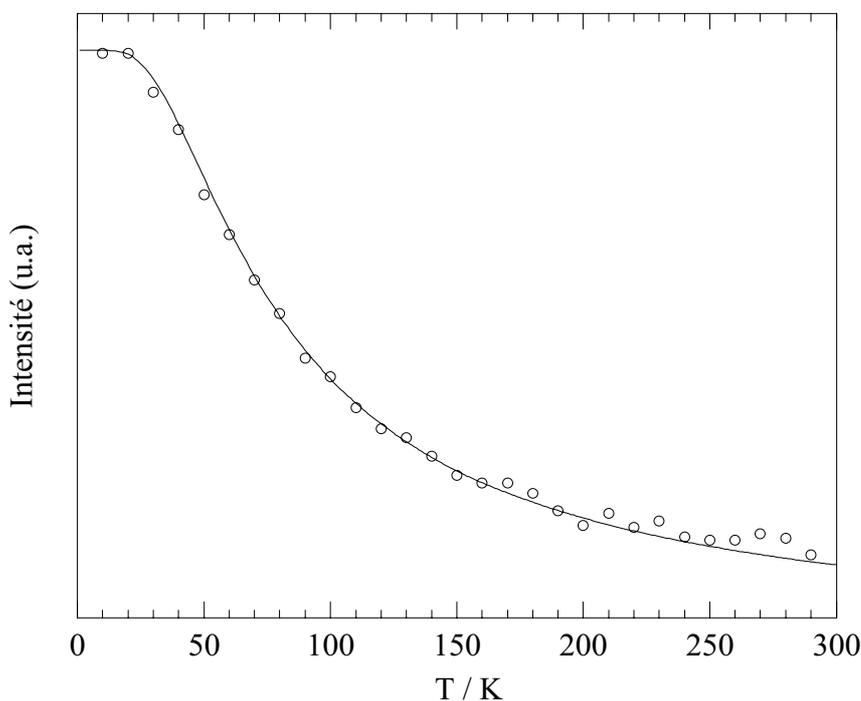


Figure III-11: Variation de l'intensité du massif constitué des bandes A, A' et C en fonction de la température. (Cercles) courbe expérimentale, (traits pleins) courbe théorique.

En comparant les résultats des mesures optiques et magnétiques ($J = -34 \text{ cm}^{-1}$) il apparaît que la géométrie linéaire semble la plus probable. Nous avons cherché à confirmer (ou infirmer) cette hypothèse.

III.B.2. Etudes WAXS

La technique WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) permet de déterminer la distribution des distances interatomiques pour des poudres microcristallines. Cette technique était donc une bonne candidate pour déterminer la géométrie de la molécule, linéaire ou coudée. Les mesures EXAFS auraient également pu être utilisées. Nous avons rejeté cette

technique car les procédures sont longues (sans être sûrs qu'elles aboutiront). Par ailleurs, l'EXAFS permet d'avoir des informations structurales uniquement sur la première et la deuxième sphères de coordination. Les études WAXS permettent d'avoir des informations jusqu'à 20 \AA^{37} et sont moins "lourdes" à mettre en oeuvre. La conduite des mesures est exposée en annexe.

Les mesures ainsi que les interprétations ont été effectuées par Marc Verelst du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales à Toulouse (CEMES UPR n° 8011). La première étape était de construire un modèle structural pour la molécule du composé $MnCu_2, H_2O$ en se basant sur les données structurales du composé $MnCu_2, DMSO$ (système coudé) dans lequel les molécules de DMSO étaient remplacées par des molécules d'eau.³⁸ L'étape suivante était de comparer la FDR (fonction de distribution radiale) qui montre les distances interatomiques théorique à la FDR expérimentale (voir Figure III-12).

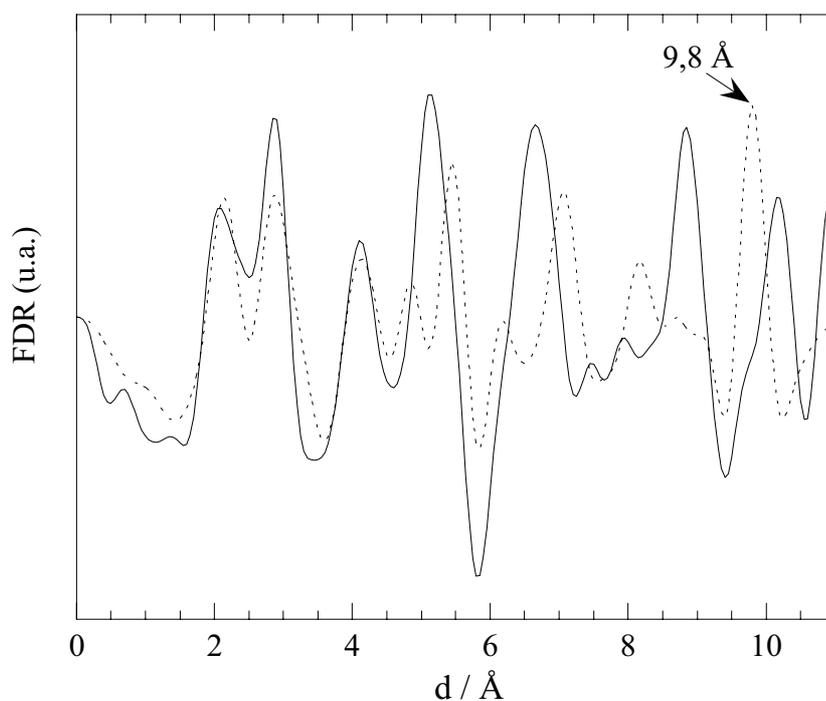


Figure III-12: (traits pleins) fonction de distribution radiale expérimentale et (traits pointillés) FDR théorique calculée pour le modèle coudé.

³⁷ M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.*, p. 980, 10, **1998**.

³⁸ Les modélisations moléculaires ont été effectuées par Marc Verelst à l'aide du logiciel CERIU2, fourni par BIOSYM Technologies, sur une station de travail Silicon Graphics.

L'une des principales différences entre les deux modèles géométriques est la distance Cu_1-Cu_2 . Dans le modèle linéaire la distance Cu_1-Cu_2 est égale à deux fois la distance $Mn-Cu$ alors que dans le modèle coudé on a $d_{Cu_1-Cu_2} = 2 \cos(\alpha)d_{Mn-Cu}$. La différence entre les deux FDR est relativement faible pour des distances inférieures à 5 Å. Par contre le modèle théorique est en désaccord avec les données expérimentales pour les distances interatomiques supérieures, particulièrement sur la distance $Cu_1-Cu_2 = 9,8$ Å au lieu de 10,2 Å donné par l'expérience. Nous déduisons que la géométrie de la molécule n'est pas coudée. La Figure III-13 montre la même comparaison mais en considérant cette fois un modèle linéaire, les molécules d'eau sont en géométrie *trans*.

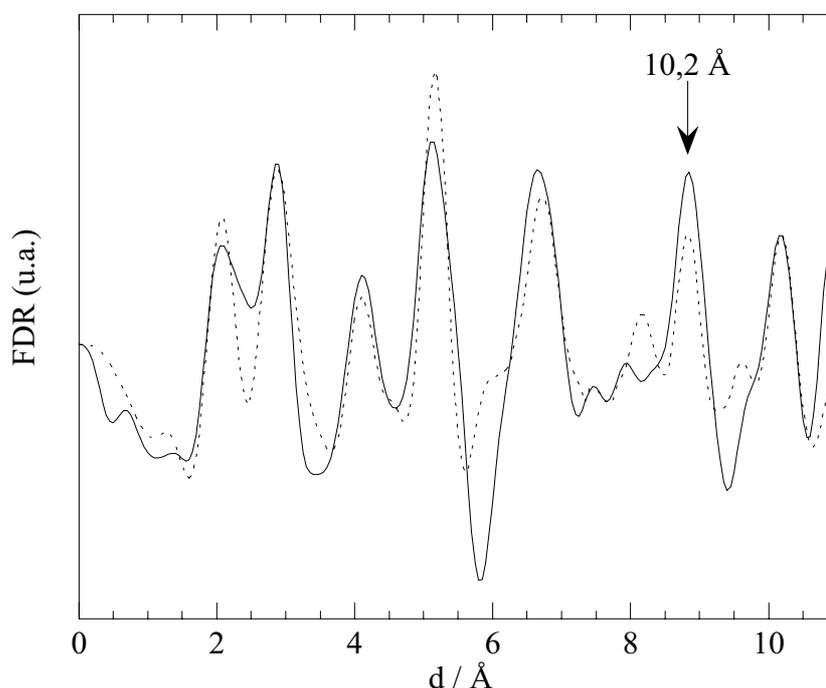


Figure III-13: (traits pleins) fonction de distribution radiale expérimentale et (traits pointillés) FDR théorique calculée pour le modèle linéaire.

Le meilleur ajustement est obtenu pour $d_{Mn-Cu} = 5,15$ Å. Quelques soient les distances interatomiques, le modèle théorique reproduit pratiquement parfaitement l'expérience, On a $d_{Cu_1-Cu_2} = 10,2$ Å. On déduit de cette étude que le composé $MnCu_2 \cdot H_2O$ est constitué de molécules linéaires, ce qui confirme les résultats des mesures optiques. La molécule $MnCu_2 \cdot H_2O$ est représentée sur la Figure III-14.

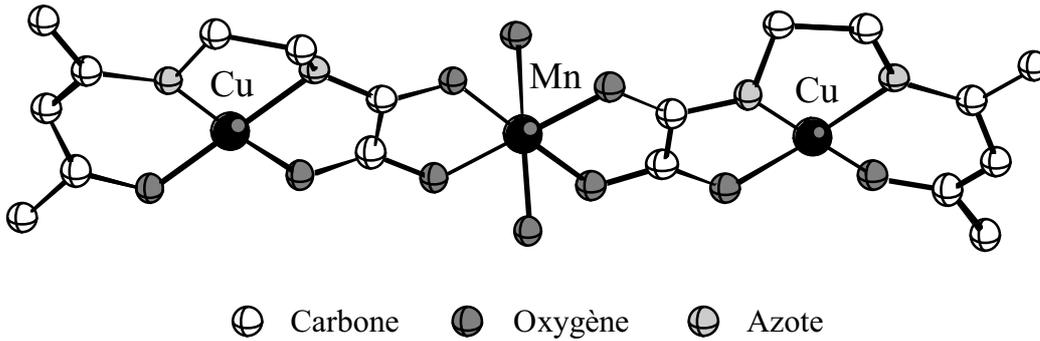


Figure III-14: Structure proposée de la molécule $MnCu_2.H_2O$.

Sur la représentation ci-dessus, les groupements éthylène sont situés du même côté de la molécule. C'est un choix arbitraire car les mesures ne permettent pas de différencier les deux positions possibles des ligands L.

III.B.3. Détermination de J^*

Eu égard la géométrie de $MnCu_2.H_2O$ et le signe de J , il y a une bande froide $|3/2,1\rangle \rightarrow |3/2,0\rangle$ et une bande chaude $|5/2,0\rangle \rightarrow |5/2,1\rangle$; les deux autres sous-transitions sont inactives. La bande A correspond à la bande froide et la bande A' à la bande chaude (voir Figure III-9). Le rapport d'intensité entre A et A' doit tendre vers 1 dans la limite haute température. Bien qu'il ne soit pas possible de déconvoluer les spectres, les données expérimentales semblent en bon accord avec les prédictions du modèle de Tanabe. En utilisant les données du Tableau III-2, nous écrivons:

$$A - A' = \frac{3J^*}{2} - \frac{7J}{2} = 167 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Eq III-12}$$

Avec $J = -32,6 \text{ cm}^{-1}$, on obtient $J^* = +35 \text{ cm}^{-1}$. La Figure III-15 montre les spectres d'absorption théoriques à 10 et 250 K. Nous considérons les sous-transitions comme des gaussiennes de largeur à mi-hauteur $\omega = 75 \text{ cm}^{-1}$, $J = -32,6 \text{ cm}^{-1}$, $J^* = +35 \text{ cm}^{-1}$.

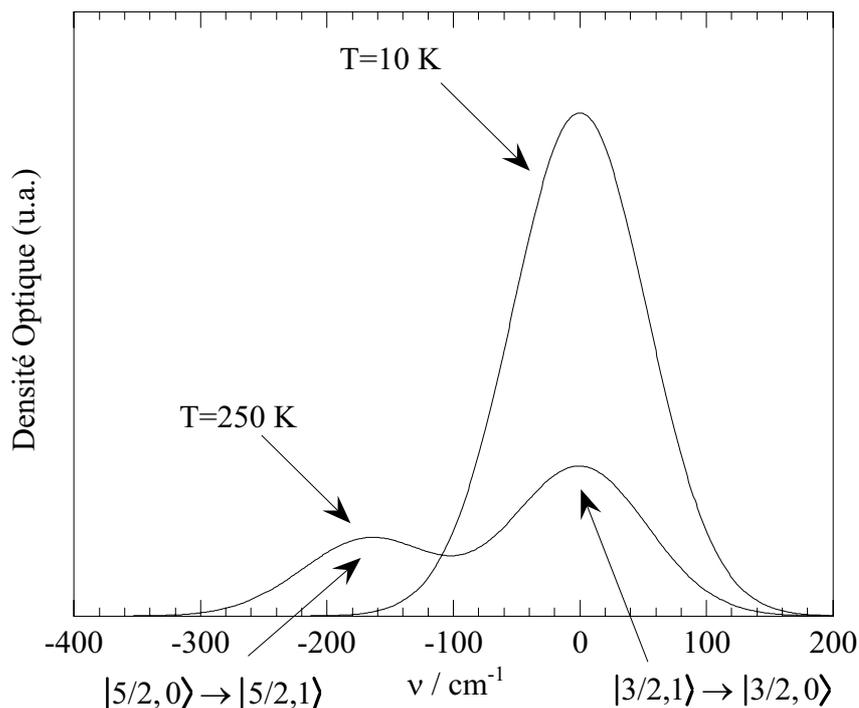


Figure III-15: Spectres théoriques de $MnCu_2, H_2O$ à 10 et 300 K;
 $J = -32,6 \text{ cm}^{-1}$, $J^* = +35 \text{ cm}^{-1}$, $\omega = 75 \text{ cm}^{-1}$.

IV. Conclusion

Nous avons étudié la spectroscopie d'absorption de deux composés: $Mn[CuL]_2(DMSO)_2$ et $Mn[CuL]_2(H_2O)_5$, dans lesquels nous observons l'exaltation des bandes interdites de spin du manganèse.

Des modèles théoriques permettent d'extraire des mesures optiques les valeurs de la constante d'échange J des deux molécules (dans leurs états fondamentaux). Le point le plus important, qui est à notre avis l'illustration de la complémentarité entre les mesures magnétiques et optiques, est le suivant: les modèles développés pour expliciter les propriétés optiques font directement intervenir la géométrie de la molécule. En l'occurrence, les géométries linéaires ou coudées ne donnent pas les mêmes résultats pour J . Les mesures magnétiques ne permettent pas de différencier les deux géométries. Les lois théoriques pour $\chi_M T$ sont quant à elles inchangées quelque soit la géométrie.

La molécule $Mn[CuL]_2(DMSO)_2$ est coudée et les molécules de DMSO sont en coordination *cis* autour du manganèse. Par contre, les molécules d'eau sont en coordination *trans* dans le composé $Mn[CuL]_2(H_2O)_5$. Ces différences de coordination entre l'eau et le

DMSO ont déjà été rencontrées.³⁹ Apparemment, les molécules de DMSO ont une préférence pour la coordination *cis*, les molécules d'eau préférant la coordination *trans*. Cette remarque est utile si on désire contrôler les géométries des composés suivant que la synthèse est effectuée dans l'un ou l'autre des deux solvants.

Dans $Mn[CuL]_2(H_2O)_5$, la résolution des spectres permet de mesurer directement $J^* = +35 \text{ cm}^{-1}$. Ces résultats sont en contradiction avec ce qui a été établi au chapitre précédent ($J^* < 0$) mais en accord avec les résultats de Ferré et Ferguson.^{40,41} Les spectres de $Mn[CuL]_2(DMSO)_2$ et $Mn[CuL]_2(H_2O)_5$ sont différents dans la région des transitions ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$. La question qui se pose est la suivante: quelle est l'origine de cette différence? Est ce dû au changement de la sphère de coordination autour du manganèse, de la géométrie de la molécule ou une différence de la structure des niveaux d'énergie dans l'état excité. Des études sur d'autres composés présentant les mêmes différences de topologie seraient nécessaires pour obtenir plus d'informations.

³⁹ H. O. Stumpf, Y. Pei, F. Le Berre, E. Codjovi, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 5687, 32, **1993**.

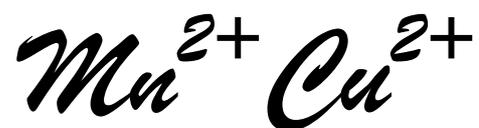
⁴⁰ J. Ferré, M. Régis, *Solid State Commun.*, p. 225, 26, **1978**.

⁴¹ J. Ferguson, H.J. Guggenheim, E.R. Krausz, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, p. 1866, 4, **1971**.

Chapitre 3:

Quelques Réflexions sur les

Complexes Polynucléaires



Dans les chapitres précédents nous avons étudié la spectroscopie d'absorption de composés $MnCu_2$ et $MnCu_3$ en nous focalisant sur les bandes interdites de spin du manganèse. Nous en avons déduit les constantes d'interaction J et J^* dans l'état fondamental et dans l'état excité 4A_1 du manganèse respectivement, pour des complexes polynucléaires présentant différentes nucléarités de spin ($MnCu_2$ et $MnCu_3$).

Il nous semblait intéressant de comparer les résultats que nous avons obtenus pour différentes topologies en les complétant par les résultats sur une paire $MnCu(oxpn)$,⁴² ainsi que de présenter quelques éléments de réflexion sur la nature des interactions d'échange (ferro ou antiferro) dans l'état fondamental et dans l'état excité $^4A_1(Mn^{2+})$.

I. $MnCu$, $MnCu_2$, $MnCu_3$: quelles différences pour la spectroscopie?

I.A. La paire hétérobimétallique $MnCu(oxpn)$

La Figure I-1 donne une représentation simplifiée de la paire $MnCu(oxpn)$. Nous noterons cette molécule $MnCu$ par la suite et nous ne représentons que le ligand pontant oxamide:

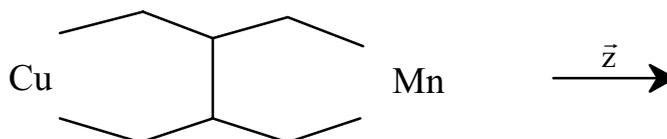


Figure I-1: Schéma simplifié de la molécule $MnCu(oxpn)$.

Cela représente schématiquement un des trois bras de la molécule $MnCu_3$. Nous appliquons le même raisonnement que dans les deux chapitres précédents pour déterminer les niveaux d'énergie dans l'état fondamental et dans l'état excité.

$$H = -J \vec{S}_{Mn} \cdot \vec{s}_{Cu} \text{ et } H^* = -J^* \vec{S}_{Mn}^* \cdot \vec{s}_{Cu} \quad \text{Eq I-1}$$

avec:

$$\vec{S} = \vec{S}_{Mn} + \vec{s}_{Cu} \text{ et } \vec{S}^* = \vec{S}_{Mn}^* + \vec{s}_{Cu} \quad \text{Eq I-2}$$

J est le paramètre d'interaction entre le manganèse et le cuivre quand les deux ions sont dans leurs états fondamentaux et J^* quand le manganèse est dans l'état excité 4A_1 . On obtient les niveaux d'énergie suivants:

⁴² C. Mathonière, O. Kahn, J.-C. Daran, H. Hilbig, F.H. Kölher, *Inorg. Chem.*, p. 4057, 32, 1993.

$$E(S) = -\frac{J}{2}(S(S+1) - s_{Cu}(s_{Cu} + 1) - S_{Mn}(S_{Mn} + 1)) \quad \text{Eq I-3}$$

ainsi que:

$$E(S^*) = -\frac{J^*}{2}(S^*(S^* + 1) - s_{Cu}(s_{Cu} + 1) - S_{Mn}^*(S_{Mn}^* + 1)) \quad \text{Eq I-4}$$

La Figure I-2 représente le diagramme énergétique de la paire dans l'état fondamental et dans l'état excité. Nous avons considéré une interaction d'échange antiferromagnétique dans l'état excité et dans l'état fondamental.

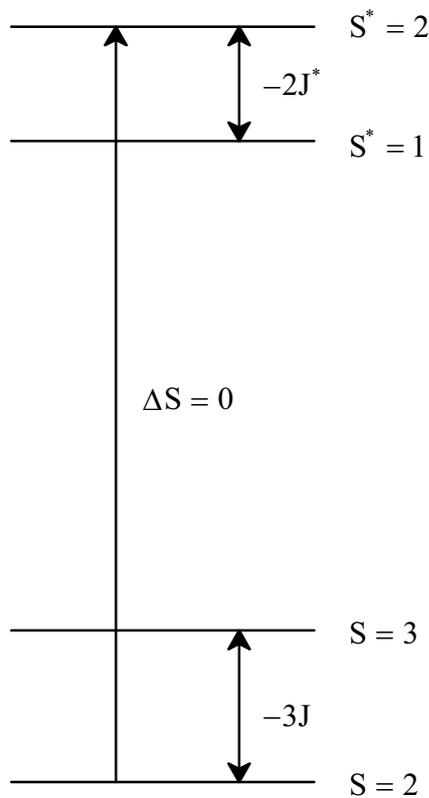


Figure I-2: Diagramme énergétique de la paire $MnCu$, nous avons supposé $J < 0$ et $J^* < 0$.

Il y a une seule sous-transition autorisée par la règle de sélection portant sur le spin. La symétrie de la paire est C_{2v} et la théorie des groupes prévoit que la sous-transition $\Delta S = 0$ est polarisée parallèlement à l'axe $Mn-Cu$. Contrairement aux systèmes précédents ($MnCu_2$ et $MnCu_3$), où l'on peut comparer les énergies relatives des sous-transitions permettant ainsi d'estimer la valeur de J^* , la détermination de J^* est rendue très difficile car il y a une seule sous-transition. En appliquant le formalisme de Tanabe, on obtient le moment de transition:

$$\bar{P}(S, S_{Cu}, S_{Mn}; S^*, S_{Cu}, S_{Mn}^*) = A \times \bar{Z} \times (-1)^{S+S_{Cu}+S_{Mn}^*} \delta_{S, S^*} \delta_{M_S, M_S^*} \begin{Bmatrix} S_{Mn}^* & S_{Cu} & S \\ S_{Cu} & S_{Mn} & 1 \end{Bmatrix} \sqrt{\frac{3}{2}} \quad \text{Eq I-5}$$

avec:

$$A = \sum_{i=1}^5 \pi_{Mn_i, Cu} \langle S_{Mn} \| \bar{s}_{Mn_i} \| S_{Mn}^* \rangle \quad \text{Eq I-6}$$

$$\bar{\pi}_{Mn_i, Cu} = \pi_{Mn_i, Cu}^z \bar{Z} \quad \text{Eq I-7}$$

Nous obtenons finalement pour la sous-transition active:

$$\bar{P}(2, 1/2; 2, 1/2) = -\sqrt{\frac{1}{10}} A \bar{Z} \quad \text{Eq I-8}$$

On a alors d'après la Figure I-2:

$$I_1(T) = \frac{\frac{A^2}{2}}{5 + 7 \exp\left(\frac{3J}{kT}\right)} \quad \text{Eq I-9}$$

Pour la limite haute température, nous obtenons:

$$I_1(\infty) = \frac{A^2}{24} \quad \text{Eq I-10}$$

Soit $i_1(T) = I_1(T)/I_1(\infty)$, la Figure I-3 représente la courbe de $i_1(T) = f(kT/|J|)$ avec $J < 0$.

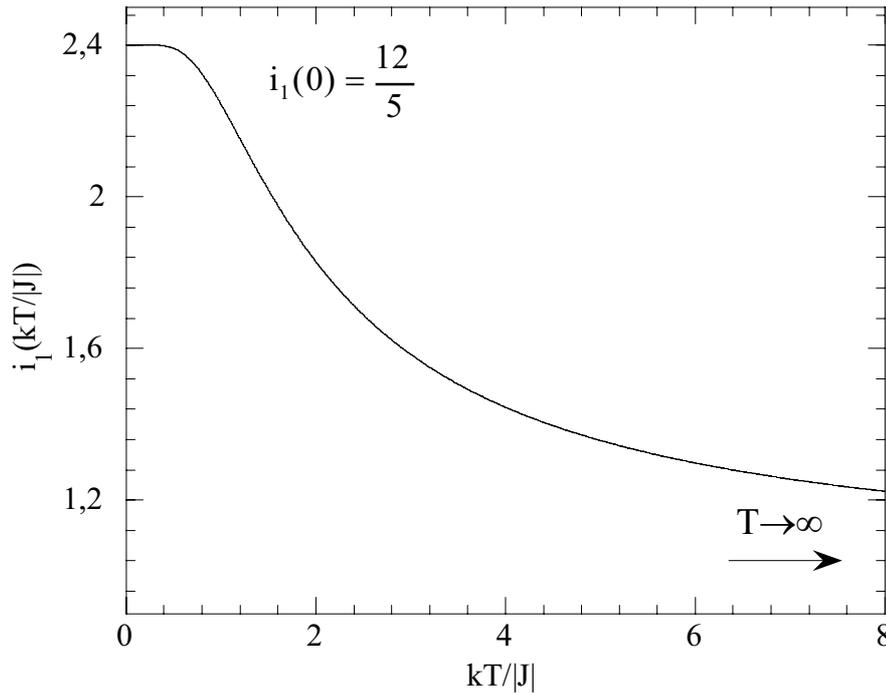


Figure I-3: $i_1(T) = f(kT/|J|)$ avec $J < 0$.

L'allure de la courbe est semblable à ce que l'on a observé pour $MnCu_2$ et $MnCu_3$. L'intensité absorbée est maximale aux basses températures.

I.B. Trinucléaire $MnCu_2$: quelles différences par rapport à la paire $MnCu$?

Reprenons l'expression générale donnant la variation de l'intensité absorbée par la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1(Mn^{2+})$ en fonction de la température T et de l'angle α pour le trinucéaire $MnCu_2$ (voir l'équation Eq III-11 du chapitre II).

$$I_2(T, \alpha) = \frac{A^2 \cos^2(\alpha) \left(1 + \exp\left(\frac{7J}{2kT}\right) \right) + A^2 \sin^2(\alpha) \left(\frac{3}{5} + \frac{7}{5} \exp\left(\frac{5J}{2kT}\right) \right)}{4 + 6 \exp\left(\frac{5J}{2kT}\right) + 6 \exp\left(\frac{7J}{2kT}\right) + 8 \exp\left(\frac{6J}{kT}\right)} \quad \text{Eq I-11}$$

Le facteur A dans l'équation Eq I-11 a exactement la même forme que dans l'équation Eq I-9 (correspondant à une paire). Les symétries idéalisées des paires $Mn-Cu$ sont C_{2v} dans les deux composés et les coefficients $\bar{\pi}_{Mn, Cu_j}$ sont colinéaires aux axes $Mn-Cu$. Nous cherchons à comparer la variation de l'intensité en fonction de la température. Le facteur A sera considéré comme identique dans tous les composés puisque nous focalisons uniquement sur la transition électronique ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1(Mn^{2+})$.

Dans la limite haute température:

$$I_2(\infty, \alpha) = \frac{2A^2}{24} \quad \text{Eq I-12}$$

Cela correspond exactement à deux fois la limite haute température déterminée pour une paire. Ceci est logique; à haute température nous observons les contributions séparées des deux paires Mn-Cu₁ et Mn-Cu₂ (voir Figure III-5 du chapitre II).

Ce résultat diffère des mesures magnétiques où la limite haute température de $\chi_M T$ correspond aux contributions séparées de chaque atome "magnétique" (limite de Curie haute température: voir 1^{ère} partie). Cette remarque est générale pour la spectroscopie des bandes interdites de spin (BIS) dans les systèmes couplés. L'exaltation des BIS est visible dans la limite des hautes températures; l'effet de l'interaction d'échange est visible quelle que soit la température. Les mesures magnétiques focalisent sur les ions magnétiques eux mêmes alors que la spectroscopie d'absorption focalise sur les paires de spin.

Soit $i_2(T, \alpha) = I_2(T, \alpha) / I_2(\infty, \alpha)$, on a:

$$i_2(0, \alpha) = 3 \cos^2(\alpha) + \frac{9}{5} \sin^2(\alpha) \quad \text{Eq I-13}$$

Dans le chapitre II, nous avons rencontré les deux géométries possibles si le ligand pontant est bidente: $\alpha = 0^\circ$ (linéaire) et $\alpha = 30^\circ$ (coudée).

$$i_2(0, 0) = 3 \text{ et } i_2(0, 30) = \frac{27}{10} \langle 3 \quad \text{Eq I-14}$$

$\alpha = 90^\circ$ est un non sens du point de vue chimique. Les deux atomes de cuivre ne peuvent se superposer. Par contre $\alpha = 45^\circ$ est envisageable. Par exemple cette géométrie est obtenue pour des ligands monodentes linéaires. Les coefficients $\bar{\pi}_{Mn, Cu_j}$ doivent être colinéaires aux axes Mn-Cu_j afin de retrouver la même expression de l'intensité en fonction de la température (voir l'équation Eq I-11).

Nous avons:

$$i_2(0, 45) = \frac{12}{5} \quad \text{Eq I-15}$$

Cela correspond à la limite basse température obtenue pour une paire MnCu. Bien que la nucléarité de la molécule trinuécléaire soit plus grande que celle de la paire, les fonctions $i(T)$ ont les mêmes limites haute et basse température. La limite basse température peut être obtenue à partir de considérations géométriques dans les premières étapes du calcul.

En effet à $T = 0$ K, seul l'état $|3/2, 1\rangle$ est peuplé (voir Figure III-4 du chapitre II). Si $J < 0$, on a:

$$i_2(0) = \frac{\sum_{S^*, S_{Cu}^*} \langle 3/2, 1 | \vec{P} | S^*, S_{Cu}^* \rangle^2}{\frac{A^2}{12}} \quad \text{Eq I-16}$$

Soit:

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \vec{P}_1 + \vec{P}_2 \\ \vec{P}_1 &= \sum_{i=1}^5 \vec{\pi}_{Mn_i, Cu_1} (\vec{s}_{Mn_i} \cdot \vec{s}_{Cu_1}) \\ \vec{P}_2 &= \sum_{i=1}^5 \vec{\pi}_{Mn_i, Cu_2} (\vec{s}_{Mn_i} \cdot \vec{s}_{Cu_2}) \end{aligned} \quad \text{Eq I-17}$$

$\alpha = 45^\circ$ et par conséquent les vecteurs $\vec{\pi}_{Mn_i, Cu_1}$ et $\vec{\pi}_{Mn_i, Cu_2}$ sont orthogonaux:

$$\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2 = 0 \quad \text{Eq I-18}$$

On montre alors que:

$$\sum_{S^*, S_{Cu}^*} \langle 3/2, 1 | \vec{P} | S^*, S_{Cu}^* \rangle^2 = 2 \times \sum_{S^*, S_{Cu}^*} \langle 3/2, 1 | \vec{P}_1 | S^*, S_{Cu}^* \rangle^2 \quad \text{Eq I-19}$$

Le système est décrit par la somme de deux paires $Mn^{2+}Cu^{2+}$. Les éléments de matrice dans l'équation Eq I-19 sont calculés à partir de la théorie des tenseurs et on retrouve la limite basse température énoncée à l'équation Eq I-15. Bien que les niveaux d'énergie correspondent à un trinucéaire $Cu^{2+}Mn^{2+}Cu^{2+}$, le mécanisme de gain d'intensité correspond à la somme de deux paires $Mn^{2+}Cu^{2+}$. Les courbes $i(T) = f(kT/|J|)$ pour la paire et le trinucéaire à angle droit sont pratiquement superposables (non représentées) et il est difficile de les différencier.

I.C. Et le tétranucléaire $MnCu_3$

Pour comparer les trois composés, nous devons réécrire la fonction $I(T) = f(T)$ pour $MnCu_3$. Nous utilisons cette fois directement l'expression donnant les moments de transition de l'équation Eq III-12 du chapitre I. Nous écrivons à l'aide de la répartition de Boltzmann:

$$I_3(T) = \frac{A^2}{8} \frac{9 + 7\exp\left(\frac{2J}{kT}\right) + 18\exp\left(\frac{7J}{2kT}\right) + 14\exp\left(\frac{13J}{2kT}\right)}{3 + 5\exp\left(\frac{2J}{kT}\right) + 10\exp\left(\frac{7J}{2kT}\right) + 7\exp\left(\frac{5J}{kT}\right) + 14\exp\left(\frac{13J}{2kT}\right) + 9\exp\left(\frac{9J}{kT}\right)}$$

Eq I-20

Nous avons alors:

$$I_3(\infty) = \frac{A^2}{8} = 3\left(\frac{A^2}{24}\right) = 3I_1(\infty) \quad \text{Eq I-21}$$

Nous retrouvons la limite haute température proportionnelle au nombre de paires $Mn^{2+}Cu^{2+}$ dans la molécule. Soit $i_3(T) = I_3(T)/I_3(\infty)$, on a $i_3(0) = 3$ qui correspond à la limite basse température de la molécule trinuécléaire linéaire $MnCu_2$. Les différences de comportement thermique des fonctions $i_2(T,0)$ et $i_3(T)$ sont très faibles. Ceci est illustré sur la Figure I-4:

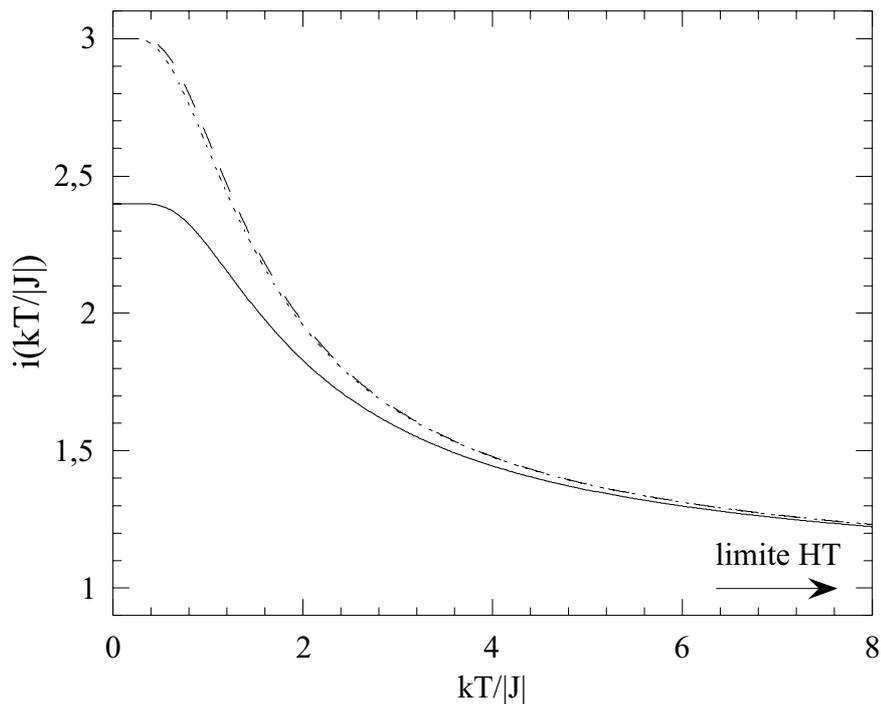


Figure I-4: Courbe représentant la variation de l'intensité relative $i(T) = f(kT/|J|)$ pour une paire MnCu (trait plein), un trinuécléaire linéaire $MnCu_2$ et tétranuécléaire $MnCu_3$ (traits pointillés).

Avec des nucléarités différentes on obtient des résultats semblables pour la variation thermique de l'intensité absorbée par la transition interdite de spin du manganèse ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1(Mn^{2+})$. Un exemple d'une telle situation est la faible différence entre les comportements des molécules $MnCu_2$ linéaire et $MnCu_3$ (voir Figure I-4). Au contraire, pour une même nucléarité ($MnCu_2$), un changement de géométrie de la molécule entraîne des comportements différents. A notre avis, la cause principale de ces comportements singuliers est que la grandeur clé en spectroscopie est le moment de transition \vec{P} . Il se décompose en deux termes. Le premier agit sur les moments cinétiques de spin des ions impliqués dans l'interaction d'échange. Il dépend du schéma de couplage et non pas directement de la géométrie de la molécule. Le deuxième terme est une composante vectorielle qui contient les coefficients $\vec{\pi}_{Mn_iCu_j}$ des différentes paires $Mn^{2+}Cu^{2+}$ du système. C'est la façon dont les $\vec{\pi}_{Mn_iCu_j}$ appartenant à des paires différentes sont orientés les uns par rapport aux autres (géométrie de la molécule) qui va déterminer la fonction $I(T)$ pour un nombre donné de paires $Mn^{2+}Cu^{2+}$. Le Tableau I-1 récapitule l'ensemble des topologies que nous avons étudiées dans les systèmes $Mn^{2+}Cu^{2+}$.

MnCu	MnCu ₂	MnCu ₃
Mn—Cu	Cu—Mn—Cu ou Cu—Mn—Cu	Cu Mn / \ Cu Cu

Tableau I-1: Récapitulatif des topologies étudiées dans les systèmes $Mn^{2+}Cu^{2+}$

II. Comment relier J et J^* dans les systèmes MnCu?

Nous décrivons l'interaction entre le manganèse et le cuivre en utilisant l'hamiltonien phénoménologique HDVV:

$$H_{\text{ex}} = -J \vec{S}_{\text{Mn}} \cdot \vec{S}_{\text{Cu}} \quad \text{Eq II-1}$$

avec:

$$J = \frac{1}{4S_{\text{Mn}}S_{\text{Cu}}} \sum_{i=1}^5 J_{\text{Mn}_i\text{Cu}} \quad \text{Eq II-2}$$

où $J_{\text{Mn}_i\text{Cu}}$ est le paramètre d'interaction d'échange entre la $i^{\text{ème}}$ orbitale magnétique centrée sur le manganèse et l'unique orbitale magnétique centrée sur le cuivre. Supposons maintenant que l'ion Mn^{2+} soit dans un état excité orbitalement non dégénéré possédant un spin S_{Mn}^* . On écrit alors l'hamiltonien d'interaction entre les deux ions magnétiques de la même façon que dans l'équation Eq II-1:

$$H_E = -J^* \vec{S}_{\text{Mn}}^* \cdot \vec{S}_{\text{Cu}} \quad \text{Eq II-3}$$

avec:

$$J^* = \frac{1}{2S_{\text{Mn}}^*S_{\text{Cu}}} \left\langle \alpha^*; S_{\text{Mn}}^*, M_{S_{\text{Mn}}^*}^* \left| \sum_{i=1}^5 J_{\text{Mn}_i\text{Cu}} S_{\text{Mn}_i}^z \right| \alpha^*; S_{\text{Mn}}^*, M_{S_{\text{Mn}}^*}^* \right\rangle \quad \text{Eq II-4}$$

α^* correspond à la partie orbitale de la fonction décrivant l'état excité du manganèse. J^* dépend de l'état excité, et dépend de la nature de l'état de Mn^{2+} : 4A_1 ou 4E . Nous focalisons sur l'état 4A_1 . On a alors:⁴³

⁴³ J. Ferguson, H.J. Guggenheim, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 692, 21, 1966.

$$J^*({}^4A_1) = \frac{11}{45}J_t + \frac{2}{15}J_e \quad \text{Eq II-5}$$

et

$$J({}^6A_1) = J_t + J_e \quad \text{Eq II-6}$$

J_t est la somme des paramètres d'interactions entre l'orbitale magnétique du cuivre et les trois orbitales t_{2g} du manganèse, J_e la somme des paramètres d'interaction entre l'orbitale magnétique du cuivre et les deux orbitales e_g du manganèse.

Les états 4A_1 et 6A_1 sont issus de la même configuration électronique $t_{2g}^3e_g^2$. En première approximation, on considère que les paramètres des orbitales magnétiques sont identiques dans les deux états; ainsi les $J_{Mn,Cu}$ sont-ils égaux dans l'état fondamental et dans l'état excité. Nous reviendrons sur cette hypothèse plus loin dans la discussion. A partir des équations Eq II-5 et Eq II-6, nous écrivons:

$$\frac{J_t}{J_e} = \frac{9\frac{J^*}{J} - 6}{11 - 9\frac{J^*}{J}} \quad \text{Eq II-7}$$

La Figure II-1 représente $J_t/J_e = f(J^*/J)$:

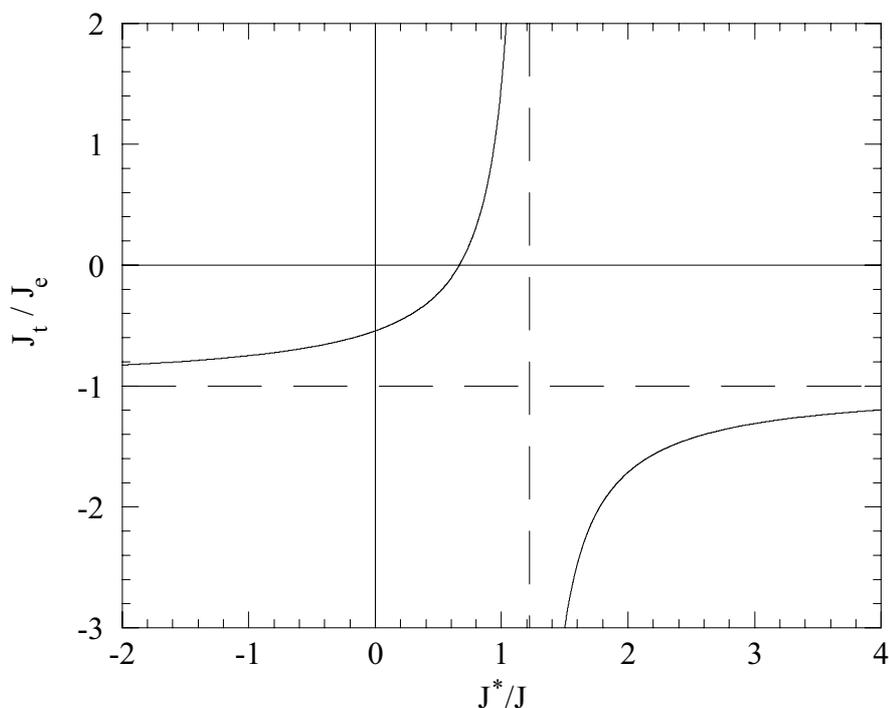


Figure II-1: Courbe représentant $J_t/J_e = f(J^*/J)$.

Dans les composés que nous avons étudiés jusqu'à présent, nous avons rencontré deux valeurs du rapport J^*/J . Dans la molécule linéaire $MnCu_2$ nous avons $J^*/J = -1,08$ et dans la molécule tétranucléaire $J^*/J = 1,33$. Dans le premier cas l'interaction est ferromagnétique dans l'état excité et antiferromagnétique dans l'état fondamental; dans le deuxième cas elle est antiferromagnétique dans les deux états.

II.A. Dans $MnCu_2$

Pour la molécule linéaire $MnCu_2$, nous avons $J^* = 35,5 \text{ cm}^{-1}$ et $J = -32,6 \text{ cm}^{-1}$. D'après les équations Eq II-5 et Eq II-6 nous obtenons $J_t = +514,5 \text{ cm}^{-1}$ et $J_e = -677 \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs sont-elles plausibles?

Costa et al.⁴⁴ ont synthétisé un trinucléaire $Cu^{2+}Cu^{2+}Cu^{2+}$ dans lequel les ions Cu^{2+} interagissent à travers le même ligand pontant oxamate que dans la molécule linéaire $MnCu_2$. La Figure II-2 illustre le recouvrement entre les deux orbitales magnétiques de deux ions Cu^{2+} .

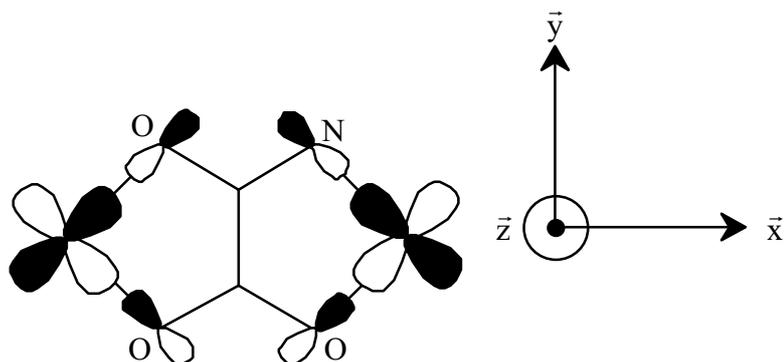


Figure II-2: Orientation relative des orbitales magnétiques de deux ions Cu^{2+} interagissant à travers un pont oxamate.

Les deux orbitales se recouvrent fortement. En première approximation elles ont la même symétrie, ce qui induit une forte contribution antiferromagnétique. Remplaçons l'ion Cu^{2+} de gauche par l'ion Mn^{2+} . Dans la symétrie C_{2v} de la paire, les orbitales xz , yz , z^2 et x^2-y^2 du manganèse sont orthogonales à l'orbitale magnétique xy du Cu^{2+} , ce qui induit des contributions ferromagnétiques au paramètre d'interaction J . Le Tableau II-1 donne la nature $J_{Mn,Cu}$ (ferro ou antiferro) déterminée à partir de considérations de symétrie.

⁴⁴ R. Costa, A. Garcia, J. Ribas, T. Mallah, Y. Journaux, J. Sletten, X. Solans, V. Rodríguez, *Inorg. Chem.*, p. 3733, 32, 1993.

	$xy(Mn^{2+})$	$z^2(Mn^{2+})$	$x^2-y^2(Mn^{2+})$	$xz(Mn^{2+})$	$yz(Mn^{2+})$
$xy(Cu^{2+})$	AF	F	F	F	F
	J_e			J_t	

Tableau II-1: Récapitulatif de la nature des interactions entre les orbitales magnétiques du manganèse et celle du cuivre; AF: antiferromagnétique, F: ferromagnétique.

Les ordres de grandeur des $J_{Mn,Cu}$ sont déterminés à partir de la densité de recouvrement entre les orbitales magnétiques centrées sur le cuivre et le manganèse. Le recouvrement est le plus important entre l'orbitale $xy(Cu^{2+})$ et $xy(Mn^{2+})$ car les deux orbitales magnétiques pointent l'une vers l'autre. A l'opposé, le recouvrement entre l'orbitale $xy(Cu^{2+})$ et les quatre autres orbitales "d" de l'ion Mn^{2+} doit être faible car les orbitales ne pointent plus les unes vers les autres. Nous concluons que $|J_e|$ devrait être très supérieure à $|J_t|$ et de signe opposé, $J_e < 0$ et $J_t > 0$. Nos résultats sont en accord avec ce modèle pour la nature des interactions (ferro et antiferro) J_t et J_e . Par contre, en valeur absolue J_t et J_e sont du même ordre de grandeur. Ces résultats semblent démontrer l'importance des contributions ferromagnétiques qui, d'après notre modèle, devraient être faibles. Nous reviendrons sur cette relative inadéquation entre les résultats expérimentaux et notre modèle dans les paragraphes suivants.

Costa et al.⁴⁴ ont trouvé une interaction maximale avec $J_{xy,xy} = -360 \text{ cm}^{-1}$ entre deux ions Cu^{2+} . Nous savons que les orbitales du manganèse sont moins délocalisées vers le ligand pontant que celles du cuivre.⁴⁵ Nous nous attendons à des paramètres d'interaction $J_{Mn,Cu}$ plus faibles en valeur absolue que dans une paire $Cu^{2+}Cu^{2+}$. Ce n'est pas ce que nous observons. Nous envisageons plusieurs explications:

- les valeurs de J et J^* déterminées expérimentalement sont fausses. Cette hypothèse est à rejeter; deux méthodes différentes donnent des résultats identiques pour J . La valeur de J^* est plus incertaine mais néanmoins, à la vue des spectres d'absorption, on a $J^* \approx -J$. Les valeurs de J_t et J_e déduites sont pratiquement identiques à celles déterminées ci-dessus.

- Nous avons décrit les interactions dans l'état excité en utilisant l'hamiltonien HDVV. L'état excité 4A_1 est orbitalement non dégénéré et l'anisotropie locale doit être très faible comparée à l'interaction d'échange. Nous pouvons tenir compte de termes d'interaction biquadratiques (voir 1^{ère} partie). Dans ce cas, les valeurs de J_t et J_e déduites n'ont plus de sens. En partant de l'hypothèse $|J_e| \gg |J_t|$ telle que le prévoit la théorie, l'introduction de paramètres

⁴⁵ V. Baron, B. Gillon, A. Cousson, C. Mathonière, O. Kahn, A. Grand, L. Öhrström, B. Delley, M. Bonnet, J.-X. Boucherle, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 3500, 119, **1997**.

d'interaction biquadratiques du même ordre de grandeur que les valeurs des J_{Mn_1Cu} dans l'état excité 4A_1 pourraient expliquer la différence d'énergie entre la bande chaude et la bande froide (voir Figure III-9 du chapitre II). Les justifications théoriques sur les valeurs des termes biquadratiques sont néanmoins difficiles à élaborer.

- La principale hypothèse du raisonnement que l'on a tenu jusqu'à présent est que les paramètres d'interaction J_{Mn_1Cu} sont identiques dans l'état excité et dans l'état fondamental. Cette hypothèse est justifiée si l'on utilise un modèle d'orbitales moléculaires. Or ce modèle s'est avéré insuffisant au cours de ces dernières années pour expliquer l'interaction d'échange.⁴⁶ Des modèles plus "performants" prennent en compte l'influence des états de transfert de charge entre les deux ions. Ceci a permis à Ferguson et al.⁴⁷ d'expliquer la différence entre la nature de l'interaction dans l'état fondamental (antiferro) et dans l'état excité 4A_1 (ferro) dans une paire $Mn^{2+}Cu^{2+}$.

II.B. Dans $MnCu_3$

La valeur de J^* déterminée dans $MnCu_3$ est problématique car en appliquant le même raisonnement que précédemment on obtient $J_t = -202 \text{ cm}^{-1}$ et $J_e = +33,2 \text{ cm}^{-1}$, totalement en désaccord avec un modèle simplifié certes mais qui a déjà fait ses preuves. Nous avons précisé dans le chapitre I que l'erreur sur la détermination de J^* dans $MnCu_3$ était relativement importante. En prenant $|J_t| \ll |J_e|$ et $J = -33,8 \text{ cm}^{-1}$ nous obtenons, en utilisant la Figure II-1 de ce chapitre, $J^* = -22,5 \text{ cm}^{-1}$ avec $J_e = -169 \text{ cm}^{-1}$ ce qui est tout à fait plausible compte tenu de la structure du ligand oxamide.

Les ligands oxamate et oxamide sont très semblables (un atome d'oxygène est remplacé par un atome d'azote) et l'on s'attendrait à des valeurs semblables pour J^* dans les deux composés. Dans le composé Mn_2Cu où le cuivre et le manganèse interagissent à travers un pont oxamate, Mathonière et al.⁴⁸ ont obtenu $J^* = -45 \text{ cm}^{-1}$ et $J = -28,2 \text{ cm}^{-1}$, ce qui rejoint les résultats du tétranucléaire $MnCu_3$.

La différence entre les valeurs de J^* pour $MnCu_3$ et $MnCu_2$ linéaire apparaît difficile à comprendre à partir de modèles simples. De la même façon, il est difficile d'expliciter les différences entre les spectres d'absorption des composés $MnCu_2$ linéaire et coudé (présence d'une bande chaude dans $MnCu_2$ linéaire et pas dans $MnCu_2$ coudé). Des études supplémentaires, aussi bien expérimentales que théoriques, seraient nécessaires afin d'élucider cette question.

⁴⁶ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH: New York 1993.

⁴⁷ J. Ferguson, H.J. Guggenheim, *Phys. Rev. B*, p. 4223, 1, 1970.

⁴⁸ C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 2103, 33, 1994.

III. Transitions dans l'état fondamental

Le mécanisme de Tanabe décrit parfaitement les transitions entre états électroniques différents. Est-il efficace si les deux ions sont dans leurs états fondamentaux? On a $\vec{s}_{a_i} = \vec{S}_A/2S_A$ et $\vec{s}_{b_j} = \vec{S}_B/2S_B$. Nous reconsidérons le mécanisme de Tanabe sachant que les deux ions sont dans leurs états fondamentaux. L'interaction entre la paire de spins couplés et le champ électrique de la lumière incidente s'écrit:

$$H_{int} = \frac{1}{4S_A S_B} \left(\sum_{ij} \vec{\pi}_{a_i b_j} \cdot \vec{E} \right) (\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B) \quad \text{Eq III-1}$$

Supposons dans un premier temps une paire homométallique avec un centre de symétrie reliant les deux ions magnétiques. On a alors:

$$\vec{\pi}_{a_i b_j} = -\vec{\pi}_{a_j b_i} \quad \text{Eq III-2}$$

donc:

$$\sum_{ij} \vec{\pi}_{a_i b_j} = \vec{0} \quad \text{Eq III-3}$$

Le mécanisme de Tanabe est inefficace dans les paires homométalliques centrosymétriques. Par définition, dans les paires hétérobimétalliques il n'y a pas de centre de symétrie et:

$$\sum_{ij} \vec{\pi}_{a_i b_j} \neq \vec{0} \quad \text{Eq III-4}$$

Mais dans une paire on ne peut observer de transitions entre états de même multiplicité de spin S ($\vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B$) car tout simplement il n'y a pas de niveaux d'énergie distincts possédant la même multiplicité de spin. Il faut travailler sur des systèmes de plus grande nucléarité.

III.A. Le trinucléaire $MnCu_2$

Considérons le diagramme énergétique du trinucléaire $MnCu_2$ linéaire (voir Figure III-4 du chapitre II). Nous utilisons la symétrie D_{2h} de la molécule (voir Figure III-10 du chapitre II) pour déterminer les labels de symétrie.

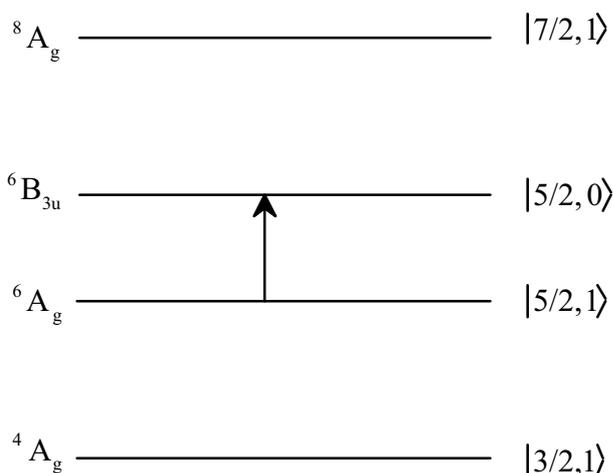


Figure III-1: Diagramme énergétique et labels de symétrie de la molécule trinucléaire de spin $MnCu_2$ linéaire.

Les états 6A_g et ${}^6B_{3u}$ ont la même multiplicité de spin total S . La théorie des groupes prévoit une sous-transition autorisée entre ces deux états, polarisée parallèlement à l'axe Cu-Mn-Cu (axe \bar{x}). L'énergie de la sous-transition correspond à la valeur absolue du paramètre d'interaction J . Cette transition est éteinte à $T = 0$ K et gagne en intensité quand la température augmente. Le signe de J est plus difficile à déterminer; les variations thermiques de l'intensité absorbée sont très similaires, que l'interaction soit ferromagnétique ou antiferromagnétique.

III.B. Le trinucléaire Mn_2Cu

La Figure III-2 représente de façon simplifiée la molécule Mn_2Cu :

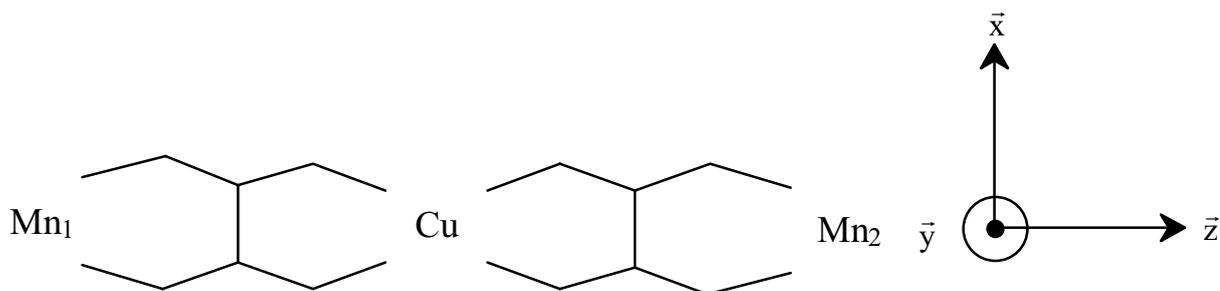


Figure III-2: Schéma simplifié de la molécule Mn_2Cu .

On a $S_{Mn_1} = 5/2 = S_{Mn_2}$ et $s_{Cu} = 1/2$; Soit $\vec{S} = \vec{S}_{Mn} + \vec{s}_{Cu}$ et $\vec{S}_{Mn} = \vec{S}_{Mn_1} + \vec{S}_{Mn_2}$. La Figure III-3 représente le diagramme énergétique de l'état fondamental avec les labels de symétrie et les états de spin.

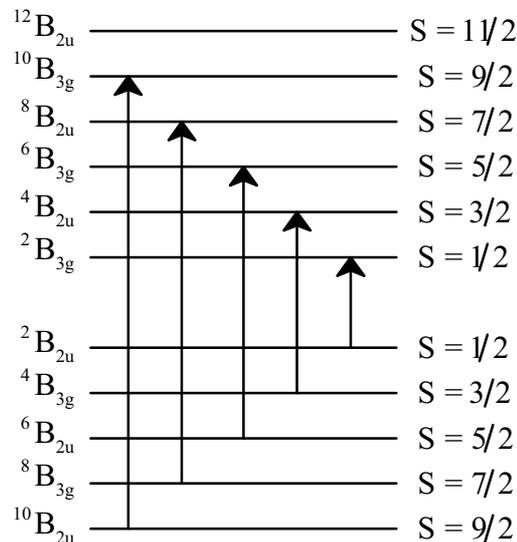


Figure III-3: Diagramme énergétique de l'état fondamental de la molécule Mn_2Cu .

La théorie des groupes prévoit cinq sous-transitions permises par les règles de sélection au sein de l'état électronique fondamental. Toutes ces sous-transitions sont séparées en énergie par le paramètre J (interaction d'échange entre le manganèse et le cuivre). Contrairement au composé $MnCu_2$, la variation thermique de l'intensité absorbée par les cinq sous-transitions permet de déterminer le signe de J . En effet si l'interaction est ferromagnétique, l'état $S = 11/2$ est stabilisé et toutes les sous-transitions sont inactives à 0 K, ce n'est pas le cas si l'interaction est antiferromagnétique (voir Figure III-3).

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré quelques caractéristiques de la spectroscopie d'absorption des complexes polynucléaires $Mn^{2+}Cu^{2+}$. Un accroissement de la nucléarité des composés ne conduit pas obligatoirement à une modification importante de la variation thermique de l'intensité absorbée. La géométrie de la molécule tient une place prépondérante.

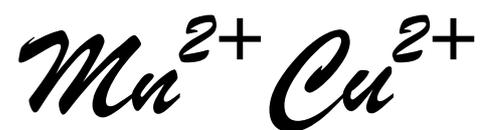
La spectroscopie est la seule technique expérimentale qui permette d'avoir des informations sur les états excités, en l'occurrence l'interaction d'échange J^* dans l'état excité $^4A_1(Mn^{2+})$. La comparaison avec l'interaction d'échange dans l'état fondamental vient confirmer que l'interaction entre les orbitales t_{2g} du manganèse et l'orbitale magnétique du cuivre est ferromagnétique alors que l'interaction entre les orbitales magnétiques e_g du

manganèse et le cuivre est antiferromagnétique. Des problèmes subsistent sur la “force” de ces interactions. Des données expérimentales supplémentaires seraient nécessaires pour approfondir notre compréhension des mécanismes d’échange.

Nous avons mis en avant un phénomène propre aux systèmes hétérobiméalliques de nucléarité supérieure à deux, à savoir que des transitions optiques sont permises entre niveaux d’énergie de l’état fondamental résultant de l’interaction d’échange. Néanmoins, les constantes d’interaction sont faibles dans nos composés. Les sous-transitions apparaissent dans une région où les spectres d’absorption sont “encombrés” par les transitions infra-rouge entre états vibrationnels, et la mise en évidence expérimentale de ces sous-transitions sera vraisemblablement difficile.

Chapitre 4:

Etude d'une Chaîne



Les composés MnCu_2 et MnCu_3 sont constitués de molécules isolées les unes des autres dans la structure. Les briques moléculaires de départ utilisées $\text{Cu}(\text{oxpn})$ et $\text{Cu}(\text{L})$ ne peuvent se lier qu'à un seul ion Mn^{2+} ; elles ne permettent pas d'obtenir des systèmes infinis. Par contre, la réaction d'une brique de cuivre pouvant coordonner deux ions Mn^{2+} peut conduire à des systèmes infinis.

Vers la fin des années 80, des systèmes monodimensionnels ont été synthétisés dans le but d'obtenir des aimants moléculaires par une stratégie ferrimagnétique.⁴⁹ Nous avons donc à notre disposition des chaînes ferrimagnétiques $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ dans lesquelles les ions Mn^{2+} et Cu^{2+} alternaient. Ces systèmes nous permettent d'étudier l'effet de la dimensionnalité sur la spectroscopie d'absorption.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus sur le composé $\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁰ et sur un dérivé dopé au magnésium.

I. Etude du composé $\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

I.A. Rappels: Synthèse et caractérisation structurale

I.A.1. Synthèse

La Figure I-1 représente schématiquement la brique $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$, avec $\text{pba} = 1,3\text{-propylènebis(oxamato)}$:⁵¹

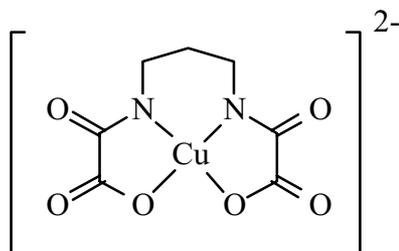


Figure I-1: Schéma de la brique $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$.

Le composé $\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que nous noterons $\text{MnCu}(\text{pba})$ par la suite peut être obtenu sous forme de poudre microcristalline ou de monocristaux.

⁴⁹ O. Kahn, *Struct. and Bond.*, Ed. Springer-Verlag, p. 89, 68, 1987.

⁵⁰ Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J.-P. Renard, *Inorg. Chem.*, p. 138, 26, 1987.

⁵¹ K. Nonoyama, H. Ojima, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta*, p. 127, 20, 1976.

I.A.1.a. Synthèse de poudres microcristallines

Elles sont obtenues en faisant réagir dans l'eau en proportion stoechiométrique le précurseur $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (la synthèse du précurseur a été décrite dans la référence 51) avec du perchlorate de manganèse. Le composé $\text{MnCu}(\text{pba})$ précipite sous forme de poudre microcristalline de couleur bleue.

I.A.1.b. Synthèse de monocristaux

La technique de diffusion lente a permis d'obtenir des cristaux de $\text{MnCu}(\text{pba})$. La Figure I-2 illustre le dispositif expérimental.

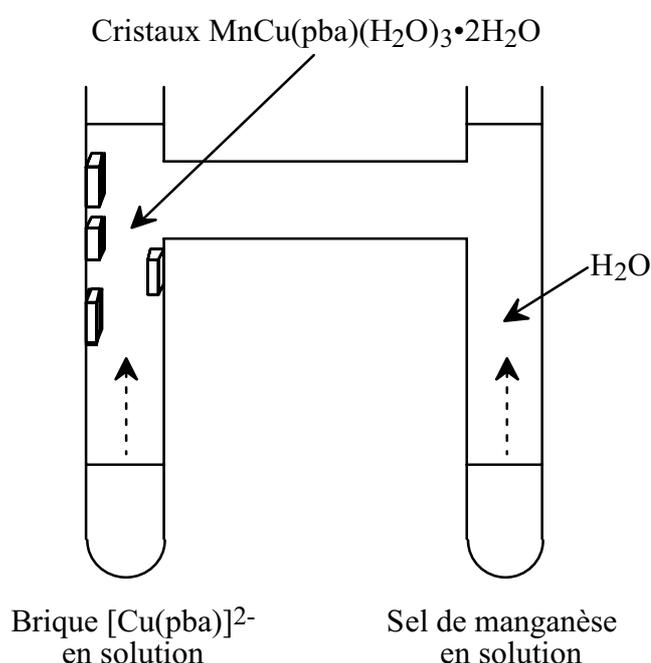


Figure I-2: Dispositif expérimental d'une cristallisation dans un tube en H.

Les ions Mn^{2+} et les briques $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ diffusent lentement vers le haut du tube et réagissent dans le tube vertical gauche car les briques moléculaires $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$, plus grosses que les ions Mn^{2+} , diffusent plus lentement. Une cristallisation nécessite environ un mois. Les cristaux obtenus sont de taille suffisante pour envisager une étude optique. La structure a été résolue il y a quelques années à température ambiante par diffraction des rayons X. Plus

récemment elle a été résolue à basse température ($T = 10$ K) par diffraction de neutrons.⁵² Il n'y a pas de différence entre la structure à température ambiante et à 10 K.

I.A.2. Structure

Le composé cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace $Pnma$, $a = 12,945$ Å, $b = 21,250$ Å, $c = 5,2105$ Å. La structure de MnCupba est constituée d'un empilement de chaînes bimétalliques $Mn^{2+}Cu^{2+}$. La Figure I-3 représente un fragment de chaîne $Mn^{2+}Cu^{2+}$.

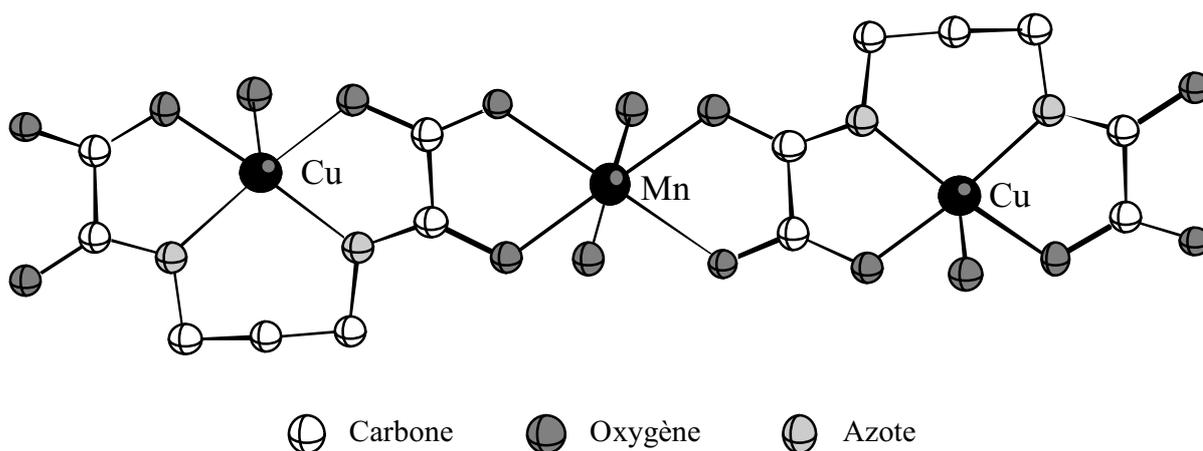


Figure I-3: Section d'une chaîne bimétallique $Mn^{2+}Cu^{2+}$ dans MnCupba. Par souci de clarté nous n'avons pas représenté les atomes d'hydrogène.

L'ion cuivre est dans un environnement pyramidal à base carrée. Le plan de base est constitué de deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène provenant de deux ponts oxamate coordonnant l'ion cuivre. Une molécule d'eau est liée à l'ion Cu^{2+} en position apicale par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène. L'ion Cu^{2+} est déplacé de 0,25 Å du plan de base de la pyramide en direction de la molécule d'eau. Il est situé sur un plan de symétrie passant par l'atome de carbone central du groupement propylène et par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau coordonnée.

L'environnement autour de l'ion manganèse est constitué de six atomes d'oxygène, quatre proviennent des ligands oxamate et forment un plan, deux proviennent de deux molécules d'eau en position apicale. L'ion Mn^{2+} est situé sur un centre de symétrie, en première approximation il est dans un environnement octaédrique.

La Figure I-4 illustre l'empilement des chaînes $Mn^{2+}Cu^{2+}$ dans la structure.

⁵² V. Baron, B. Gillon, A. Cousson, C. Mathonière, O. Kahn, A. Grand, L. Öhrström, B. Delley, M. Bonnet, J.-X. Boucherle, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 3500, 119, 1997.

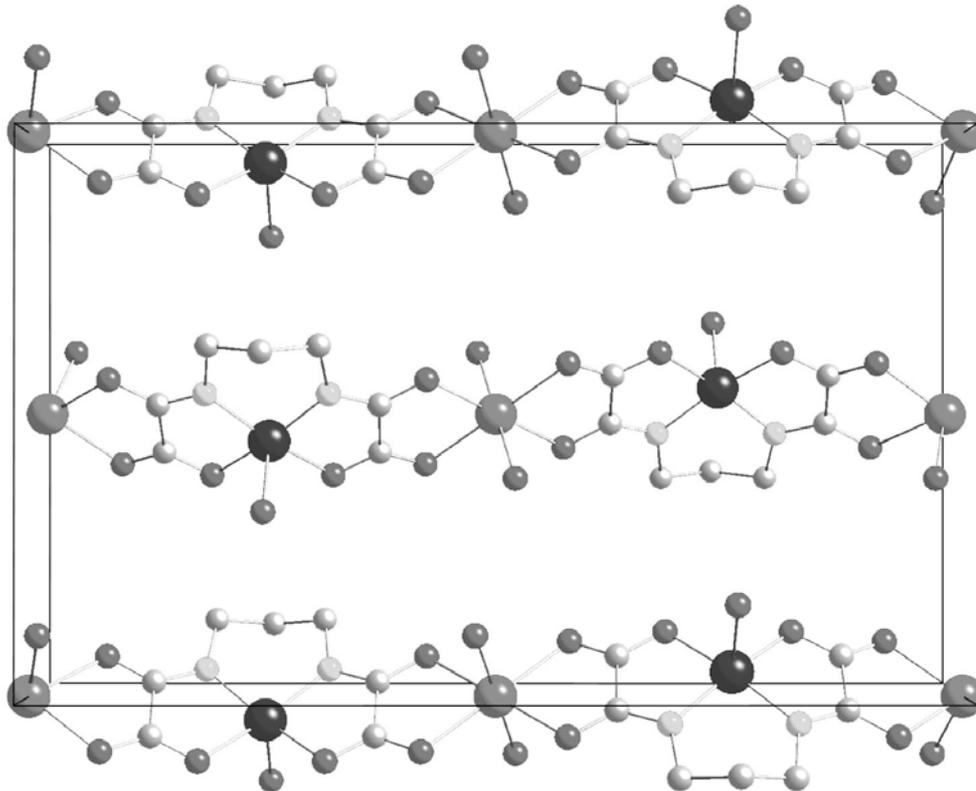


Figure I-4: Vue en perspective de l'empilement des chaînes $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ dans le cristal. Nous n'avons représenté ni les molécules d'eau de solvation ni les atomes d'hydrogènes.

Les chaînes $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ ne sont pas linéaires. L'angle Mn-Cu-Mn dans une chaîne est 158° . Pour simplifier la description nous supposons qu'elles sont linéaires. Les chaînes sont parallèles à l'axe cristallographique \vec{b} . Les distances métal-métal interchaînes les plus courtes sont suivant l'axe \vec{c} ; on a $\text{Mn--Mn}^c = \text{Cu--Cu}^c = 5,2105 \text{ \AA}$. Ces distances correspondent à une translation dans la direction \vec{c} . Suivant l'axe \vec{a} les distances les plus courtes sont également entre atomes de même espèce et environ égales à 7 \AA . Les chaînes sont liées entre elles par un réseau de liaisons hydrogène impliquant les molécules d'eau de solvation.

I.B. Propriétés magnétiques

La Figure I-5 donne la variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour MnCupba. Les données expérimentales ont été corrigées du diamagnétisme intrinsèque du composé estimé à $\chi_{\text{dia}} = -140.10^{-6} \text{ uem mol}^{-1}$ d'après les tables de Pascal.

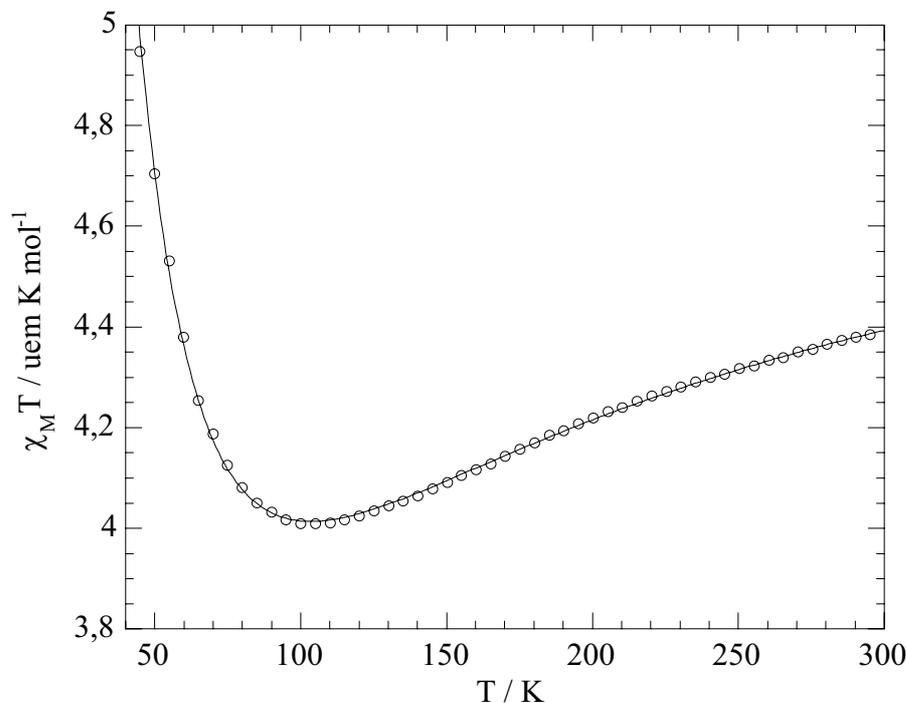


Figure I-5: Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour MnCupba.

Le produit $\chi_M T$ à température ambiante est légèrement inférieur à ce que l'on attend pour deux spins isolés $S_{\text{Mn}} = 5/2$ et $S_{\text{Cu}} = 1/2$. $\chi_M T$ décroît continuellement entre 300 K et 100 K, passe par un minimum à 100 K avant d'augmenter vers les basses températures. Nous avons vu dans le chapitre précédent que le pont oxamate favorise l'interaction antiferromagnétique entre l'ion manganèse et l'ion cuivre.

Entre 100 et 300 K on observe les effets du couplage entre les ions magnétiques plus proches voisins dans les chaînes, c'est-à-dire entre les ions manganèse et cuivre. Le produit $\chi_M T$ décroît, il évolue qualitativement comme dans une paire $\text{Mn}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$. Au fur et à mesure que l'on baisse la température, chaque ion cuivre interagissant antiferromagnétiquement avec deux ions manganèse, nous observons l'alignement parallèle des spins des ions Mn^{2+} . De part leur amplitude ($S_{\text{Mn}} = 5/2$) par rapport aux spins des ions Cu^{2+} ($s = 1/2$), l'alignement parallèle des spins des ions Mn^{2+} contribue majoritairement au produit $\chi_M T$. Le produit $\chi_M T$ augmente en baissant la température comme dans une chaîne ferromagnétique. Le minimum de $\chi_M T$ est caractéristique de la structure ferrimagnétique.

La susceptibilité magnétique χ_M passe par un maximum étroit à 2,2 K (non représenté), ce qui est la signature de l'établissement d'un ordre antiferromagnétique tridimensionnel en dessous de $T_N = 2,2$ K. Quelque soit la dimensionnalité du spin, les interactions interchaînes sont nécessaires pour obtenir un ordre magnétique à basse température. A l'échelle macroscopique, il suffit qu'une des interactions interchaînes (suivant \vec{c} ou \vec{a}) soit antiferromagnétique pour que l'aimantation résultante soit nulle. Une étude RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) montre que les interactions interchaînes sont ferromagnétiques suivant \vec{c} et antiferromagnétiques suivant \vec{a} .⁵³

Dans le domaine paramagnétique ($T > 20$ K), on néglige les interactions interchaînes par rapport aux interactions intrachaînes. L'hamiltonien d'échange adapté à une chaîne bimétallique $Mn^{2+}Cu^{2+}$ s'écrit:

$$H = -J \sum_{j=1}^{N-1} [\vec{S}_j + \vec{S}_{j+1}] \cdot \vec{s}_j \quad \text{Eq I-1}$$

La Figure I-6 représente le schéma de couplage:

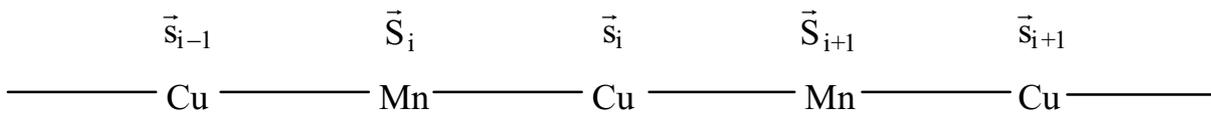


Figure I-6: Schéma de couplage dans une chaîne bimétallique $Mn^{2+}Cu^{2+}$.

$N-1$ est le nombre de paires $Mn^{2+}Cu^{2+}$ dans la chaîne. Les \vec{S}_j sont les opérateurs de spin associés aux ions manganèse et les \vec{s}_j les opérateurs de spin associés aux ions cuivre. Compte tenu de la complexité de l'hamiltonien d'échange (Eq I-1) qui résulte de la taille de notre système, on est dans l'incapacité de déterminer analytiquement les niveaux d'énergie du système. $\chi_M T$ ne peut pas être calculé à partir de l'équation de Van Vleck.

Différentes approches ont été proposées pour calculer $\chi_M T$.⁵⁴ Nous retiendrons celle de Seiden introduite en 1983, qui conduit à une solution analytique.⁵⁵ La principale approximation dans le calcul de Seiden est de considérer les opérateurs de spin de l'ion manganèse \vec{S}_{Mn} comme des vecteurs. C'est l'approximation spin classique, la projection de \vec{S}_{Mn} sur l'axe \vec{z} est $S_{Mn} \cos(\psi)$ où ψ est l'angle entre \vec{S}_{Mn} et l'axe \vec{z} . Si le spin de l'ion manganèse est traité de façon quantique, la projection du spin \vec{S}_{Mn} sur l'axe \vec{z} ne peut prendre que six valeurs allant de $-5/2$ à $+5/2$ par pas entier.

⁵³ D. Gatteschi, O. Guillou, C. Zanchini, R. Sessoli, O. Kahn, M. Verdaguer, Y. Pei, *Inorg. Chem.*, p. 287, 28, **1989**.

⁵⁴ M. Verdaguer, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université d'Orsay **1984**.

⁵⁵ J. Seiden, *J. Phys. Lett.*, p. L947, 44, **1983**.

Le calcul de Seiden est basé sur les fonctions de corrélation entre les spins du système. La démonstration complète est longue; nous présentons uniquement les résultats. Seiden obtient pour les corrélations à deux spins:

$$\begin{aligned}\langle S_j^z S_{j+p}^z \rangle &= \delta^p \frac{S^2}{3} \\ \langle s_j^z S_{j+p}^z \rangle &= -\Lambda \delta^{p-1} \frac{sS}{3} \quad p > 0 \\ \langle s_j^z s_{j+p}^z \rangle &= \Lambda^2 \delta^{p-1} \frac{s^2}{3} \quad p > 0\end{aligned}\quad \text{Eq I-2}$$

avec:

$$\begin{aligned}\delta &= \frac{a_1}{3a_0} \\ \Lambda &= 2 \left[\frac{b_1}{3a_0} + \frac{b_0}{a_0} \right] \\ a_0 &= 4 \left[\frac{\text{sh } v}{v} - \frac{\text{ch } v}{v^2} + \frac{1}{v^2} \right] \\ a_1 &= 12 \left[\left(\frac{1}{v} + \frac{12}{v^3} \right) \text{sh } v - \left(\frac{5}{v^2} + \frac{12}{v^4} \right) \text{ch } v - \frac{1}{v^2} + \frac{12}{v^4} \right] \\ b_0 &= \frac{1}{v} [\text{ch } v - 1] \\ b_1 &= 3 \left[\left(\frac{1}{v} + \frac{4}{v^3} \right) \text{ch } v - \frac{4}{v^2} \text{sh } v + \frac{1}{v} - \frac{4}{v^3} \right]\end{aligned}\quad \text{Eq I-3}$$

et:

$$\begin{aligned}v &= -\frac{JS}{kT} \\ S &= S_{\text{Mn}} = \frac{5}{2}, \quad s = s_{\text{Cu}} = \frac{1}{2}\end{aligned}\quad \text{Eq I-4}$$

En utilisant l'équation Eq II-14 de la première partie, on obtient finalement l'expression de $\chi_M T$:

$$\chi_M T = \frac{N\beta^2}{3k} \left[g_{\text{Mn}}^2 S_{\text{Mn}}^2 \left(\frac{S+1}{S} + 2 \frac{\delta}{1-\delta} \right) - \frac{4g_{\text{Mn}}g_{\text{Cu}}\Lambda sS}{1-\delta} + g_{\text{Cu}}^2 \left(s(s+1) + \frac{2\Lambda^2 s^2}{1-\delta} \right) \right] \quad \text{Eq I-5}$$

Dans l'équation Eq I-5 nous avons considéré les autocorrélations:

$$\langle S_i^z S_i^z \rangle = \frac{S(S+1)}{3} \quad \text{et} \quad \langle s_i^z s_i^z \rangle = \frac{s(s+1)}{3} \quad \text{Eq I-6}$$

afin que la limite haute température de $\chi_M T$ corresponde à la limite de Curie. A partir de l'équation Eq I-5 on ajuste les paramètres d'échange et les facteurs Zeeman locaux des ions cuivre et manganèse en comparant avec les points expérimentaux. Il est déraisonnable de prendre en compte les points à basse température pour deux raisons:

- L'équation Eq I-5 ne prend pas en compte les interactions interchaînes, or elles existent puisque le système s'ordonne magnétiquement aux basses températures.

- L'approximation spin classique n'est pas valable sur toute la gamme de température. Aux basses températures les effets quantiques apparaissent. D'autres modèles ont été développés pour tenir compte de l'aspect quantique du spin des ions manganèse. Le calcul est numérique. Il ne donne pas de solution analytique et de plus il ne prend pas en compte la différence entre les facteurs Zeeman locaux.

Nous choisissons arbitrairement d'exclure de l'ajustement les points en dessous de 40 K. Le meilleur accord entre la loi théorique et les points expérimentaux est obtenu pour $J = -25 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Mn}} = 2.00$ et $g_{\text{Cu}} = 2.40$ (Figure I-5). Cette valeur est à comparer avec les résultats de Y. Pei et al.⁵⁰ ($J = -23,4 \text{ cm}^{-1}$). La valeur de J est en bon accord avec ce qui a déjà été établi pour ce type de pont.

I.C. Spectroscopie d'absorption

I.C.1. Sur poudre

I.C.1.a. Spectre à température ambiante

La Figure I-7 représente le spectre à température ambiante de MnCupba mesuré avec la sphère de réflexion diffuse (voir annexe).

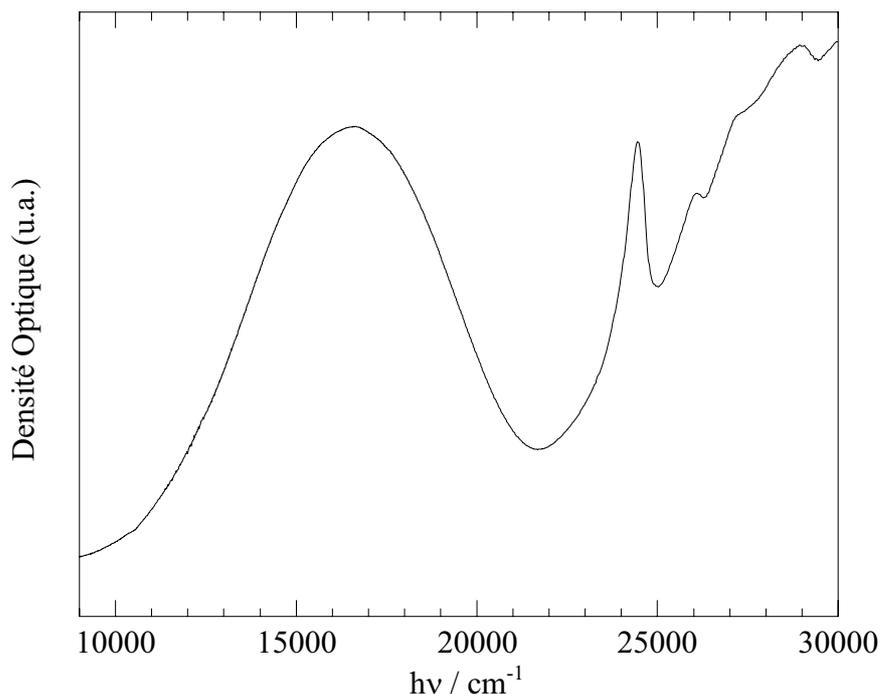


Figure I-7: Spectre d'absorption de MnCupba à température ambiante sur poudre.

Le spectre correspond à ce que l'on attend pour un système $Mn^{2+}Cu^{2+}$. Le maximum de la bande d'absorption de l'ion cuivre est situé à 16500 cm^{-1} . L'environnement local autour de l'ion cuivre (CuN_2O_3) est identique dans MnCupba et dans le composé $MnCu_2$ linéaire et la bande d'absorption de l'ion cuivre est sensiblement à la même position dans les deux composés.

La bande centrée à 24450 cm^{-1} correspond à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ de l'ion manganèse. Les bandes situées à plus haute énergie correspondent également à des transitions interdites de spin de l'ion manganèse. Nous ne les détaillerons pas. Le lecteur intéressé se référera au chapitre I pour les attributions de ces bandes. Néanmoins, une ambiguïté demeure sur l'origine de la bande à 26084 cm^{-1} . En effet, l'énergie de cette bande correspond exactement à l'énergie de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ assistée par la vibration ν_{C-O} du pont oxamate. Cette remarque est vraie pour tous les composés étudiés au cours de ce travail.

I.C.1.b. Etudes en température

La variation des spectres d'absorption en fonction de la température dans la région ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ est donnée sur la Figure I-8. Nous avons utilisé la même technique que celle décrite pour les composés trinucéaires $MnCu_2$ (pastille de composé pur). Sur chaque spectre nous avons retranché une ligne de base commune.

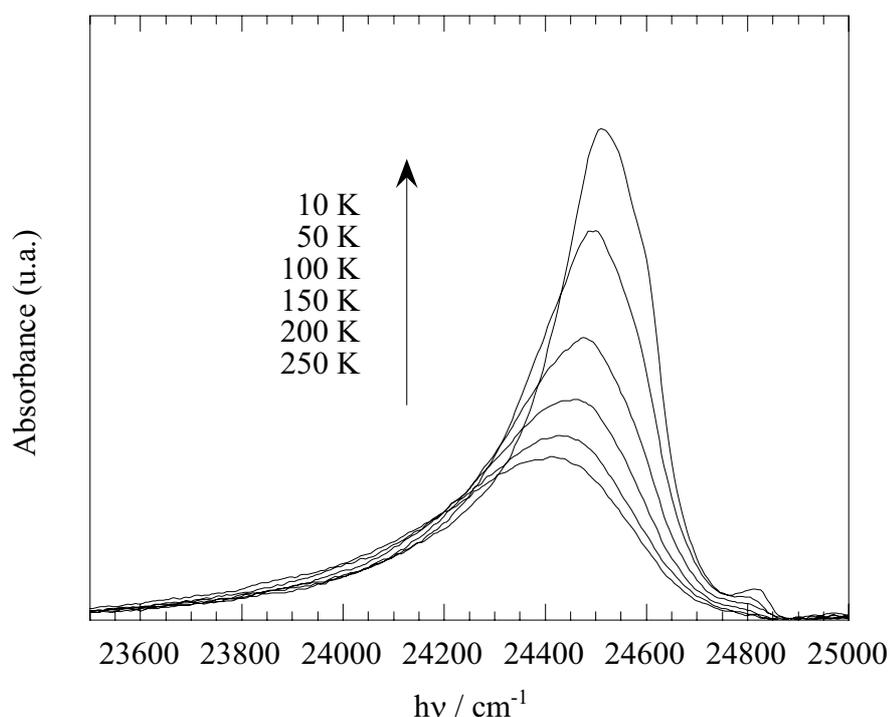


Figure I-8: Spectre de MnCupba en pastille pure pour différentes températures.

Le massif est principalement constitué d'une bande centrée à 24515 cm^{-1} à 10 K et 24415 cm^{-1} à 250 K. Aux basses températures nous notons l'apparition d'un épaulement à environ 24600 cm^{-1} et d'une bande supplémentaire à 24815 cm^{-1} .

Dans MnCupba, le manganèse interagit avec deux ions cuivre à travers un pont oxamate avec un centre de symétrie sur le manganèse. Cet environnement est identique à celui du composé $MnCu_2$ linéaire. MnCupba est plus cristallin que $MnCu_2$ linéaire et l'on pourrait s'attendre à ce que les spectres des chaînes soient mieux résolus que ceux du composé trinucéaire. Nous observons le contraire. A notre avis, cet effet est dû à la dimensionnalité du système (continuum des niveaux d'énergie).

En comparant ces spectres avec ceux du composé $MnCu_2$ linéaire, on attribue la bande centrée à 24515 cm^{-1} à la transition vers l'état 4A_1 , l'épaulement à 24600 cm^{-1} à la transition vers l'état 4E . A ce jour l'origine de la bande à 24815 cm^{-1} est inconnue; son intensité n'est pas reproductible.

Le maximum de la bande du manganèse se déplace de 100 cm^{-1} vers les basses énergies entre 10 et 250 K. Un comportement analogue a été observé dans un trinucéaire Mn_2Cu ,⁵⁶ il a été attribué à la structure irrégulière des états de spin dans l'état fondamental et dans l'état excité $^4\text{A}_1$ de l'ion manganèse. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

I.C.1.c. Interprétations théoriques

Dans les complexes polynucléaires que nous avons étudiés jusqu'à présent, les niveaux d'énergie du système étaient discrets dans l'état fondamental et dans les états excités. Le mécanisme de Tanabe permet de calculer les intensités intrinsèques des sous-transitions permises par les règles de Laporte. Dans les systèmes infinis, le spectre des niveaux d'énergie est continu et il faut adopter une méthode différente pour interpréter les variations thermiques de l'intensité absorbée par la transition $^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{A}_1, ^4\text{E}$. En 1971, Shinagawa et al. ont proposé un modèle pour interpréter la spectroscopie d'absorption des transitions interdites de spin dans les systèmes infinis.⁵⁷

L'intensité absorbée par la transition $^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{A}_1, ^4\text{E}$ du $j^{\text{ème}}$ ion manganèse dans la chaîne MnCupba s'écrit:

$$I_j^\xi(T) = \sum_{l,l'} \langle P_{j,l}^{\dagger\xi} P_{j,l'}^\xi \rangle \quad \text{Eq I-7}$$

avec:

$$\vec{P}_{j,l} = \sum_{i=1}^5 \vec{\pi}_{\text{Mn}_j\text{Cu}_i} \left(\vec{s}_{\text{Mn}_j} \cdot \vec{s}_{\text{Cu}_i} \right) \quad \text{Eq I-8}$$

Les symboles braket signifient la moyenne thermique (et non les éléments de matrice), $\xi = x, y, z$ les directions de polarisation du champ électrique du faisceau incident, le symbole \dagger signifie l'opérateur adjoint. La définition des termes de l'équation Eq I-8 a été introduite dans la première partie. Le moment de transition $P_{j,l}$ s'écrit sous une autre forme en utilisant la théorie des tenseurs irréductibles.⁵⁸

$$\vec{P}_{j,l} = \vec{\Pi}_{j,l} \left(\vec{\sigma}_j \cdot \vec{s}_l \right) \quad \text{Eq I-9}$$

⁵⁶ C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 2103, 33, **1994**.

⁵⁷ K. Shinagawa, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 1280, 30, **1971**.

⁵⁸ M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Student Edition, p. 151, Academic Press **1978**.

avec:

$$\bar{\Pi}_{j,l} = \sum_{i=1}^5 \bar{\pi}_{\text{Mn}_i\text{Cu}_1} \sqrt{\frac{2}{2S+1}} \langle S_j \parallel \bar{s}_{\text{Mn}_j} \parallel S_j^* = S_j - 1 \rangle \quad \text{Eq I-10}$$

Nous ne mentionnerons plus par la suite la nature des ions métalliques. $\bar{\sigma}_j$ se réfère au $j^{\text{ème}}$ ion manganèse et \bar{s}_l au $l^{\text{ème}}$ ion cuivre. Les éléments de matrice de l'opérateur $\bar{\sigma}_j$ sont définis par:

$$\begin{aligned} \langle S-1, M_S - 1 | \sigma_- | S, M_S \rangle &= \langle S, M_S | \sigma_-^\dagger | S-1, M_S - 1 \rangle = \sqrt{\frac{(S+M_S)(S+M_S-1)}{2S(2S-1)}} \\ \langle S-1, M_S + 1 | \sigma_+ | S, M_S \rangle &= \langle S, M_S | \sigma_+^\dagger | S-1, M_S + 1 \rangle = -\sqrt{\frac{(S-M_S)(S-M_S-1)}{2S(2S-1)}} \\ \langle S-1, M_S | \sigma_z | S, M_S \rangle &= \langle S, M_S | \sigma_z^\dagger | S-1, M_S \rangle = -\sqrt{\frac{(S+M_S)(S-M_S)}{2S(2S-1)}} \end{aligned} \quad \text{Eq I-11}$$

avec:

$$\begin{aligned} \sigma_+ &= \sigma_x + i\sigma_y \\ \sigma_- &= \sigma_x - i\sigma_y \end{aligned} \quad \text{Eq I-12}$$

Les opérateurs σ_z , σ_+ , σ_- connectent l'état fondamental caractérisé par un spin S et l'état excité caractérisé par un spin $S-1$. D'après l'équation Eq I-7, on a:

$$I_j^\xi(T) = \sum_{l,l'} \sum_{\alpha,\beta} \Pi_{j,l}^\xi \Pi_{j,l'}^\xi \langle s_{l\alpha} \sigma_{j\alpha}^\dagger \sigma_{j\beta} s_{l'\beta} \rangle \quad \text{Eq I-13}$$

Les produits d'opérateurs $\sigma_\alpha^\dagger \sigma_\beta$ ($\forall \alpha, \beta = x, y, z$) s'expriment en fonction des opérateurs de spin S_x , S_y , S_z de l'état fondamental. Nous donnons un exemple afin de comprendre le principe du calcul.

$$\sigma_z^\dagger \sigma_z = \frac{1}{6} - \frac{1}{6S(2S-1)} (3S_z^2 - S(S+1)) \quad \text{Eq I-14}$$

Le lecteur intéressé trouvera dans la référence 57 l'ensemble des expressions utilisées. Les relations de commutation des opérateurs de spin et l'utilisation des équations du type Eq I-14 permettent d'aboutir à:

$$I_j^\xi(T) = \sum_{l,l'} \Pi_{j,l}^\xi \Pi_{j,l'}^\xi \left[\frac{1}{6} \langle \bar{s}_l \cdot \bar{s}_{l'} \rangle + \frac{i}{4S} \langle \bar{S}_j \cdot [\bar{s}_l \times \bar{s}_{l'}] \rangle - \frac{1}{2S(2S-1)} \langle \bar{s}_l \cdot \mathbf{Q}_j \cdot \bar{s}_{l'} \rangle \right] \quad \text{Eq I-15}$$

avec:

$$Q_{j\alpha\beta} = \frac{1}{2}(S_{j\alpha}S_{j\beta} + S_{j\beta}S_{j\alpha}) - \frac{1}{3}\delta_{\alpha,\beta}S(S+1) \quad \alpha,\beta = x, y, z \quad \text{Eq I-16}$$

Nous ne considérons que l'effet des deux ions cuivre les plus proches voisins de l'ion manganèse. La sommation sur l et l' porte sur les spins \vec{s}_j et \vec{s}_{j-1} . La symétrie d'une paire $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ est C_{2v} avec l'axe d'ordre 2 parallèle à l'axe Mn-Cu (voir Figure I-9).

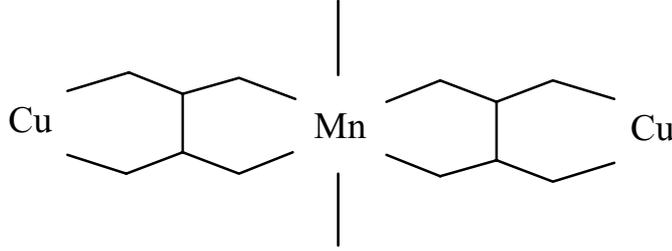


Figure I-9: Trinucléaire $\text{Cu}^{2+}\text{-Mn}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ dans une chaîne MnCupba.

Les vecteurs $\vec{\pi}_{\text{Mn,Cu}}$ sont colinéaires à cet axe. Par conséquent, la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ est polarisée parallèlement à l'axe cristallographique \vec{b} . On a:

$$\vec{\Pi}_{j,j-1} = -\vec{\Pi}_{j,j} = -\Pi_{j,j}\vec{b} \quad \text{Eq I-17}$$

où \vec{b} est le vecteur unitaire suivant la direction des chaînes. L'équation Eq I-15 devient:

$$I_j(T) = (\Pi_{j,j}^b)^2 \left[\begin{aligned} & \frac{1}{6} \underbrace{\langle \vec{s}_j \cdot \vec{s}_j \rangle}_{(1)} + \frac{i}{4S} \underbrace{\langle \vec{S}_j \cdot [\vec{s}_j \times \vec{s}_j] \rangle}_{(2)} - \frac{1}{2S(2S-1)} \underbrace{\langle \vec{s}_j \cdot \mathbf{Q}_j \cdot \vec{s}_j \rangle}_{(3)} \\ & - \frac{1}{6} \underbrace{\langle \vec{s}_j \cdot \vec{s}_{j-1} \rangle}_{(4)} - \frac{i}{4S} \underbrace{\langle \vec{S}_j \cdot [\vec{s}_j \times \vec{s}_{j-1}] \rangle}_{(5)} + \frac{1}{2S(2S-1)} \underbrace{\langle \vec{s}_j \cdot \mathbf{Q}_j \cdot \vec{s}_{j-1} \rangle}_{(6)} \end{aligned} \right] \quad \text{Eq I-18}$$

+ même expression avec $\vec{s}_j \Leftrightarrow \vec{s}_{j-1}$

Il est intéressant de noter que $I_j(T)$ ne dépend pas explicitement de l'état excité atteint, excepté au travers des coefficients $\Pi_{j,j}^b$. Aucune approximation n'a été effectuée pour obtenir l'équation Eq I-18. Cette méthode est très intéressante car elle ne nécessite pas de décrire quantitativement l'état excité. Quelque soit la nature des interactions (ferromagnétique ou antiferromagnétique) dans l'état excité ${}^4A_1, {}^4E(\text{Mn}^{2+})$ la variation thermique de l'intensité absorbée sera identique.

Nous devons maintenant calculer les fonctions de corrélation entre les opérateurs de spin de l'équation Eq I-18 ((1), (2),..., (6)). Certaines d'entre elles ont déjà été utilisées pour le calcul de χ_{MT} .

- (1) $\langle \vec{s}_j \cdot \vec{s}_j \rangle = s(s+1)$ Eq I-19

- (2) On a:

$$\vec{s}_j \times \vec{s}_j = i\vec{s}_j \quad \text{Eq I-20}$$

par conséquent:

$$\langle \vec{S}_j \cdot [\vec{s}_j \times \vec{s}_j] \rangle = i \langle \vec{S}_j \cdot \vec{s}_j \rangle = -i\Lambda s S \quad \text{Eq I-21}$$

- (3) En utilisant les règles de commutation sur les opérateurs de spin S_x, S_y, S_z ainsi que l'équation Eq I-16 on écrit:

$$\langle \vec{s}_j \cdot \mathbf{Q}_j \cdot \vec{s}_j \rangle = \langle (\vec{s}_j \cdot \vec{S}_j) (\vec{S}_j \cdot \vec{s}_j) \rangle - \frac{1}{3} S(S+1)s(s+1) + \frac{1}{2} \langle \vec{S}_j \cdot \vec{s}_j \rangle \quad \text{Eq I-22}$$

Les opérateurs de spin $s = 1/2$ présentent des propriétés particulières et:⁵⁹

$$\langle (\vec{s}_j \cdot \vec{S}_j) (\vec{S}_j \cdot \vec{s}_j) \rangle = s^2 S(S+1) - s \langle \vec{S}_j \cdot \vec{s}_j \rangle \quad \text{Eq I-23}$$

En remplaçant s par $1/2$ dans les équations Eq I-23 et Eq I-22 on obtient finalement:

$$\langle \vec{s}_j \cdot \mathbf{Q}_j \cdot \vec{s}_j \rangle = 0 \quad \text{Eq I-24}$$

- (4) $\langle \vec{s}_j \cdot \vec{s}_{j+1} \rangle = \Lambda^2 s^2$ Eq I-25

Pour calculer les termes (5) et (6) de l'équation Eq I-18, nous utilisons la même démarche que dans l'équation Eq I-22 et obtenons:

$$\langle \vec{s}_j \cdot \mathbf{Q}_j \cdot \vec{s}_{j-1} \rangle = \langle (\vec{s}_j \cdot \vec{S}_j) (\vec{S}_j \cdot \vec{s}_{j-1}) \rangle - \frac{1}{3} S(S+1) \langle \vec{s}_j \cdot \vec{s}_{j-1} \rangle - \frac{i}{2} \langle \vec{S}_j \cdot [\vec{s}_j \times \vec{s}_{j-1}] \rangle \quad \text{Eq I-26}$$

Les ions manganèse sont situés sur un centre de symétrie. Par conséquent, la deuxième partie de l'équation Eq I-18 est strictement identique à la première. Les fonctions de corrélations à deux ou quatre spins sont identiques deux à deux en remplaçant $\vec{s}_j \Leftrightarrow \vec{s}_{j-1}$. On démontre alors:

- (5) $\langle \vec{S}_j \cdot [\vec{s}_j \times \vec{s}_{j-1}] \rangle = \langle \vec{S}_j \cdot [\vec{s}_{j-1} \times \vec{s}_j] \rangle = -\langle \vec{S}_j \cdot [\vec{s}_j \times \vec{s}_{j-1}] \rangle = 0$ Eq I-27

⁵⁹ C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique*; p. 963, Hermann: Paris 1977.

Nous faisons l'approximation suivante:

$$\left\langle \left(\vec{s}_j \cdot \vec{S}_j \right) \left(\vec{S}_j \cdot \vec{s}_{j-1} \right) \right\rangle \approx \left\langle \vec{s}_j \cdot \vec{S}_j \right\rangle \left\langle \vec{S}_j \cdot \vec{s}_{j-1} \right\rangle = \Lambda^2 s^2 S^2 \quad \text{Eq I-28}$$

On aboutit à:

$$\bullet (6) \left\langle \vec{s}_j \cdot \mathbf{Q}_j \cdot \vec{s}_{j-1} \right\rangle = \frac{S(2S-1)}{3} \Lambda^2 s^2 \quad \text{Eq I-29}$$

En injectant les équations Eq I-19, Eq I-21, Eq I-24, Eq I-25, Eq I-27 et Eq I-29 dans l'équation Eq I-18 on obtient:

$$I_j(T) = 2 \left(\Pi_{jj}^b \right)^2 \left[\frac{1}{6} s(s+1) + \frac{\Lambda s}{4} \right] \quad \text{Eq I-30}$$

Parmi les termes de l'équation Eq I-30, Λ dépend du rapport JS/kT (voir les équations Eq I-3 et Eq I-4), les autres termes sont des constantes.

Soit:

$$A = \sum_{i=1}^5 \pi_{\text{Mn}_i\text{Cu}_i}^b \left\langle S_j \left\| \vec{s}_{\text{Mn}_i} \right\| S_j^* = S_j - 1 \right\rangle \quad \text{Eq I-31}$$

On obtient pour la limite haute température $I_j(\infty)$:

$$I_j(\infty) = \frac{A^2}{12} \quad \text{Eq I-32}$$

Correspondant à deux fois la limite haute température obtenue pour une paire, en accord avec les résultats du chapitre précédent.

Nous savons que l'approximation spin classique n'est pas valable pour les faibles valeurs de $kT/|J|$. Pour la chaîne ferromagnétique, l'intensité absorbée est nulle à 0 K. Est ce que cela a un sens physique ou est-ce dû à l'approximation spin classique?

Soit une chaîne $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ contenant N paires $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ où l'interaction entre le manganèse et le cuivre est ferromagnétique. Lorsque les deux ions sont dans leurs états fondamentaux, l'état de plus basse énergie est caractérisé par un spin total $S = N(S_{\text{Mn}} + S_{\text{Cu}})$. Considérons maintenant un ion manganèse dans un état excité ${}^4A_1, {}^4E$. Le spin total maximum est $S^* = N(S_{\text{Mn}} + S_{\text{Cu}}) - 1$. Toutes les sous-transitions sont interdites par la règle de Laporte sur le spin à $T = 0$ K. L'intensité absorbée est nulle au zéro absolu. L'approximation spin-classique donne les mêmes résultats que le modèle quantique pour une chaîne $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ ferromagnétique au zéro absolu.

I.C.1.d. Comparaison expérience théorie

Nous comparons l'expression théorique (Eq I-30) avec les données expérimentales pour $T > 40$ K. L'intensité est déterminée en prenant l'aire intégrée de tout le massif centré vers 24400 cm^{-1} . Le meilleur ajustement est obtenu pour $J = -28,3 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est proche de celle déduite des mesures magnétiques ($J = -25 \text{ cm}^{-1}$). L'ajustement, cependant, n'est pas excellent. L'intensité expérimentale varie beaucoup plus en fonction de la température que ne le prévoit la théorie.

Notre modèle est basé sur l'approximation classique pour le spin de l'ion manganèse, la projection du spin \vec{S} sur l'axe \vec{z} est $S \cos(\psi)$ où ψ est l'angle entre le vecteur \vec{S} et l'axe \vec{z} . Une autre approximation peut être employée. Les valeurs propres de l'opérateur S^2 sont $S(S+1)$. Nous considérons alors que la longueur du vecteur caractérisant le spin classique est $\sqrt{S(S+1)}$ et non S . Ce changement d'approximation ne modifie pas la démarche suivie pour le calcul. Dans les équations Eq I-4, Eq I-21 et Eq I-28, S doit être remplacé par $\sqrt{S(S+1)}$. L'expression finale de la variation de l'intensité absorbée en fonction de la température devient:

$$I_j(T) = 2(\Pi_{jj}^b)^2 \left[\frac{1}{6} s(s+1) + \frac{1}{4S} \Lambda s \sqrt{S(S+1)} - \frac{1}{6} \Lambda^2 s^2 + \frac{S+1}{3(2S-1)} \Lambda^2 s^2 \right] \quad \text{Eq I-33}$$

Le meilleur ajustement entre l'équation Eq I-33 et les données expérimentales ($T > 40$ K) est obtenu pour $J = -25 \text{ cm}^{-1}$. L'accord expérience-théorie est pratiquement parfait pour les températures supérieures à 40 K. Les courbes expérimentales et théoriques sont comparées sur la Figure I-10.

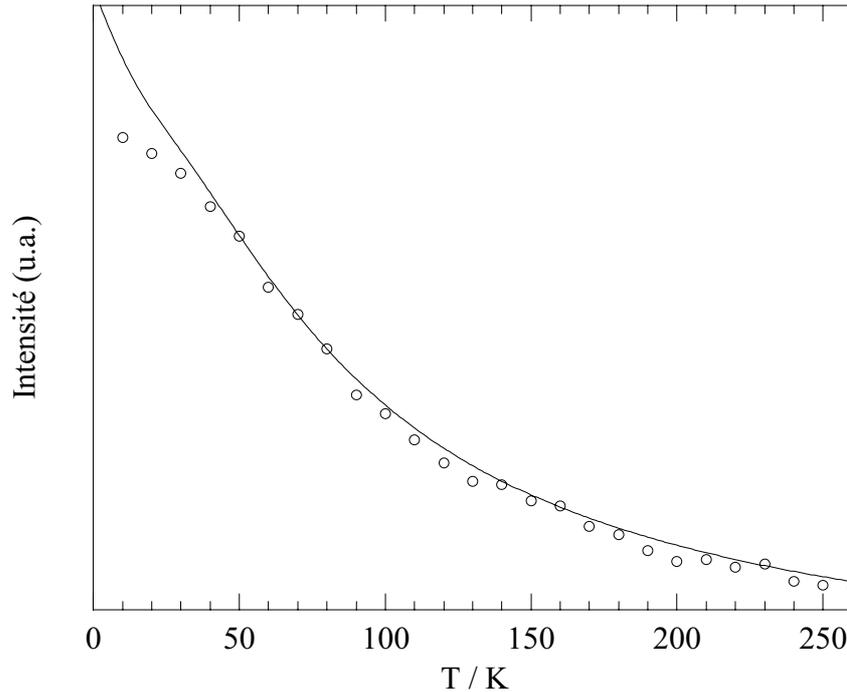


Figure I-10: Variation de l'intensité de la bande ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ dans MnCuPba en fonction de la température; (cercles) points expérimentaux, (trait plein) courbe théorique.

La seconde approximation que nous avons effectuée pour le spin classique modifie les limites basses températures. Avec $\sqrt{S(S+1)}$ comme valeur du spin classique, au zéro absolu l'intensité absorbée par une chaîne ferromagnétique est supérieure à zéro et ne correspond plus à ce que l'on attend (l'erreur reste néanmoins faible, inférieure à 10 %). Cette approximation semble mieux adaptée aux chaînes $Mn^{2+}Cu^{2+}$ ferrimagnétiques. Elle donne d'excellents résultats pour $T > 40$ K.

Pour les températures inférieures à 30 K, la courbe théorique s'écarte fortement de la courbe expérimentale. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène:

* L'approximation spin classique est trop draconienne. A basse température on observe des phénomènes liés au caractère quantique des spins.

* L'effet des interactions interchaînes à l'origine de l'ordre antiferromagnétique à 2,2 K n'est pas pris en compte dans le modèle.

I.C.1.e. Et le déplacement de la bande?

La position du maximum de la bande se déplace en fonction de la température. Cette bande est centrée à 24415 cm^{-1} à 250 K et 24515 cm^{-1} à 10 K (voir Figure I-8). Ce phénomène a été observé dans MnCu_3 . Il est lié à la structure des états de spin dans l'état fondamental et dans l'état excité et le déplacement de la bande est corrélé aux valeurs de J et J^* .

Dans le composé Mn_2Cu où le manganèse et le cuivre interagissent à travers un pont oxamate, Mathonière et al.⁵⁶ ont décrit la variation thermique de la position de la bande ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}(\text{Mn}^{2+})$. Le maximum se déplace de 80 cm^{-1} vers les basses énergies entre 10 et 290 K. Les auteurs interprètent cette évolution en considérant $J = -28,2 \text{ cm}^{-1}$ et $J^* = -45 \text{ cm}^{-1}$. Dans MnCupba figurent également des fragments Mn_2Cu et l'on est tenté de conclure sur une valeur de J^* proche de -45 cm^{-1} .

Néanmoins, le fragment unitaire responsable de la variation thermique de l'intensité absorbée est MnCu_2 . Dans le chapitre II nous avons vu que pour les deux composés étudiés, le maximum de la bande ne se déplaçait pas en fonction de la température. La présence de la bande chaude A' dans la partie basse énergie du spectre du composé MnCu_2 linéaire nous a permis de déterminer J^* . Dans MnCupba nous n'observons pas de bande chaude. Pour déterminer la valeur de J^* dans MnCupba , il est nécessaire de développer un modèle spécifique adapté à la dimensionnalité du système; il y a une infinité de sous-transitions permises. Nous avons développé un modèle basé sur l'énergie moyenne de la transition⁶⁰ et non sur l'énergie du maximum d'absorption. Nos résultats théoriques ne sont pas en accord avec les données expérimentales.

I.C.1.f. Spectres sur monocristaux

Les cristaux que nous avons synthétisés ont une forme de plaquette. Des études par diffraction des rayons X montrent que le plus grand axe de cristallisation est parallèle à l'axe cristallographique \bar{c} . Le plus petit axe de cristallisation est parallèle à \bar{a} . La Figure I-11 donne l'orientation des axes d'un cristal par rapport aux axes cristallographiques.

⁶⁰ T. Fujiwara, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 912, 32, 1972.

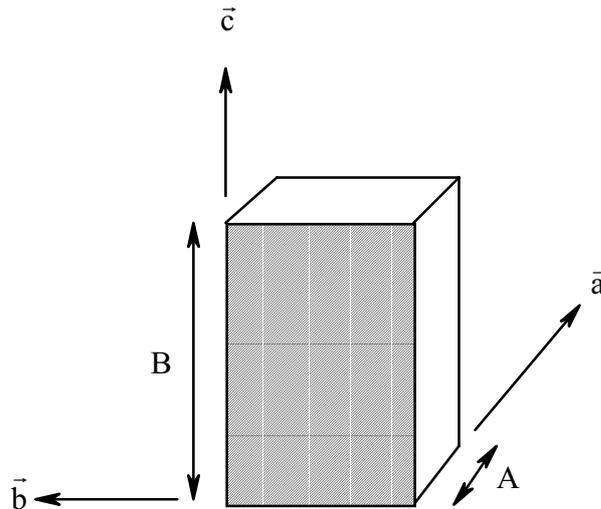


Figure I-11: Orientation des axes cristallographiques par rapport aux axes du cristal.

Par souci de clarté nous avons exagéré le rapport A/B , en réalité on a $A/B < 1/10$. Nous notons que parfois, les mystères de la cristallogénèse aidant, certains monocristaux sont obtenus sous forme d'allumettes. La taille des cristaux suivant les directions \vec{a} et \vec{b} sont identiques. On peut ainsi étudier la spectroscopie d'absorption en lumière polarisée suivant les trois directions des axes cristallographiques.

La face bc des cristaux est fortement dichroïque. Les cristaux apparaissent bleu clair lorsque la lumière est polarisée parallèlement à l'axe cristallographique \vec{c} , et bleu foncé lorsqu'elle est polarisée suivant \vec{b} .

I.C.1.f.i. Spectres à température ambiante

Nous avons étudié deux faces des cristaux: la face bc et la face ac .

- Spectres de la face bc

La Figure I-12 représente le spectre de la face bc en lumière polarisée enregistré sur un cristal d'une épaisseur de 0,025 mm.

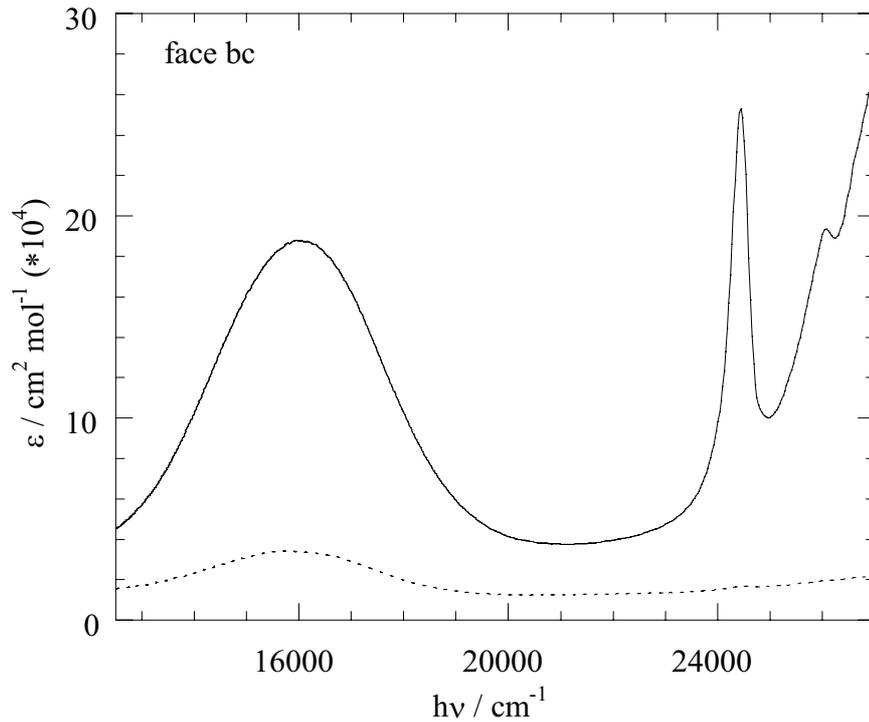


Figure I-12: Spectre en lumière polarisée à température ambiante de la face bc d'un monocristal de MnCuPb; (trait plein) // \vec{b} , (trait pointillé) // \vec{c} .

Le dichroïsme observé à l'oeil est clair sur les spectres. Il est dû essentiellement à la polarisation de la bande de l'ion cuivre centrée à 16000 cm^{-1} . Considérons la symétrie idéalisée C_{4v} pour le chromophore CuN_2O_3 . Les axes et les termes spectroscopiques sont donnés sur la Figure I-13.

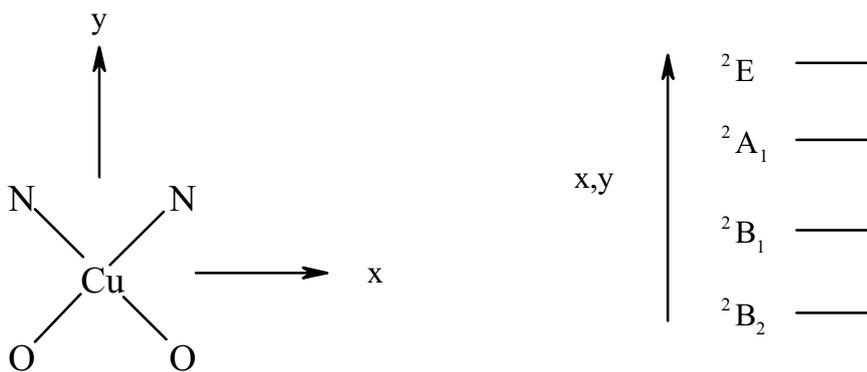


Figure I-13: Chromophore de l'ion Cu^{2+} et transitions optiques.

En se référant à la première partie, une transition dipolaire électrique est permise si le produit direct $\Gamma \times \mu \times F$ contient la représentation irréductible totalement symétrique dans le groupe de symétrie considéré. Dans la symétrie C_{4v} , la transition correspondant à la promotion

d'un électron d'une des orbitales profondes (xz,yz) vers l'orbitale simplement occupée (xy) est polarisée dans le plan (x,y).

Les données structurales montrent que les plans (x,y) des chromophores de l'ion cuivre (voir Figure I-13) ne sont pas tous orientés de la même façon dans le cristal. Ceci est illustré sur la Figure I-14.

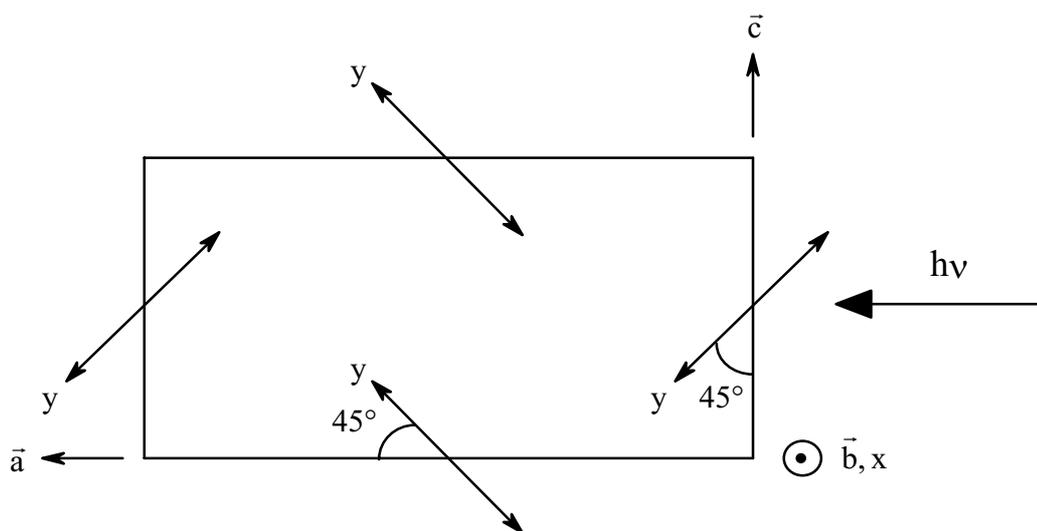


Figure I-14: Représentation schématique de l'empilement des chaînes $Mn^{2+}Cu^{2+}$ dans le cristal dans la face ac.

La Figure I-14 représente la vue de la face ac. Les plans (x,y) sont vus en coupe et représentés par des segments. L'indication "y" correspond à la direction représentée sur la Figure I-13. L'axe des chaînes est perpendiculaire au plan de la feuille. Les chromophores des ions cuivre se divisent en deux groupes dont les plans (x,y) sont à 90° les uns des autres et font un angle de $\pm 45^\circ$ avec l'axe \vec{a} . Sachant que l'intensité absorbée est équitablement répartie entre les directions de polarisation x et y, l'intensité absorbée suivant l'axe \vec{c} devrait être égale à $(\cos 45^\circ)^2 = 0,5$ fois l'intensité dans la direction \vec{b} . Le rapport observé est supérieur à deux (environ 4 à 5).

Dans la partie ultra-violet du spectre ($h\nu > 26000 \text{ cm}^{-1}$), nous observons la partie basse énergie d'une bande très intense (et très large) se situant dans le lointain UV. De par son intensité, la transition mise en jeu est vraisemblablement un transfert de charge métal-ligand ($Cu^{2+} \rightarrow \text{oxamate}$) qui est logiquement polarisé suivant l'axe \vec{b} . Cette transition de transfert de charge peut donner de l'intensité aux transitions "d-d" par l'intermédiaire des vibrations du réseau en accroissant la polarisation suivant l'axe des chaînes.

La polarisation de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ de l'ion manganèse est très spectaculaire. Le mécanisme de Tanabe prévoit que la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ est polarisée parallèlement à l'axe de la paire, c'est à dire l'axe \vec{b} . L'accord entre ce modèle et l'expérience est parfait. Cette étude est une des toutes premières concernant les spectres en lumière polarisée des bandes interdites de spin dans un système hétérobimétallique.⁶¹

• Spectres de la face ac

D'après ce que nous venons de voir sur l'empilement des chaînes Mn-Cu dans la structure (voir Figure I-14), les spectres de la face ac en lumière polarisée suivant \vec{a} et \vec{c} devraient être identiques. Ce n'est pas ce que nous observons pour la bande du cuivre. Cette bande est deux fois plus intense dans la direction \vec{c} que dans la direction \vec{a} (non représenté). A ce jour nous n'avons pas d'explication à ce phénomène. Pour la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ de l'ion manganèse les différences sont minimales.

I.C.1.f.ii. Etudes en température

Les cristaux absorbent énormément dans la direction \vec{b} et il n'a pas été possible d'enregistrer les spectres d'absorption dans cette direction jusqu'aux basses températures à cause d'effets de saturation. Les spectres d'absorption sont très fortement polarisés dans la direction des chaînes $Mn^{2+}Cu^{2+}$ et on peut considérer que les spectres sur poudre correspondent aux spectres sur monocristaux dans la direction \vec{b} . Nous perdons néanmoins des informations car les spectres sont moins bien résolus sur poudre que sur monocristal.

Nous présentons les résultats pour les polarisations \vec{a} et \vec{c} . La Figure I-15 et la Figure I-16 donnent les spectres d'absorption pour les polarisation \vec{a} et \vec{c} à différentes températures dans la région de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ de l'ion manganèse.

⁶¹ U. Schmid, H.U. Güdel, R.D. Willett, *Inorg. Chem.*, p. 2977, 21, **1982**.

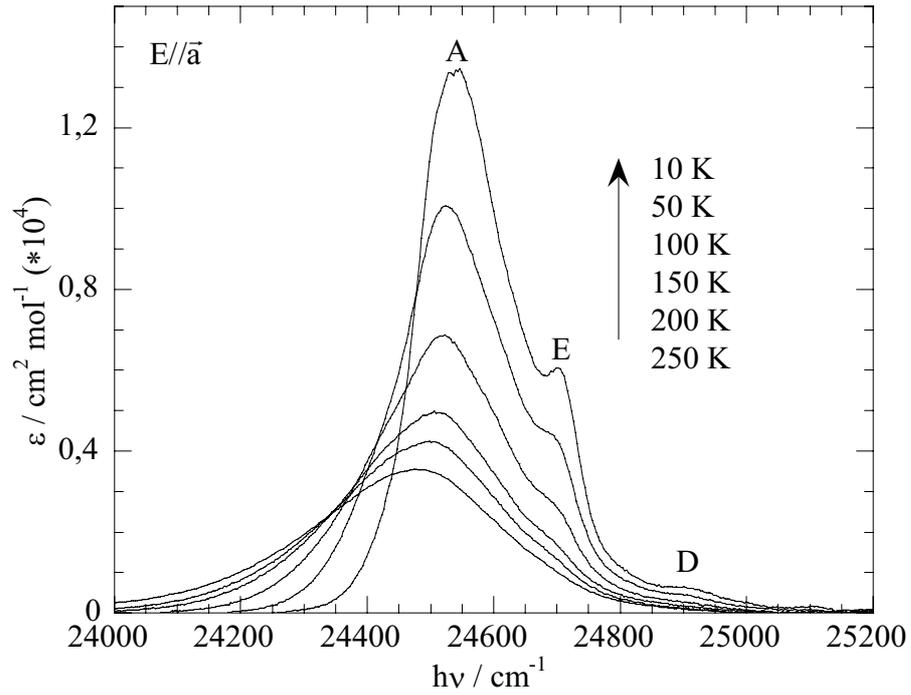


Figure I-15: Spectres en lumière polarisée dans la direction \vec{a} à différentes températures.

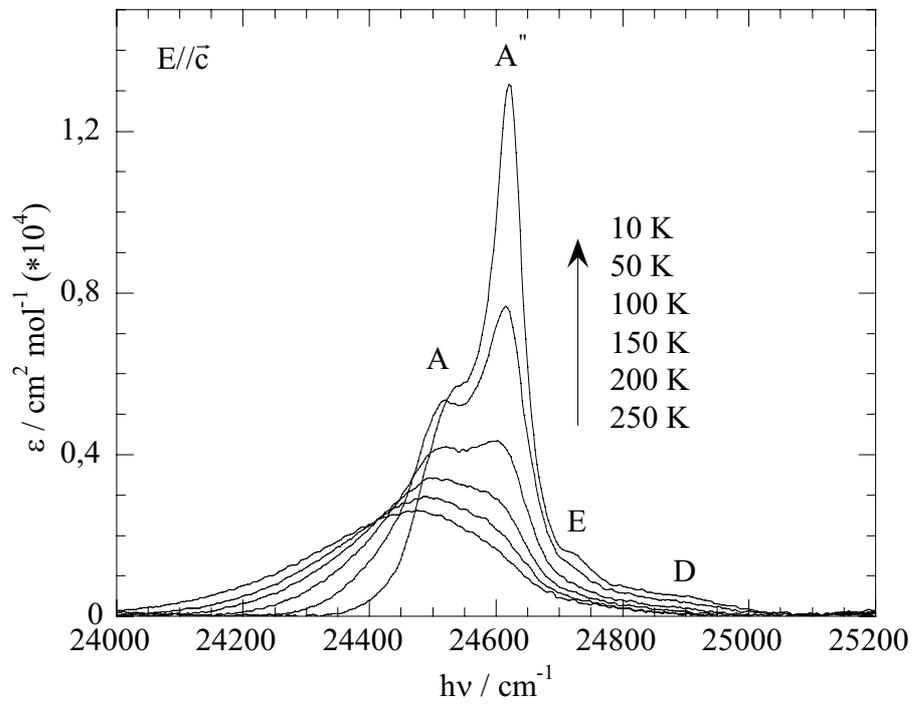


Figure I-16: Spectres en lumière polarisée dans la direction \vec{c} à différentes températures.

La variation thermique des spectres est très prononcée dans les deux directions de polarisation. A température ambiante, les spectres sont identiques. Ils sont constitués d'une bande centrée à 24460 cm^{-1} . Au fur et à mesure que l'on baisse la température des différences apparaissent.

A $T = 10 \text{ K}$, le spectre suivant \bar{a} est constitué de trois bandes: $A = 24540 \text{ cm}^{-1}$, $E = 24710 \text{ cm}^{-1}$, $D = 24915 \text{ cm}^{-1}$. On a $D-A = 375 \text{ cm}^{-1}$, énergie proche de la vibration Mn-O(H₂O). Nous concluons que la bande associée à $D(A+\nu_{\text{Mn-O}})$ est une transition électronique assistée vibroniquement.

Les spectres à basse température dans la direction \bar{c} sont très différents par rapport à la direction \bar{a} . En effet, on observe l'apparition pour $T < 130 \text{ K}$ de la bande A'' centrée à 24620 cm^{-1} . Cette bande est très fine de largeur à mi-hauteur 70 cm^{-1} . Elle est totalement polarisée dans la direction \bar{c} . Comme nous l'avons déjà remarqué, en considérant des chaînes isolées entre elles, la structure ne permet pas de prévoir une quelconque différence entre les deux polarisations. La dépendance en température de cette bande exclut un mécanisme de l'ion isolé. L'origine de cette bande est vraisemblablement à relier à l'interaction d'échange. La translation suivant l'axe \bar{c} correspond aux distances interchaînes entre centres métalliques les plus courtes ($5,21 \text{ \AA}$). Les interactions interchaînes se font à travers l'espace; elles sont de faible amplitude. Il est difficile d'imaginer qu'elles soient à l'origine de la polarisation de la bande A'' . L'épaule sur les spectres de poudre à 24600 cm^{-1} a été attribué à la transition vers l'état 4E . Or il est possible que cet épaulement corresponde à la bande A'' .

L'origine de la bande E, visible dans les deux directions de polarisation à basse température, n'est pas connue. La symétrie locale autour de l'ion manganèse est basse (D_{2h}) et l'état 4E éclate en deux composantes sous l'effet de la distorsion de l'octaèdre. La bande E pourrait être due à une de ces deux composantes.

Pour le spectre $E // \bar{c}$, la bande principale A à 300 K n'apparaît que sous la forme d'un épaulement à 10 K . On estime la position de la bande A dans la direction \bar{c} à 24540 cm^{-1} , position identique à la direction \bar{a} . Si on compare attentivement les spectres des figures I-15 et I-16, on s'aperçoit que la bande A n'a pas la même dépendance thermique dans les deux directions. Il n'est pas possible de déconvoluer les spectres mais il est probable que dans la direction \bar{c} l'intensité de A augmente avec la température. On observe l'inverse dans la direction \bar{a} . Le maximum de la bande A se déplace vers les basses énergies avec l'augmentation de la température comme pour les mesures sur poudre.

Dans la partie précédente, nous avons considéré la symétrie C_{2v} de la paire $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ dans MnCuPba. Le ligand oxamate n'a pas réellement les mêmes propriétés de symétrie que le groupe C_{2v} , dû aux atomes d'azote coordonnés à l'ion Cu^{2+} . Par conséquent, le mécanisme de

Tanabe donne une petite contribution à l'intensité perpendiculairement à l'axe des chaînes et parallèle à l'axe y de la Figure I-13. L'ion manganèse est sur un centre de symétrie et on obtient:

$$\Pi_{j,j-1}^y = -\Pi_{j,j}^y \quad \text{Eq I-34}$$

Finalement, l'expression de la variation de l'intensité en fonction de la température est identique dans les directions de polarisation \vec{a} et \vec{c} que dans la direction \vec{b} . De même, nous avons supposé que les chaînes $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ étaient linéaires, or l'angle entre la direction $\text{Cu}^{2+}\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ et l'axe \vec{b} est différent de zéro (11°). La polarisation parallèle à l'axe $\text{Cu}^{2+}\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ donne une composante suivant les axes \vec{a} et \vec{c} . Dans ce cas aussi la fonction $I_j(T)$ reste inchangée (voir Eq I-33). L'ajustement entre les variations théoriques et expérimentales de l'intensité pour les directions de polarisation perpendiculaire à l'axe \vec{b} donne: $J = -22,6 \text{ cm}^{-1}$ pour la polarisation \vec{a} et -26 cm^{-1} pour la polarisation \vec{c} en bon accord avec les mesures sur poudre. Ces résultats prouvent que les phénomènes observés dans ces directions de polarisation résultent du mécanisme d'échange.

Le coefficient d'absorption croît de façon très importante dans la zone proche de 24300 cm^{-1} lorsque la température augmente pour les deux directions de polarisations des Figures I-15 et I-16. Cet effet est beaucoup plus marqué pour les mesures sur monocristaux que pour les mesures sur poudre. Cela traduit la présence de bandes chaudes dans cette région. En raisonnant sur un trinuélaire $\text{Cu}^{2+}\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ comme dans le chapitre II, l'écart d'énergie entre la bande chaude et la bande froide dépend directement des valeurs des paramètres J et J^* . L'effet de dimensionnalité ne permet pas de déterminer la position de la bande froide (elle évolue en fonction de la température). Il semble néanmoins acquis que J^* n'est pas très différent de ce qui a été mesuré sur le composé MnCu_2 linéaire ($\approx +40 \text{ cm}^{-1}$).

II. Etude du composé $\text{Mn}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Dans le but de poursuivre nos investigations, nous avons décidé d'étudier des composés dopés de formule générale $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présentant de faibles taux de dopage en manganèse, ceci pour deux raisons:

* La probabilité d'avoir des interactions interchaînes entre les atomes de manganèse est réduite.

* Les clusters de spin les plus probables sont les trinuélaire $\text{Cu}^{2+}\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$. Nous étudions ainsi des entités de taille finie.

II.A. Synthèse et caractérisation structurale

Nous avons synthétisé des cristaux de formule $\text{Mn}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que nous noterons par la suite MnMgCupba. Le protocole de synthèse est identique à celui de la chaîne pure MnCupba, excepté que dans la partie gauche du tube en H on a un mélange entre un sel de manganèse et un sel de magnésium. Les cristaux obtenus ont la même couleur et la même forme que MnCupba mais sont plus petits. Le taux de dopage a été déterminé par spectroscopie d'absorption atomique. D'après les études de diffraction des rayons X, la structure de MnMgCupba est isomorphe à celle de MnCupba. Les paramètres de maille sont pratiquement identiques dans les deux composés.

II.B. Spectres de la face bc

Les cristaux de MnMgCupba sont également dichroïques et les bandes d'absorption des ions manganèse et cuivre sont fortement polarisés suivant la direction \vec{b} (non représenté). La Figure II-1 représente les spectres d'absorption de MnMgCupba dans la région ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}$ de l'ion manganèse en lumière polarisée suivant la direction \vec{b} à différentes températures.

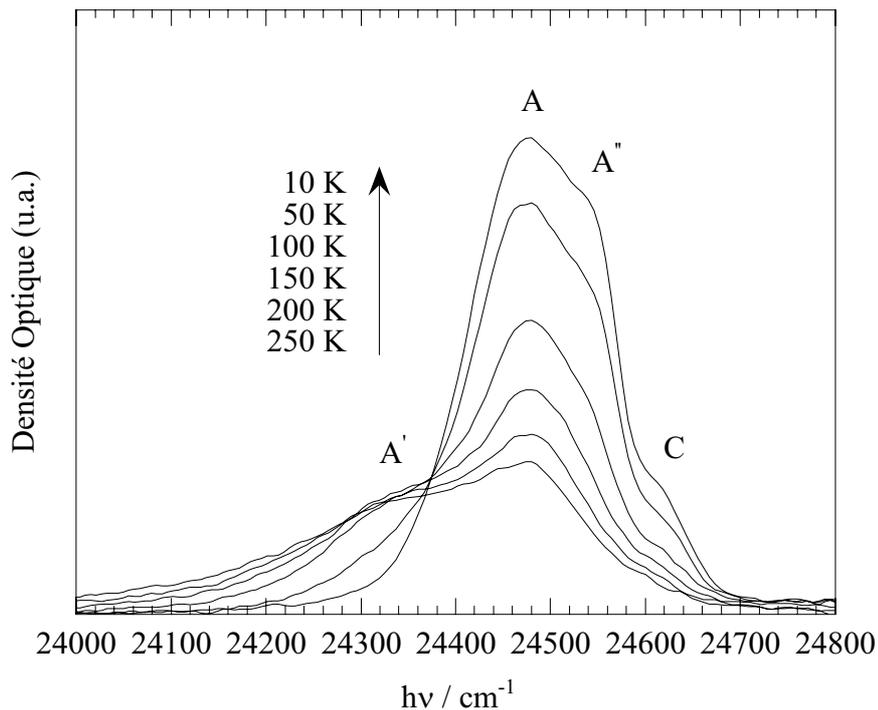


Figure II-1: Spectres d'absorption du composé MnMgCupba en lumière polarisée suivant \vec{b} pour différentes températures.

Les spectres sont constitués de quatre bandes notées A, A', A'' et C: $A' = 24325 \text{ cm}^{-1}$, $A = 24480 \text{ cm}^{-1}$, $A'' = 24540 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 24624 \text{ cm}^{-1}$. Les trinuécléaires $\text{Cu}^{2+}\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ résultant du dopage sont très semblables à ceux du composé MnCu_2 linéaire. Le pont

transmettant l'interaction entre centres métalliques est identique. Les bandes A', A et C ont la même énergie et la même dépendance thermique que dans MnCu₂ linéaire. Cela confirme que nous observons principalement des entités trinuécléaires.

Les caractéristiques thermiques des bandes A et A' sont identiques à ce que l'on a observé dans MnCu₂ linéaire. Les interprétations sont identiques (voir chapitre II). A' correspond à la bande chaude $|5/2,0\rangle \rightarrow |5/2,1\rangle$ et A à la bande froide $|3/2,1\rangle \rightarrow |3/2,0\rangle$ (les notations sont celles du chapitre II). Avec $J = -26 \text{ cm}^{-1}$ on détermine $J^* = +40 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant l'équation Eq III-12 du chapitre II.

La bande A'' est à la même énergie que la bande principale observée dans MnCupba. On est tenté d'attribuer cette bande à des clusters de plus haute nucléarité. L'écart d'énergie entre A et A'' est de 60 cm^{-1} . L'épaule sur le spectre de MnCupba (voir Figure I-8) est situé à $+85 \text{ cm}^{-1}$ de la bande principale (centrée à 24515 cm^{-1} à 10 K). Il est possible que ces deux épaulements aient la même origine dans MnCupba et MnMgCupba.

II.C. Spectres de la face ac

La Figure II-2 représente les spectres d'absorption d'un monocristal de MnMgCupba en lumière polarisée suivant \bar{a} et \bar{c} à $T = 20 \text{ K}$.

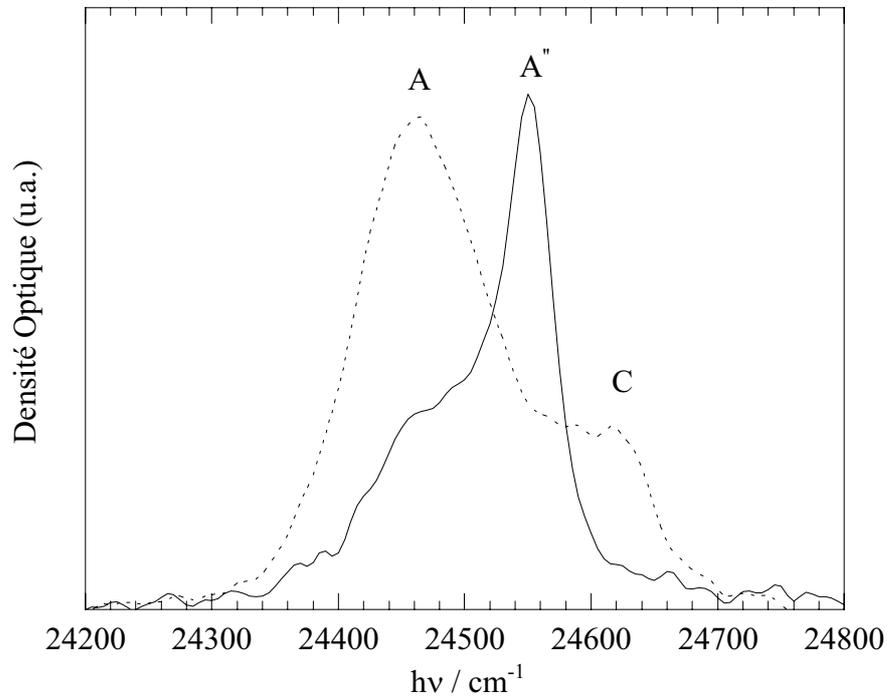


Figure II-2: Spectres à $T = 20 \text{ K}$ du composé MnMgCupba en lumière polarisée suivant \bar{a} et \bar{c} ; (trait plein) // \bar{c} , (trait pointillé) // \bar{a} .

La petite taille du monocristal donne des spectres plus bruyants que pour MnCupba. Les spectres sont similaires à ce qui a été observé sur MnCupba excepté que l'ensemble des bandes est déplacé d'environ 80 cm^{-1} vers les basses énergies. Les polarisations des bandes A'' et C sont identiques dans MnCupba et MnMgCupba; A'' est polarisée suivant \bar{c} et C suivant \bar{a} .

Dans la direction \bar{a} nous observons les bandes A et C centrées respectivement à 24465 cm^{-1} ($= [24540 - 75] \text{ cm}^{-1}$) et 24615 cm^{-1} ($= [24700 - 85] \text{ cm}^{-1}$). Le rapport d'intensité entre ces deux bandes est pratiquement identique dans MnCupba et MnMgCupba. Contrairement à la direction \bar{b} nous n'observons pas d'épaule à 24540 cm^{-1} . L'hypothèse du paragraphe précédent sur la présence de clusters de plus haute nucléarité est donc fautive.

Dans la direction \bar{c} , le spectre de MnMgCupba est strictement identique à celui de MnCupba en décalant les bandes de 80 cm^{-1} vers les basses énergies. Nous avons A et A'' centrées respectivement à 24460 cm^{-1} ($= [24540 - 80] \text{ cm}^{-1}$) et 24550 cm^{-1} ($= [24620 - 80] \text{ cm}^{-1}$). Le rapport d'intensité entre ces deux bandes est identique pour MnCupba. La bande A'' n'est donc pas reliée à la dimensionnalité du système, c'est à dire des chaînes $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$. De même, la bande A'' n'est pas due à des interactions interchaînes entre centres métalliques.

Les variations thermiques des bandes A'' et C de la Figure II-2 sont identiques aux bandes équivalentes dans MnCupba (non représenté). La variation de la bande A est plus prononcée dans le composé dopé que dans le composé pur. Dans un trinuélaire $\text{Cu}^{2+}\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$, la bande A correspond à une seule transition (bande froide) alors que dans la chaîne on observe l'enveloppe d'une infinité de transitions (bandes chaudes+bandes froides). Les largeurs à mi-hauteur de toutes les bandes sont plus faibles dans le composé dopé pour les mêmes raisons; dans le trinuélaire les niveaux d'énergie sont discrets, dans la chaîne il s'agit d'un continuum.

Cette étude sur un composé dopé a montré sans ambiguïté que J^* est supérieur à zéro (interaction ferromagnétique) et est du même ordre de grandeur que J en valeur absolue. Bien que peu utilisée jusqu'alors par la communauté des chimistes moléculaires,^{62,63} la technique du dopage nous a permis d'obtenir des informations précieuses. A ce jour, nous ne pouvons pas donner d'explication sur l'origine de la bande A''. Il ne semble pas que la dimensionnalité du système soit à l'origine de cette bande. Sa polarisation est liée à l'empilement des paires $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ dans la structure et non à la structure de la paire elle-même. Pour avoir confirmation, il serait souhaitable d'obtenir des cristaux du composé MnCu_2 linéaire.

⁶² S.-I. Okhoshi, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, p. 268, 36, 1997.

⁶³ S.-I. Okhoshi, S. Yorozu, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.*, p. 1040, 70, 1997.

III. Déshydratation de MnCupba

Nous avons mentionné dans le chapitre II que la déshydratation d'un composé pouvait être une technique pour modifier ses propriétés magnétiques. Par exemple, le composé $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3$ est un aimant de couleur bleue à $T < 4,6 \text{ K}$.⁶⁴ Après le chauffage de la poudre microcristalline à 100° C sous vide pendant 48 H, le composé est partiellement déshydraté, de formule $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_2$ et de couleur violette; il s'aimante à $T_c = 30 \text{ K}$.⁶⁵

Nous avons appliqué le même protocole sur le composé MnCupba, excepté que nous avons déshydraté un monocristal sous forme de plaquette (si l'épaisseur du cristal est supérieure à 0,1 mm il se brise). Le monocristal change lentement de couleur, du bleu vers le violet, de l'extérieur vers l'intérieur. Les propriétés magnétiques sont inchangées entre la phase bleue et la phase violette. La Figure III-1 représente le spectre à température ambiante de la phase bleue et violette en lumière polarisée.

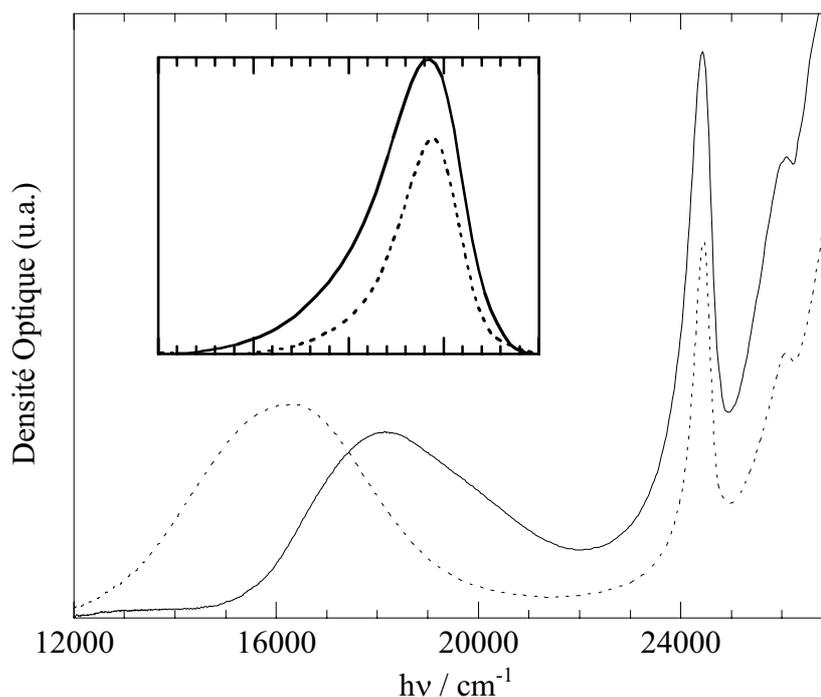


Figure III-1: Spectres de MnCupba en lumière polarisée suivant l'axe \vec{b} ; (trait plein) phase violette, (trait pointillé) phase bleue.

⁶⁴ O. Kahn, Y. Pei, M. Verdagner, J.-P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 782, 110, **1988**.

⁶⁵ K. Nakatani, P. Bergerat, E. Codjovi, C. Mathonière, Y. Pei, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 3978, 30, **1991**.

Le maximum de la bande de l'ion cuivre est déplacé vers les hautes énergies, de 16000 cm^{-1} pour le composé bleu à 18143 cm^{-1} pour le composé violet. Cette valeur est très proche de celle observée dans MnCu_2 coudé (17950 cm^{-1}). Durant le chauffage, la molécule d'eau en position apicale sur l'ion cuivre est arrachée à la structure. Le composé redevient bleu progressivement à l'air ambiant ($\approx 48 \text{ h}$). Le processus déshydratation \leftrightarrow réhydratation est parfaitement réversible mais les cristaux sont beaucoup plus fragiles après avoir subi un cycle complet.

Nous n'avons pas tenté de résoudre la structure de la phase déshydratée. Néanmoins, le réarrangement structural après le départ de la molécule d'eau est sans doute de faible importance car le cristal n'est pas endommagé par le processus et les propriétés magnétiques ne sont pas modifiées.

La position de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ de l'ion manganèse n'évolue pas. La polarisation de la bande reste elle aussi identique (non représentée). Par contre, l'intensité de la bande est modifiée. L'aire intégrée de la bande est environ deux fois plus grande dans la phase violette que dans la phase bleue (voir insert de la Figure III-1). Deux effets se combinent: la bande est plus large et le coefficient maximum d'absorption augmente. Nous notons que les bandes se situant dans l'UV semble évoluer dans le même sens.

Les facteurs clés qui gouvernent l'intensité des bandes interdites de spin sont les coefficients $\bar{\pi}_{\text{Mn,Cu}}$ (moments dipolaires induits par l'échange). L'expression théorique de ces coefficients s'obtient en reconsidérant le mécanisme d'échange en présence d'un champ électrique.⁶⁶ Les paramètres les gouvernant sont mal connus et il est au moins aussi difficile de calculer les coefficients $\bar{\pi}_{\text{Mn,Cu}}$ que le paramètre d'interaction J .

La présence (ou non) d'une molécule d'eau en position apicale sur l'ion cuivre ne modifie pas la valeur du paramètre d'échange. Par contre la petite modification induite par le départ de cette molécule d'eau modifie l'intensité d'une transition localisée sur un ion situé à plus de 5 \AA . Des travaux supplémentaires théoriques et expérimentaux sont nécessaires afin de comprendre les principes physiques qui sont à l'origine de ce phénomène.

L'augmentation de la largeur de la bande s'accompagne d'une augmentation de l'assymétrie de celle-ci. Ce point est intéressant. Les différences observées entre MnCu_2 linéaire et MnCu_2 coudé (voir chapitre II) en ce qui concerne l'allure des spectres ne proviennent-elle pas de la présence ou non de la molécule d'eau en position apicale sur l'ion cuivre? Une étude en température du composé dopé MnMgCu_2 déshydraté devrait répondre à cette question.

⁶⁶ K.-I. Gondaira, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 1527, 21, 1966.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons franchi le pas de la dimensionnalité en étudiant un système monodimensionnel $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$. Le caractère infini des chaînes ferrimagnétiques nous a obligé à modifier l'approche qui était la notre sur les molécules isolées. Le modèle que nous avons développé est toujours basé sur le formalisme de Tanabe.

Les données expérimentales ont été interprétées avec succès à partir de ce modèle. Le paramètre d'interaction $J = -25 \text{ cm}^{-1}$ issu des mesures optiques sur poudre est parfaitement identique à celui issu des mesures magnétiques et en bon accord avec les résultats déjà obtenus pour ce type de pont. A nouveau, nous avons pu déduire des mesures optiques le paramètre d'interaction $J^* = +35 \text{ cm}^{-1}$ lorsque l'ion manganèse est dans l'état excité ${}^4A_1, {}^4E$. J^* est identique dans la chaîne MnCupba et dans le composé trinuécléaire de spin MnCu₂ linéaire. Cela semble logique car le ligand pontant est identique dans les deux composés. Nous avons utilisé la technique du dopage pour déterminer J^* dans les chaînes MnCupba. Cette technique est dans ce cas extrêmement puissante car elle permet de "diminuer" la taille du système et rend les interprétations plus faciles.

La transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ de l'ion manganèse est totalement polarisée dans la direction parallèle à l'axe des chaînes. Cela démontre l'efficacité du modèle de Tanabe. Nous avons effectué les mesures sur poudre car l'intensité absorbée pour la polarisation parallèle à l'axe des chaînes est trop importante pour la mesurer jusqu'aux basse températures. Bien que très faibles, nous avons enregistré les spectres dans les directions perpendiculaires à l'axe des chaînes. Tous les phénomènes observés pour ces directions de polarisations ne sont pas compris. En particulier, la polarisation et la dépendance thermique de la bande A'' centré à 24620 cm^{-1} qui ne peuvent être reliées à un mécanisme de l'ion isolé et au mécanisme d'échange intrachaîne.

Jusqu'à présent il y a eu très peu d'études concernant la spectroscopie d'absorption en lumière polarisée de systèmes hétérobiméalliques. Les données expérimentales manquent afin de comparer les résultats. Des études supplémentaires sur des monocristaux de composés présentant diverses topologies sont nécessaires.

3^{ème} Partie

Propriétés Magnétiques et

Optiques de Systèmes

Bidimensionnels

$\text{Cat}_2\text{M}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3$

Depuis les travaux pionniers de Miller¹ et Kahn² en 1986, un nombre croissant de groupes de recherche s'est intéressé à la synthèse et à l'étude des propriétés magnétiques des aimants à base moléculaire. Dans ces systèmes, les entités porteuses du moment magnétique peuvent être de nature différente: des ions de transitions de la 1^{ère} et 2^{ème} série,^{2,3,4} des radicaux organiques,⁵ ou des ions terres rares.⁶ Les aimants à base moléculaire contiennent souvent deux centres magnétiques différents contenus dans la série énoncée ci-dessus.

Dans la première partie de ce travail, nous avons donné les bases des concepts directeurs pour synthétiser des aimants à base moléculaire: contrôle de la dimensionnalité du spin (système d'Heisenberg, XY ou d'Ising) et contrôle de la dimensionnalité du réseau (chaînes, plans, systèmes tridimensionnels). Dans cette partie nous présentons les résultats d'une étude que nous avons entreprise sur une famille de composés de formule générale $(\text{Cat}^+)_2\text{M}_2[\text{Cu}^{2+}(\text{opba})]_3 \cdot n\text{solv}$ où solv représente des molécules de solvant (H_2O et/ou DMSO), Cat^+ un cation, M un ion divalent de transition de la première série et opba=*ortho*-phénylènebis(oxamato). Ces composés sont constitués d'une structure de base commune: des plans ferrimagnétiques anioniques hexagonaux $[\text{M}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3]^{n-}$.^{7,8,9,10}

Sur cette base, il nous a paru intéressant d'étudier les rôles respectifs du cation Cat^+ (taille et pouvoir coordinant) et du métal M (magnétiquement isotrope ou anisotrope). Comment ces différents paramètres vont-ils influencer les propriétés magnétiques? Pour répondre à ces questions, nous avons étudié en détail les propriétés magnétiques en champ statique (DC) et en champ alternatif (AC) de cette famille. Pour $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ nous avons la possibilité de poursuivre nos investigations sur la spectroscopie d'absorption des systèmes couplés $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ dans des composés de plus grande dimensionnalité, en particulier des systèmes bidimensionnels.

¹ J.S. Miller, J.C. Calabrese, A.J. Epstein, R.W. Bigelow, J.H. Zang, W.M. Reiff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1026, **1986**.

² Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J.-P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 428, 108, **1986**.

³ J. Larionova, B. Mombelli, J. Sanchiz, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 679, 37, **1998**.

⁴ J. Larionova, J. Sanchiz, S. Golhen, L. Ouahab, O. Kahn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 953, **1998**.

⁵ R. Chiarelli, M.A. Novak, A. Rassat, J.L. Tholence, *Nature*, p. 147, 363, **1993**.

⁶ F. Bartolomé, J. Bartolomé, R.L. Oushoorn, O. Guillou, O. Kahn, *J. Magn. Magn. Mat.*, p. 1711, 140-144, **1995**.

⁷ H.O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J.-P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 6738, 115, **1993**.

⁸ H.O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science*, p. 447, 261, **1993**.

⁹ H.O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 3866, 116, **1994**.

¹⁰ H.O. Stumpf, Y. Pei, C. Michaut, O. Kahn, J.-P. Renard, L. Ouahab, *Chem. Mater.*, p. 257, 6, **1994**.

I. Synthèses et caractérisations structurales

L'ensemble des synthèses a été effectuée au laboratoire par Daniel J. Price¹¹, Maria G. F. Vaz¹² et Joulia Larionova¹³. Elles s'inspirent des synthèses réalisées par Humberto O. Stumpf durant son travail de thèse.¹⁴

I.A. Synthèses des précurseurs $(\text{Cat}^+)_2[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}\cdot\text{S}$

Les composés $(\text{Cat}^+)_2\text{M}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3\cdot n\text{solv}$ sont synthétisés à partir de précurseurs métallo-organiques de formule générale $(\text{Cat}^+)_2[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}\cdot\text{S}$ avec S = molécules de solvation. La Figure I-1 représente la structure de la brique $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$:

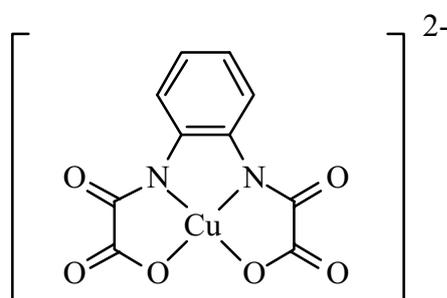


Figure I-1: Schéma de la brique $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$.

Nous avons synthétisé différents précurseurs avec $\text{Cat}^+=\text{Na}^+$, K^+ , Cs^+ , NMe_4^+ (tétraméthylammonium), NEt_4^+ (tétraéthylammonium), NBu_4^+ (tétrabutylammonium), Merad^+ , Etrad^+ où $\text{Me}(\text{Et})\text{rad}^+$ correspond à 2-(1-méthyl(éthyl)pyridinium-4-yl)-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide. Nous donnons ici les principales étapes des protocoles de synthèse.

Les synthèses des précurseurs ne contenant pas les radicaux organiques Etrad^+ et Merad^+ sont identiques. Ils sont obtenus en faisant coprécipiter une solution contenant le ligand $\text{opbaEt}_2\text{H}_2$, $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le cation Cat^+ .¹⁴

La synthèse des radicaux organiques est décrite dans la littérature.^{14,15} La Figure I-2 donne le schéma du cation Etrad^+ :

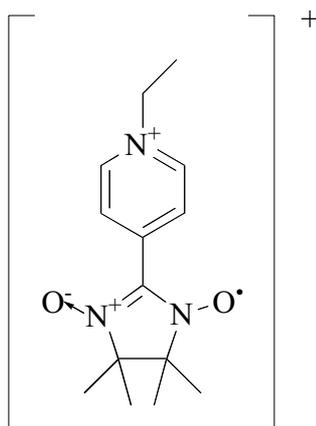
¹¹ School of Chemical Sciences, University of East Anglia, Norwich, NR4 7TJ, UK.

¹² Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, MG 31.270-901, Brazil.

¹³ Laboratoire des Sciences Moléculaires.

¹⁴ Thèse Humberto O. Stumpf, Université d'Orsay, 1993.

¹⁵ Thèse Maria G.F. Vaz, Universidade Federal de Minas Gerais, soutenance prévue en 1999.

Figure I-2: Schéma du cation Etrad⁺.

Les précurseurs $(\text{Cat}^+)_2[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-} \cdot \text{S}$ avec $\text{Cat}^+ = \text{Merad}^+, \text{Etrad}^+$ sont obtenus en ajoutant $\text{Et}(\text{Me})\text{rad}^+\text{I}$ à une solution contenant le précurseur $(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-} \cdot \text{S}$.¹⁵

La structure du précurseur avec Etrad⁺ a été résolue par Stéphane Golhen et Lahcène Ouahab.¹⁶ Elle est constituée d'une unité $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ et de deux radicaux organiques Etrad⁺. Un des radicaux est faiblement lié à l'ion Cu^{2+} par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène des fonctions nitroxydes (voir Figure I-3). La liaison chimique Cu-O de longueur 2,83 Å est faible. L'autre cation Etrad⁺ est isolé dans la structure.

¹⁶ Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, UMR CNRS N° 6511, Université de Rennes I, 35042 Rennes.

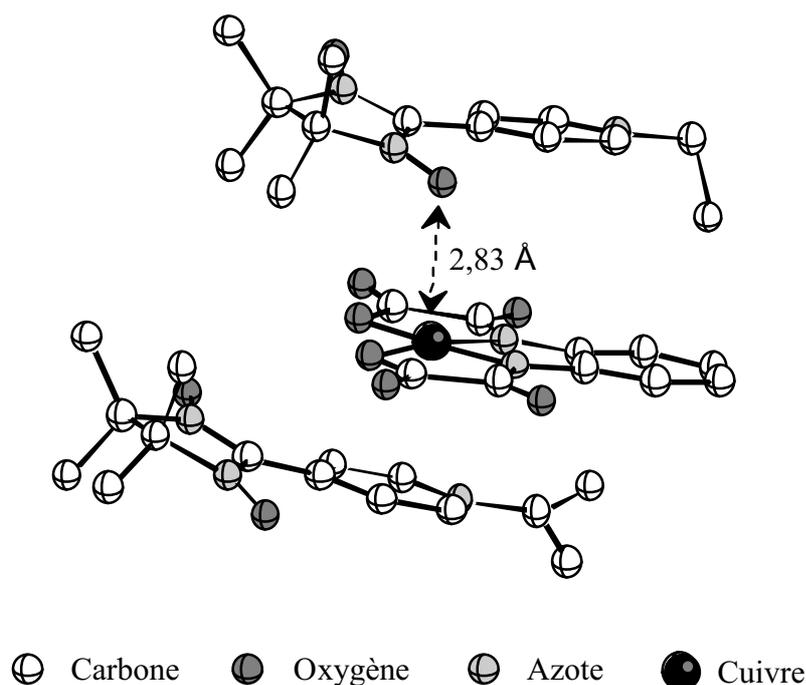


Figure I-3: Structure du précurseur $(\text{Etrad})_2\text{Cu}(\text{opba})$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvation n'ont pas été représentés.

Les cations Merad^+ et Etrad^+ sont, dans notre cas, des cations coordinants par rapport aux cations alcalins (Na^+ , K^+ , Cs^+) et sels d'ammonium quaternaires (NMe_4^+ , NEt_4^+ , NBu_4^+). De plus, les radicaux nitronyl-nitroxydes sont porteurs d'un électron célibataire, ce qui introduit un moment magnétique supplémentaire dans le système.¹⁷ Dans ce type de radicaux le spin $s = 1/2$ est totalement délocalisé entre les deux groupements N-O (voir Figure I-2).¹⁸ De part leur stabilité chimique et les propriétés d'aimants pour certains d'entre eux, ils sont largement utilisés dans le domaine du magnétisme moléculaire.¹⁹

¹⁷ Les propriétés magnétiques du précurseur $(\text{Etrad})_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont données dans: M.G.F. Vaz, L.M.M. Pinheiro, H.O. Stumpf, A.F.C. Alacântara, S. Golhen, L. Ouahab, O. Cador, C. Mathonière, O. Kahn, Sousmis à *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**.

¹⁸ A. Zhedlev, V. Barone, M. Bonnet, B. Delley, A. grand, E. Ressouch, P. Rey, R. Subra, J. Schweitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 2019, 116, **1994**.

¹⁹ Proceedings of the Fifth International Conference on Molecular-Based Magnets, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 306, **1997**.

I.B. Synthèses des composés $(\text{Cat}^+)_2\text{M}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot n\text{solv}$

Les synthèses ont été effectuées avec deux métaux M différents: Mn^{2+} et Co^{2+} . Les composés finaux $(\text{Cat}^+)_2\text{M}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot n\text{solv}$ sont obtenus en faisant réagir les précurseurs $(\text{Cat}^+)_2[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-} \cdot \text{S}$ avec un sel du métal M. Les synthèses sont décrites dans la littérature.^{20,15,17} Les synthèses avec les radicaux organiques sont beaucoup plus délicates que celles avec les autres cations Cat^+ .

Le Tableau I-1 récapitule les formules chimiques des composés obtenus par analyse chimique ainsi que les abréviations que nous utiliserons par la suite.

formule chimique	abréviation
$(\text{NMe}_4)_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 4\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NMe}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$
$(\text{NEt}_4)_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 4\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NEt}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$
$(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 6\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$
$\text{Na}_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 11\text{DMSO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$
$\text{K}_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 11\text{DMSO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$
$(\text{NMe}_4)_2\text{Co}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 7\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NMe}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$
$(\text{NBu}_4)_2\text{Co}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 6\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NBu}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$
$\text{Na}_2\text{Co}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 6\text{DMSO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$
$\text{K}_2\text{Co}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 12\text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$
$\text{Cs}_2\text{Co}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot 5\text{DMSO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$
$(\text{Merad})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$
$(\text{Merad})_2\text{Co}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_{0,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Merad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$
$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_{3,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$
$(\text{Etrad})_2\text{Co}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$

Tableau I-1: Formules chimiques et abréviations pour les composés $(\text{Cat}^+)_2\text{M}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot n\text{solv}$.

²⁰ O. Cador, D.J. Price, J. Larionova, C. Mathonière, O. Kahn, J.V. Yakhmi, *J. Mater. Chem.*, p. 1263, 7, 1997.

I.C. Structures des composés $(Cat^+)_2M_2[Cu(opba)]_3 \cdot nsolv$

I.C.1. Structures des composés contenant les radicaux organiques

La structure de $(Merad)_2Mn_2Cu_3$ a été résolue par Lahcène Ouahab en 1994. Maria G. F. Vaz a obtenu des cristaux de $(Etrad)_2Mn_2Cu_3$ et $(Etrad)_2Co_2Cu_3$ dont les structures ont également été déterminées par Lahcène Ouahab et ses collaborateurs. Les deux composés sont isostructuraux et leurs structures sont très proches de celle de $(Merad)_2Mn_2Cu_3$. Le Tableau I-2 résume les principales caractéristiques des structures des composés $(Etrad)_2Mn_2Cu_3$ et $(Etrad)_2Co_2Cu_3$ en les comparant à celles de $(Merad)_2Mn_2Cu_3$. Les trois composés cristallisent dans le système monoclinique.

	$(Merad)_2Mn_2Cu_3$	$(Etrad)_2Mn_2Cu_3$	$(Etrad)_2Co_2Cu_3$
groupe d'espace	Cc	Cc	Cc
a (Å)	25,379	24,3033	24,646
b (Å)	25,146	25,0251	24,854
c (Å)	18,845	18,2807	18,181
β (°)	131,52	130,678	131,506

Tableau I-2: Tableau récapitulatif des paramètres de maille.

L'architecture générale est constituée de deux réseaux bidimensionnels équivalents A et B. Chaque réseau est formé d'un empilement de plans parallèles entre eux. Un plan est décrit par un réseau du type nid d'abeille (voir Figure I-4).

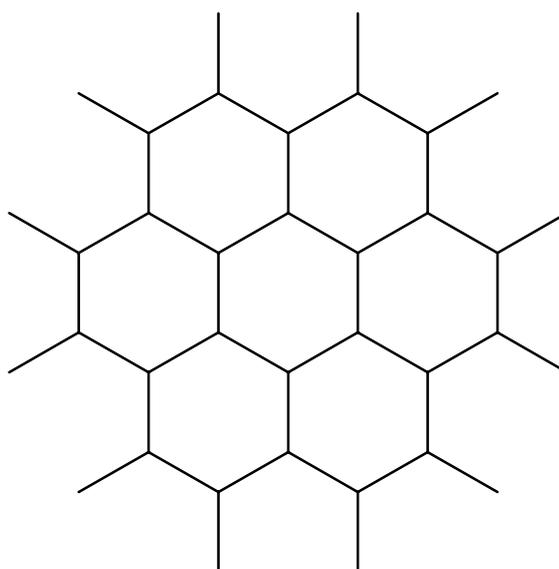


Figure I-4: Schéma représentant un réseau nid d'abeille.

Les métaux M se trouvent aux sommets des hexagones, les segments joignant les sommets correspondent à la brique moléculaire $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ (voir Figure I-1). La Figure I-5 représente un fragment d'un plan hexagonal.

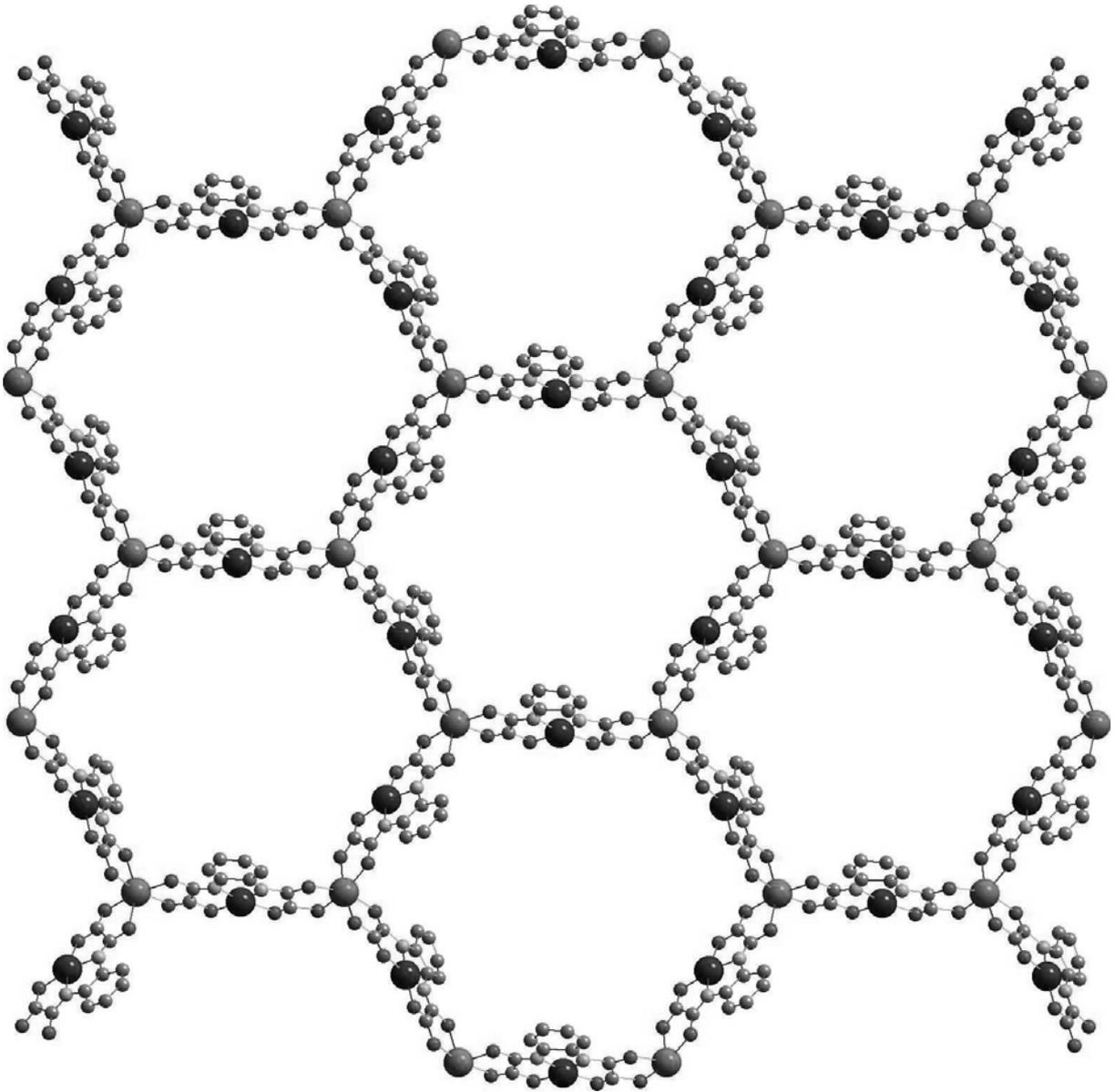


Figure I-5: Structure d'un plan anionique $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3^{2-}$.

Chaque ion M^{2+} est entouré par trois briques $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$. Les trois ions Cu^{2+} forment pratiquement un triangle équilatéral et l'ion M^{2+} est situé au centre de gravité du triangle. Les ions Cu^{2+} et M^{2+} sont reliés par un pont oxamate.

Un ensemble M^{2+} avec les trois ions Cu^{2+} les plus proches est quasiment identique à la molécule tétranucléaire de spin $MnCu_3$ que nous avons étudiée dans le 1^{er} chapitre de la deuxième partie. Les ions M^{2+} sont dans un environnement octaédrique distordu constitué de six atomes d'oxygène et sont situés sur un centre de chiralité. La structure bidimensionnelle résulte de la parfaite alternance (mélange racémique) entre les configurations chirales Δ et Λ formées par les ligands bidentes autour des ions M^{2+} (Figure I-6).

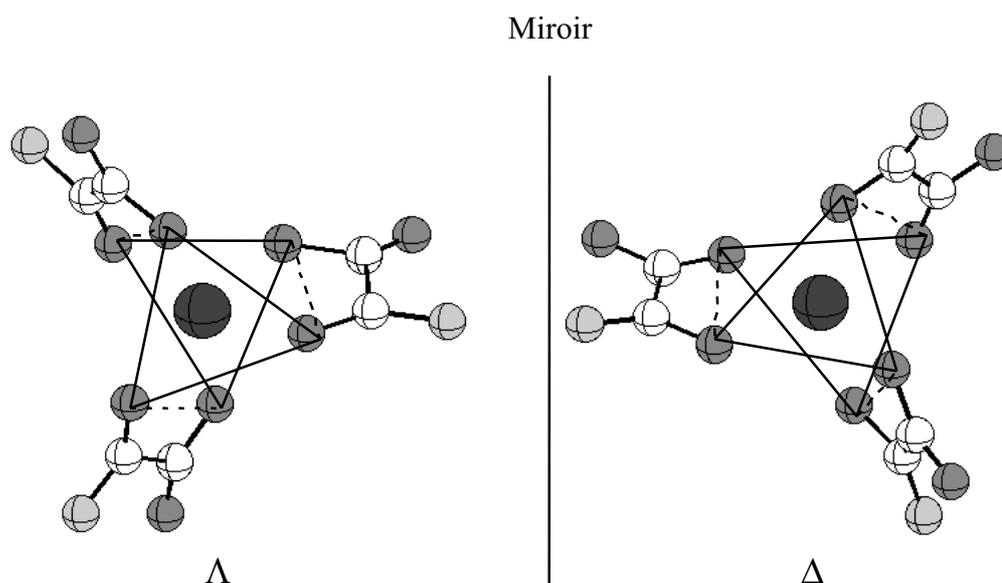


Figure I-6: Configurations chirales Δ et Λ de l'environnement autour des ions M^{2+} .

L'arête d'un hexagone (deux ions M^{2+} et un ion Cu^{2+}) est similaire à la molécule trinuécléaire Mn_2Cu .²¹ Nous reviendrons sur l'environnement autour des ions cuivre par la suite. La distance moyenne entre un ion M^{2+} et un ion Cu^{2+} plus proches voisins est de 5,4 Å et la longueur moyenne d'une arête est de 10,8 Å.

Nous remarquons que sur les six briques $[Cu(opba)]^{2-}$ que compte un hexagone, quatre ont les groupements phénylène pointant dans une même direction (par exemple pointant vers le lecteur sur la Figure I-5) et deux dans la direction opposée. Une répartition statistique des ligands opba donnerait la moitié des ligands pointant vers le lecteur et l'autre moitié pointant dans la direction opposée.

Les plans s'empilent les uns au dessus des autres comme dans le graphite. La distance entre deux plans parallèles adjacents est de 14,68 Å dans $(Etrad)_2Mn_2Cu_3$ et de 14,82 Å dans $(Etrad)_2Co_2Cu_3$. Cette distance est proche de celle trouvée dans $(Merad)_2Mn_2Cu_3$ (14,8 Å).

²¹ C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, p. 2108, 33, 1994.

La séquence d'empilement de plans anioniques $M_2[Cu(opba)]_3$ forme un réseau A (ou B). Les deux réseaux sont totalement interpénétrés. Ils sont connectés par les cations $Etrad^+$ qui neutralisent la charge négative des plans hexagonaux. La Figure I-7 représente un hexagone du réseau A relié à un hexagone du réseau B par l'intermédiaire des radicaux organiques $Etrad^+$.

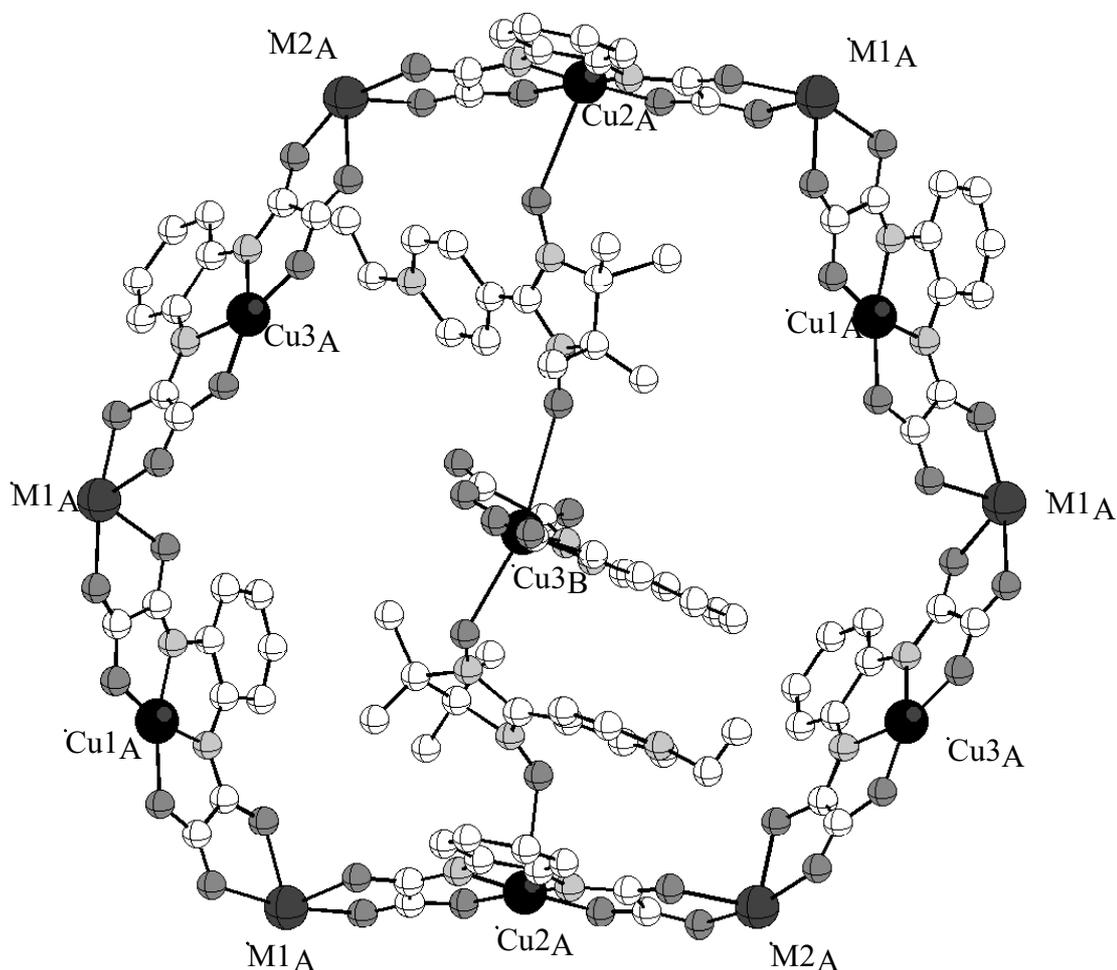


Figure I-7: Représentation d'un hexagone et des cations organiques $Etrad^+$ reliant les deux réseaux A et B.²²

L'ion $Cu3_B$ appartenant au réseau B (perpendiculaire au plan du dessin) est lié à deux radicaux qui eux-mêmes sont liés aux ions $Cu2_A$ du réseau A. Cet enchaînement se répète à l'infini dans le plan du réseau A et forme des chaînes alternées $Cu2_A-Etrad^+-Cu3_B-Etrad^+-Cu2_A$ contenues dans le plan A. Par souci de simplicité nous n'avons pas représenté l'ensemble des radicaux. En fait, deux radicaux liés à l'ion $Cu3_A$ vont se connecter à deux ions $Cu2_B$ du réseau B en formant également des chaînes $Cu2_B-Etrad^+-Cu3_A-Etrad^+-Cu2_B$ qui

²² La légende des atomes est la même que sur la Figure I-5.

sont contenues dans le plan B. Deux hexagones qui s'interpénètrent sont connectés par l'intermédiaire de quatre radicaux Etrad⁺.

Sur les six ions Cu²⁺ d'un hexagone, quatre participent à l'interconnexion des réseaux A et B et stabilisent la structure. Ils sont dans un environnement octaédrique avec une forte élongation suivant l'axe Cu-O(rad). Les deux autres ions Cu²⁺ sont coordonnés par une molécule de DMSO et sont dans un environnement pyramidal à base carrée.

L'angle dièdre entre les deux réseaux est de 71,8° pour (Etrad)₂Mn₂Cu₃ et 73,2° pour (Etrad)₂Co₂Cu₃. Ces valeurs sont plus faibles que dans (Merad)₂Mn₂Cu₃ (83,4°). Cette différence est inattendue car le radical Merad⁺ est moins volumineux que le radical Etrad⁺ (un groupement méthyle sur le pyridinium substituant le groupement éthyle). L'angle plus grand entre les réseaux dans (Merad)₂Mn₂Cu₃ augmente l'espace libre entre les plans, espace qui pourtant est occupé par des cations plus petits.

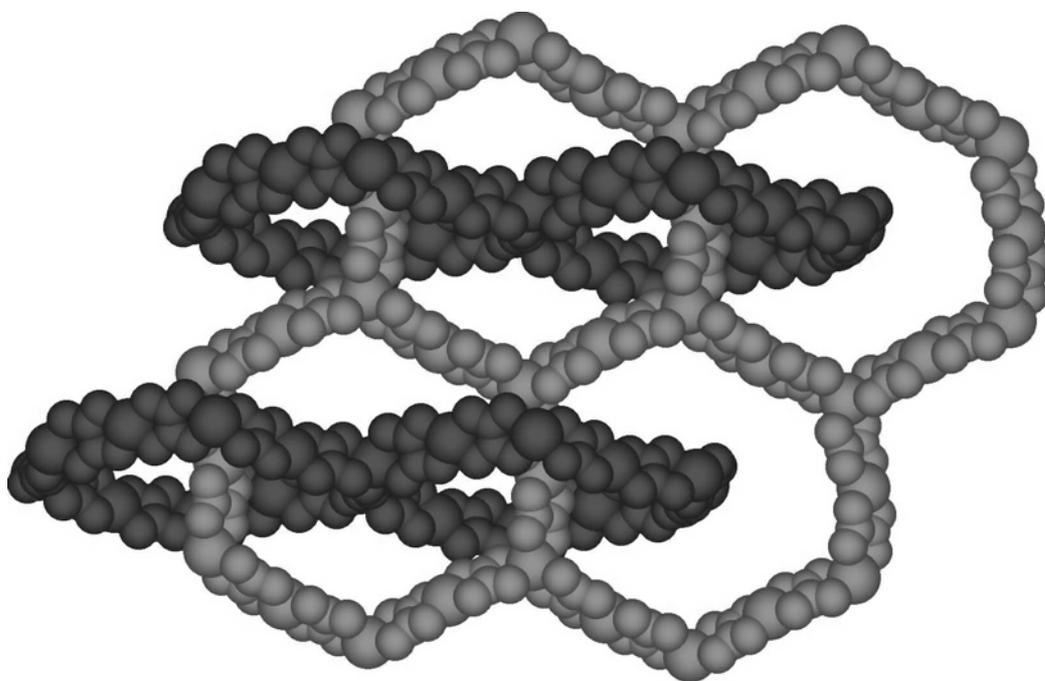


Figure I-8: Représentation de l'entrelacement des plans hexagonaux.

La Figure I-8 donne le schéma de l'entrelacement des plans hexagonaux. Nous n'avons pas représenté les radicaux Etrad⁺ et les groupements phénylène des briques [Cu(opba)]²⁻ pour simplifier la représentation. La structure de ces systèmes est très complexe (et parfaitement reproductible). Le point intéressant pour le futur est que l'on peut la reproduire en apportant des modifications chimiques: soit sur la nature du métal M (Mn²⁺ ou Co²⁺), soit sur le radical cation.

I.C.2. Structures des composés ne contenant pas les radicaux organiques

Pour les composés avec $\text{Cat}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NMe}_4^+, \text{NEt}_4^+, \text{NBu}_4^+$, il n'a malheureusement pas été possible de synthétiser des cristaux permettant de résoudre la structure par diffraction des rayons X. Ces cations sont non coordinants; pour cette raison nous pensons que la structure ne peut pas être du même type (hexagones entrelacés) qu'avec les cations coordinants radicalaires. De plus, les clichés de diffraction des rayons X sur poudre sont "pauvres" en pics de diffraction (systèmes pratiquement amorphes), ce qui n'est pas le cas des composés contenant les radicaux organiques. La structure proposée est constituée d'un empilement de plans hexagonaux représentés sur la Figure I-5. Le cation Cat^+ neutralisant la charge négative des plans s'intercale entre les feuilletts (voir Figure I-9).

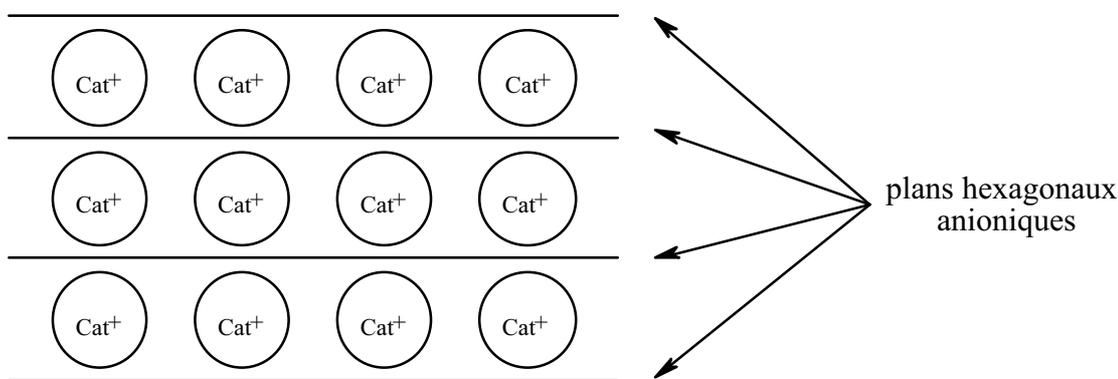


Figure I-9: Schéma d'empilement des plans anioniques.

Jouliia Larionova a réussi à obtenir des cristaux de $(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ par la technique des gels permettant de déterminer la maille cristalline par diffraction des rayons X. Nous exposons brièvement cette technique sur la Figure I-10.

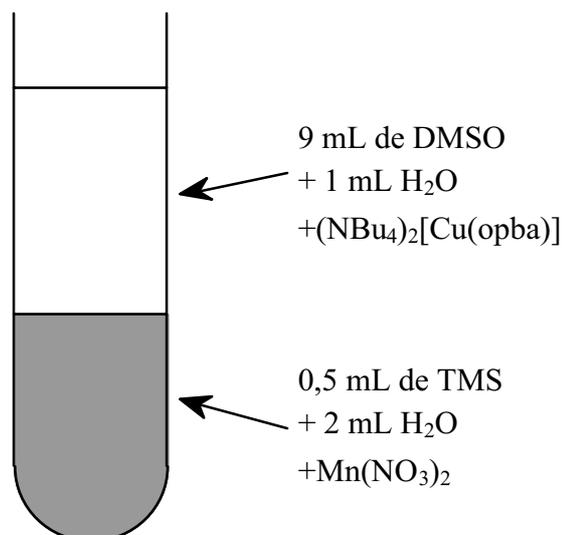


Figure I-10: Cristallisation par la méthode des gels.

Le gel est formé à partir de tétraméthylorthosilicate (TMS). Après ajout du sel de manganèse, on agite fortement et on dépose la solution au fond d'un tube à essai. Le gel se forme au bout de 48 h. On ajoute lentement la solution contenant la brique de cuivre sur le gel. Cette solution diffuse lentement dans le gel pour former des petits cristaux de (NBu₄)₂Mn₂Cu₃.

Le composé (NBu₄)₂Mn₂Cu₃ cristallise dans le système monoclinique avec $a = 9,65 \text{ \AA}$, $b = 34,54 \text{ \AA}$, $c = 15,21 \text{ \AA}$ et $\beta = 101,3^\circ$. A partir de la structure des plans hexagonaux, on peut construire une maille bidimensionnelle (\vec{b}, \vec{c}) avec $b \perp c$ (voir Figure I-11) permettant de décrire un plan hexagonal.

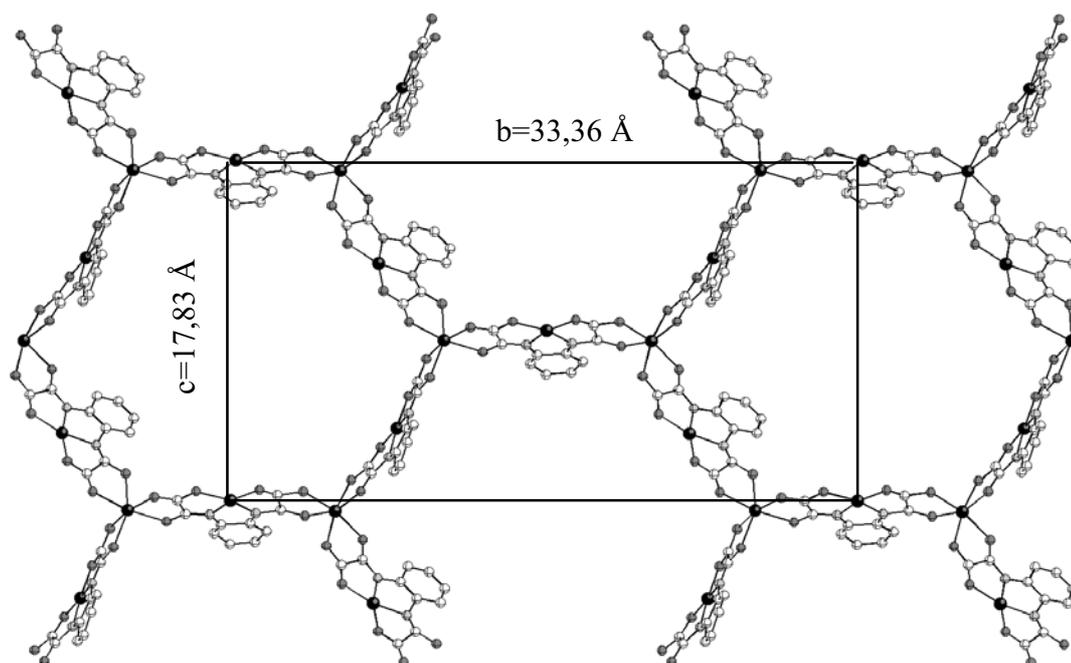


Figure I-11: Maille bidimensionnelle orthogonale probable dans un plan hexagonal de $[\text{Mn}_2\text{Cu}_3]^{n-}$.

Les paramètres que nous obtenons sont compatibles avec cette description si les hexagones sont distordus. Le paramètre a est relatif à la séparation entre les plans. La distance interplan $d = a \sin \beta = 9,5 \text{ \AA}$ est compatible avec l'hypothèse du cation NBu_4^+ inséré entre les plans et valide notre hypothèse sur la structure bidimensionnelle de ces composés.

II. Propriétés magnétiques des composés $Cat_2Mn_2Cu_3$

Nous devons distinguer trois classes de composés parmi l'ensemble $Cat_2Mn_2Cu_3$. La classe I contient les composés qui présentent la structure entrelacée: $Cat^+ = Merad^+$ et $Etrad^+$. La classe II regroupe les composés dont le cation interplanaire est NBu_4^+ ou NEt_4^+ . La classe III regroupe les composés avec un plus petit cation, à savoir $Cat^+ = Na^+, K^+, NMe_4^+$. Le Tableau II-1 rassemble les composés étudiés dans chacune des trois classes.

Classe I	Classe II	Classe III
$(Merad)_2Mn_2Cu_3$ $(Etrad)_2Mn_2Cu_3$	$(NBu_4)_2Mn_2Cu_3$ $(NEt_4)_2Mn_2Cu_3$	$Na_2Mn_2Cu_3$ $K_2Mn_2Cu_3$ $(NMe_4)_2Mn_2Cu_3$

Tableau II-1: Classes de composés dans la famille $Cat_2Mn_2Cu_3$.

Précisons que tous les composés ne présentent pas les mêmes caractéristiques de stabilité. En effet, les composés des classes I et II sont thermodynamiquement stables à pression et température ambiante sur une période de plus d'un an. A l'opposé, ceux de la classe III se décomposent très vite à température ambiante (quelques jours). Le stockage des composés à -18 C permet d'augmenter suffisamment leur durée de vie pour effectuer les mesures physiques.

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des composés des classes I, II et III en champ statique (DC) et en champ alternatif (AC). Les études ont été effectuées dans la gamme de température 2-300 K. Nous séparons ce domaine thermique en deux parties:

- hautes températures ($T > 30\text{ K}$)
- basses températures ($T < 30\text{ K}$)

II.A. Mesures hautes températures

La Figure II-1 représente la variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. Les données ont été corrigées du diamagnétisme à l'aide des tables de Pascal.

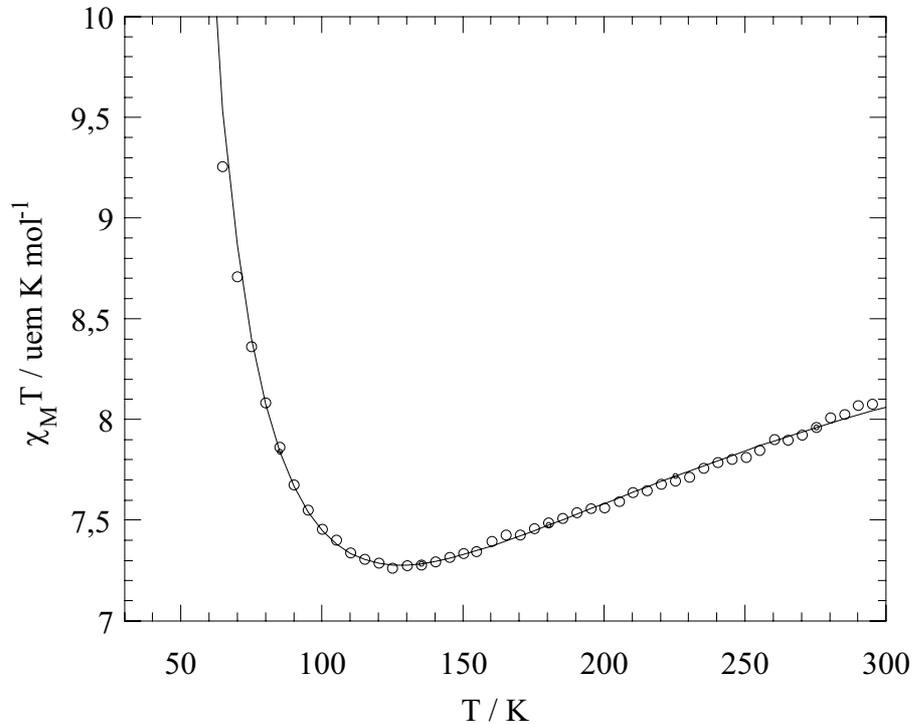


Figure II-1: $\chi_M T = f(T)$ pour $(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$; (Cercles) points expérimentaux, (trait plein) courbe théorique.

A température ambiante le produit $\chi_M T$ vaut $8,1 \text{ uem K mol}^{-1}$, valeur plus faible que ce que l'on attend pour trois spins $s = 1/2$ et deux spins $S = 5/2$ isolés ($9,875 \text{ uem K mol}^{-1}$). En baissant la température $\chi_M T$ décroît lentement et passe par un minimum autour de 120 K.

Le comportement magnétique entre 30 et 300 K est similaire à ce que l'on a observé pour les chaînes MnCupba (voir chapitre IV de la 2^{ème} partie). L'interprétation qualitative de ce comportement est identique dans les chaînes et dans les plans: pour $T > 120 \text{ K}$ on observe l'effet des interactions entre les spins plus proches voisins (antiferromagnétiques entre les ions Cu^{2+} et Mn^{2+}) et pour $T < 120 \text{ K}$ l'effet de l'alignement parallèle entre les spins forts des ions manganèse. Le minimum du produit $\chi_M T$ est caractéristique du comportement ferrimagnétique observé dans nos composés.

Récemment, notre groupe en collaboration avec le groupe de recherche de Yves Leroyer²³ a développé deux approches théoriques différentes pour rendre compte du comportement magnétique des plans hexagonaux dans la partie haute température.²⁴ La première est basée sur l'expansion haute température de la fonction de partition du système, l'autre sur une simulation Monte Carlo (voir 1^{ère} partie). Dans les deux approches, les spins des ions Mn^{2+} sont considérés comme des spins classiques et les ions Cu^{2+} comme des spins quantiques. L'expansion haute température a été développée jusqu'à la 11^{ème} puissance du rapport J/kT . J est le paramètre d'interaction d'échange entre un ion Mn^{2+} et un ion Cu^{2+} qui intervient dans l'hamiltonien d'échange sous la forme:

$$H = \sum -J\vec{S}_{Mn} \cdot \vec{s}_{Cu} \quad \text{Eq II-1}$$

Les auteurs de la référence 24 obtiennent l'expression théorique suivante pour χ_{MT} :

$$\chi_{MT} = \frac{N\beta^2}{3k} \left[\begin{aligned} & 2g_{Mn}^2 S^2 + \frac{9}{4} g_{Cu}^2 - 6g_{Mn}g_{Cu}SK + 2(g_{Mn}^2 S^2 + g_{Cu}^2)K^2 \\ & - \frac{2}{3} g_{Mn}g_{Cu}SK^3 - \frac{3}{5} g_{Cu}^2 K^4 - \frac{8}{45} g_{Mn}g_{Cu}SK^5 + \left(\frac{2}{25} g_{Mn}^2 S^2 + \frac{533}{945} g_{Cu}^2 \right) K^6 \\ & + \frac{2}{945} g_{Mn}g_{Cu}SK^7 - \left(\frac{4}{315} g_{Mn}^2 S^2 + \frac{5683}{14175} g_{Cu}^2 \right) K^8 - \frac{4}{525} g_{Mn}g_{Cu}SK^9 + \\ & \left(\frac{524}{99225} g_{Mn}^2 S^2 + \frac{19912}{66825} g_{Cu}^2 \right) K^{10} + \frac{7108}{5457375} g_{Mn}g_{Cu}SK^{11} \end{aligned} \right]$$

$$\text{Eq II-2}$$

avec:

$$S = \sqrt{S_{Mn}(S_{Mn} + 1)}, S_{Mn} = 5/2 \text{ et } K = -\frac{JS}{2kT} \quad \text{Eq II-3}$$

Le meilleur ajustement entre expérience et théorie est obtenu pour $J = -33,1 \text{ cm}^{-1}$, $g_{Mn} = 2$ et $g_{Cu} = 2,2$, en bon accord avec des valeurs du paramètre J précédemment obtenues pour ce type de ligand pontant.²⁵ La courbe théorique obtenue et les points expérimentaux sont comparés sur la Figure II-1.

²³ Centre de Physique Théorique et de Modélisation de Bordeaux, Université Bordeaux I, URA CNRS 1537, 19 rue du Solarium, 33174 Gradignan.

²⁴ J. Leandri, Y. Leroyer, S.V. Meshkov, Y. Meurdesoif, O. Kahn, B. Mombelli, D.J. Price, *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, L271, 8, **1996**.

²⁵ H.O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J.-P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 6738, 115, **1993**.

Les courbes représentant l'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température sont identiques pour les composés de la classe II et III. Les cations interplanaires sont diamagnétiques et dans la partie haute température on observe le "magnétisme" des plans hexagonaux ferrimagnétiques. La situation devrait être différente pour les composés de la classe I qui contiennent des radicaux organiques paramagnétiques portant chacun un spin $s = 1/2$. On s'attend à une limite haute température supérieure pour les composés de la classe I (10,625 uem K mol⁻¹). En fait il y a peu de différence pour la valeur de $\chi_M T$ à 300 K: 8,26 uem K mol⁻¹ pour (Etrad)₂Mn₂Cu₃. $\chi_M T$ évolue de la même façon en température que pour (NBu₄)₂Mn₂Cu₃ et les courbes sont pratiquement superposables (non représentées), ce qui signifie, d'après nous, que les interactions entre les radicaux et les ions cuivre ne sont pas les interactions dominantes dans cette gamme de température.²⁶ Etant donné la complexité de la structure et la présence de trois porteurs de spins différents, il n'existe pas de modèle théorique permettant d'interpréter quantitativement les données magnétiques. Nos interprétations restent qualitatives. Il est difficile d'après ces résultats d'évaluer le rôle précis du cation radical.

La différence entre la valeur de $\chi_M T$ observée à température ambiante et celle attendue n'est pas satisfaisante. Il nous paraît utile de préciser que les analyses chimiques et la détermination structurale par diffraction des rayons X ne donnent pas la même formule chimique. Les analyses chimiques font apparaître des molécules de DMSO de solvation supplémentaires. Nous avons interprété les données magnétiques à partir des résultats des analyses chimiques. De notre point de vue, les différences observées résultent de la difficulté à déterminer précisément la masse molaire de notre composé.

Dans la partie basse température, les trois classes de composés ne se comportent pas de la même façon. Nous avons étudié leurs propriétés en mode DC et AC.

II.B. Mesures basses températures

II.B.1. Classe I

Le produit $\chi_M T$ augmente de façon très importante aux plus basses températures ($T < 30$ K), et passe par un maximum très étroit et très intense à environ 20 K. Pour caractériser complètement la phase magnétique à basse température, nous avons étudié les propriétés magnétiques en mode DC et AC (fréquence de 125 Hz et amplitude du champ oscillant de 3 G).

²⁶ H.O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 3866, 116, 1994.

II.B.1.a. Mesures en champ statique

Une des méthodes d'investigation est de mesurer les courbes FCM (Field Cooled Magnetization) et REM (REmnant Magnetization). Comme son nom l'indique, la courbe FCM est obtenue en mesurant l'aimantation en refroidissant l'échantillon sous champ magnétique. Si on annule le champ à basse température on mesure alors l'aimantation rémanente. La courbe REM est obtenue en mesurant cette aimantation en augmentant la température.

La procédure expérimentale que nous avons suivie pour obtenir la courbe REM est plus complexe. L'indication $H = 0$ Oe sur notre magnétomètre ne correspond pas à un champ magnétique strictement nul: il reste un champ magnétique rémanent dans les bobines supraconductrices. La courbe REM correspond à la différence entre deux courbes notées 1 et 2. La courbe 1 correspond à la courbe REM obtenue par la méthode décrite ci-dessus. La courbe 2 est obtenue en refroidissant l'échantillon dans le champ magnétique rémanent de l'appareil, l'aimantation étant mesurée en chauffant.

La Figure II-2 donne les courbes FCM (Field Cooled Magnetization) et REM (REmnant Magnetization) en fonction de la température, mesurées avec un champ magnétique de 20 Oe pour le composé $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. Les courbes pour le composé $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ ont déjà été décrites.²⁶

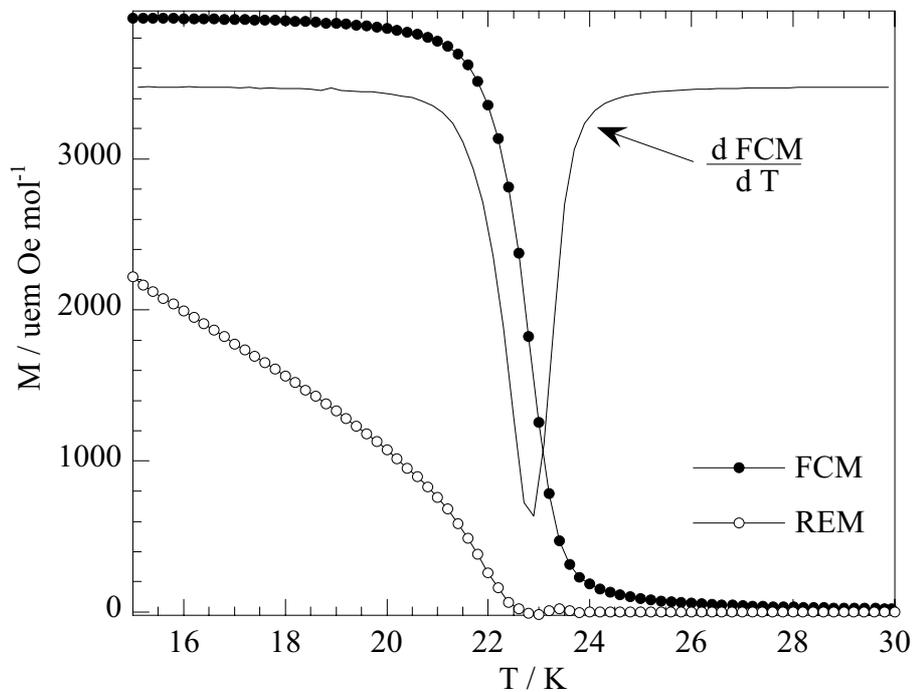


Figure II-2: Courbes FCM et REM du composé $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

La courbe FCM augmente très rapidement à partir de 24 K pour atteindre un plateau à $3900 \text{ uem Oe mol}^{-1}$ aux basses températures ($T < 20 \text{ K}$). Ce comportement est attribué à l'établissement d'un ordre ferromagnétique autour de 23 K. A la température critique, l'aimantation augmente soudainement ainsi qu'il est représenté sur la Figure II-6 de la 1^{ère} partie. Sa valeur est limitée par les effets du champ démagnétisant et l'aimantation à saturation caractéristique du composé. La dérivée de la courbe FCM présente un maximum à 22,8 K (point d'inflexion de la courbe FCM), température qui est considérée comme la température T_c d'ordre magnétique.

Le fait de refroidir l'échantillon sous champ magnétique privilégie une direction (parallèle au champ) pour l'aimantation. Après annulation du champ, la direction préférentielle est conservée et l'on mesure une aimantation rémanente. L'existence d'une aimantation en champ nul est caractéristique de la phase ferromagnétique.²⁷ L'aimantation rémanente s'annule à $T_c = 22,8 \text{ K}$. Les deux méthodes pour déterminer T_c (point d'inflexion de la courbe FCM et annulation de la courbe REM) donnent la même température critique $T_c = 22,8 \text{ K}$.

La Figure II-3 donne la courbe représentative de la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 2 K.

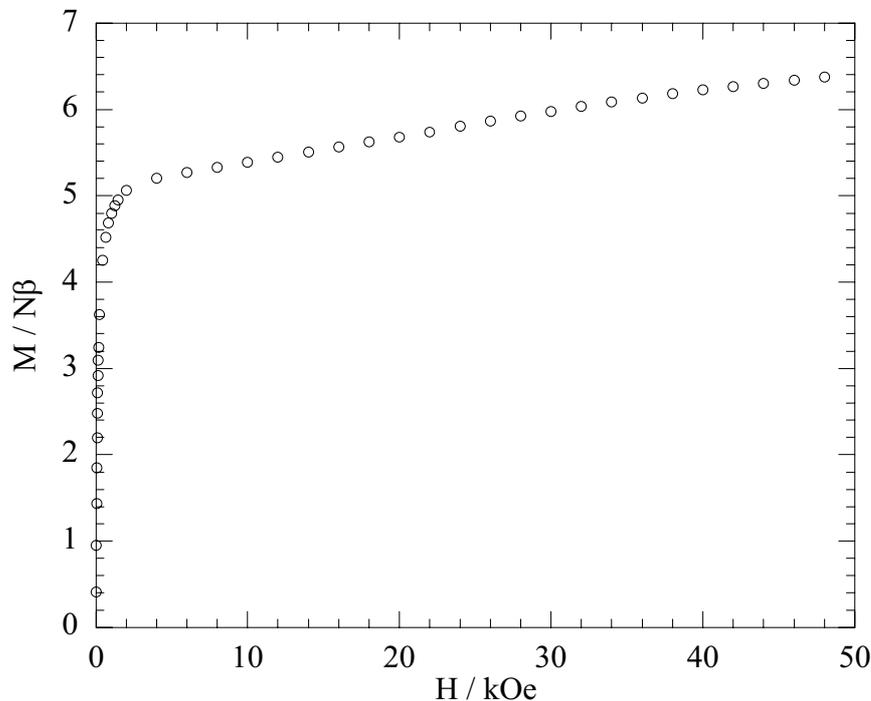


Figure II-3: $M=f(H)$ à 2 K pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

²⁷ M. Hitzfeld, P. Ziemann, W. Buckel, H. Claus, *Phys. Rev. B*, p. 5023, 29, 1984.

La courbe de la Figure II-3 est similaire à celle obtenue par H.O. Stumpf et al.²⁶ sur le composé $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. L'aimantation croît très rapidement jusqu'à un champ de 2 kOe puis la pente diminue. L'aimantation n'a pas atteint la saturation sous un champ de 50 kOe, on a $M = 6,4 \text{ N}\beta$ à 50 kOe et $5 \text{ N}\beta$ à 2 kOe.²⁸ La pente de la courbe est plus prononcée pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ que pour $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ entre 10 kOe et 50 kOe.

Stumpf et al.²⁶ ont interprété ce type de courbe en considérant que le champ magnétique détruit progressivement l'alignement ferromagnétique entre les spins des ions Cu^{2+} et les spins des radicaux organiques pour aligner les spins des radicaux parallèlement à ceux des ions Mn^{2+} . Ceci n'est possible que si l'interaction entre les radicaux organiques et les ions Cu^{2+} est faible. L'aimantation augmente à partir d'une valeur de $5 \text{ N}\beta$ ($= 2 \times 5S_{\text{Mn}} - 3 \times S_{\text{Cu}} - 2 \times S_{\text{rad}}$) pour tendre vers la valeur limite de $9 \text{ N}\beta$ ($= 2 \times 5S_{\text{Mn}} - 3 \times S_{\text{Cu}} + 2 \times S_{\text{rad}}$). Nous pensons que ce raisonnement s'applique aussi à $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

Le cycle d'hystérésis de $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ montre un champ coercitif inférieur à 10 Oe à 2 K. Le même résultat avait été obtenu pour $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.²⁶ Ces composés sont des aimants doux.

II.B.1.b. Mesures en champ alternatif

La Figure II-4 donne les courbes représentatives de χ'_M et χ''_M en fonction de la température pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$, mesurées en champ statique nul. L'amplitude du champ oscillant est 3 Oe et sa fréquence d'oscillation 125 Hz.

²⁸ Sur le composé $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ l'aimantation à saturation n'est pas atteinte sous un champ de 200 kOe.

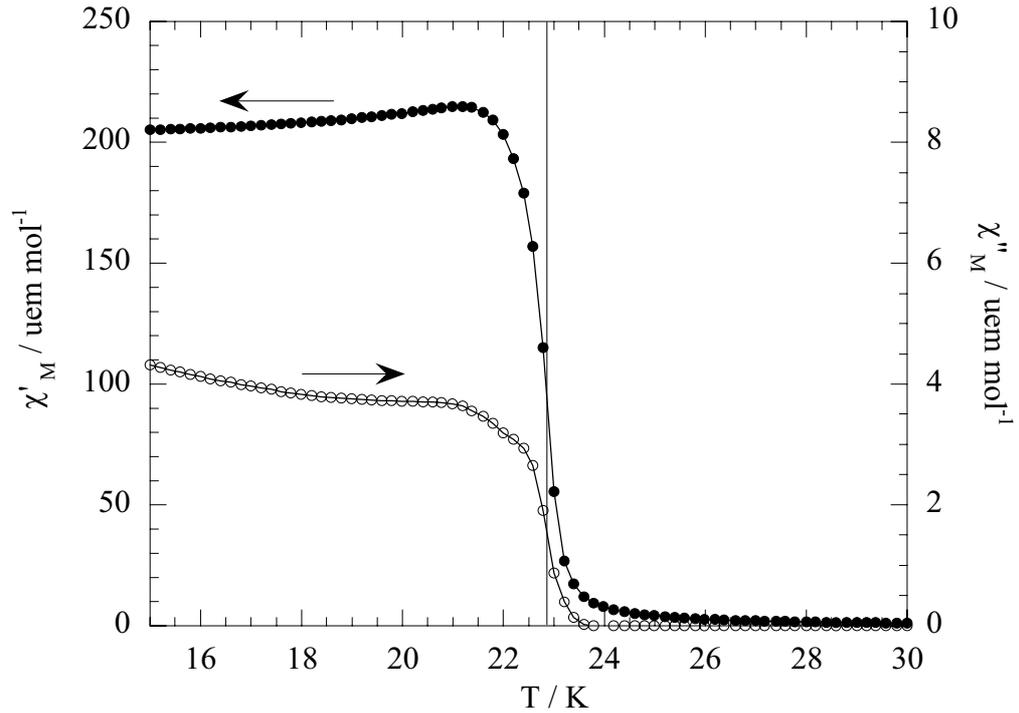


Figure II-4: Variations de χ'_M et χ''_M en fonction de la température pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. Le trait vertical correspond au maximum de la courbe $d\text{FCM}/dT$ (voir Figure II-2).

La composante réelle de la susceptibilité alternative χ'_M est très similaire à la courbe FCM. χ'_M augmente très rapidement entre 24 K et 21,5 K pour décroître lentement à des températures inférieures. χ'_M passe par un maximum peu prononcé à 21,5 K. La partie imaginaire de la susceptibilité magnétique χ''_M commence à être non nulle en dessous de 23,5 K avant de croître rapidement jusqu'à 21,5 K. χ''_M croît ensuite de façon beaucoup plus lente; il n'y a pas de maximum détectable dans la gamme de température étudiée. On remarque que le rapport χ''_M/χ'_M est inférieur à 2/100 quelque soit la température, il est nécessaire d'utiliser deux échelles pour visualiser la courbe de χ''_M .

Le début de la divergence de χ_M à 24 K est également caractéristique de l'ordre ferromagnétique aux basses températures. Le point d'inflexion ($T = 22,8$ K) de la courbe χ'_M correspond à la température critique T_c déterminée par les mesures FCM et REM (trait vertical sur la Figure II-2).

Certains auteurs suggèrent de déterminer la température critique comme le maximum de χ'_M ou de χ''_M . Ces deux approches nous semblent erronées. Le maximum en χ'_M est trop bas en température (21,5 K) par rapport à la température à laquelle s'annule la REM (22,8 K) et il n'y a pas de maximum en χ''_M . De notre point de vue, l'erreur la plus grossière est d'attribuer T_c au maximum de χ''_M . On peut estimer que la température critique est légèrement inférieure

à la température à laquelle χ_M'' devient non nulle et proche du point d'inflexion de la courbe de $\chi_M' = f(T)$.

La valeur non nulle de χ_M'' révèle que l'aimantation ne peut suivre instantanément les oscillations du champ magnétique (voir annexe) appliqué dans la phase magnétiquement ordonnée, contrairement à la phase paramagnétique. La fréquence utilisée est trop basse pour observer les relaxations spin-spin (10^5 Hz) et par conséquent nous observons les relaxations spin-réseau. La composante imaginaire χ_M'' est non nulle que s'il y a un moment magnétique permanent dans l'échantillon. L'aimantation sera en retard par rapport au champ oscillant et exécutera une petite hystérésis. L'aire de cette hystérésis est proportionnelle à l'énergie absorbée par l'échantillon au cours d'un cycle.²⁹ L'apparition de χ_M'' autour de T_c révèle la présence d'un moment magnétique permanent dû à l'ordre magnétique à longue distance. La petite composante observée pour les températures légèrement supérieures à T_c pourrait résulter d'un ordre à courte distance et/ou de phénomènes critiques.

Néanmoins, l'existence seule d'une valeur de χ_M'' différente de zéro ne peut être considérée comme la signature de l'ordre ferromagnétique tridimensionnel. En effet, les clusters superparamagnétiques possèdent une composante imaginaire χ_M'' non nulle à basse température; or ces clusters sont isolés les uns des autres. Ils ne peuvent donc pas s'ordonner magnétiquement.^{30,31}

Dans la 1^{ère} partie nous avons précisé que la susceptibilité ne peut excéder une certaine valeur déterminée par le facteur du champ démagnétisant N qui ne dépend que de la géométrie des particules. Nous supposons que notre échantillon est constitué de particules sphériques; on a alors $N = 4\pi/3$.³² La limite maximum de la susceptibilité est $3/4\pi$. Il est important de noter que cette valeur correspond à une susceptibilité volumique qui est sans unité. Pour comparer ces valeurs avec nos résultats, nous devons convertir nos données (susceptibilité molaire) en susceptibilité volumique. Pour effectuer cette conversion nous devons connaître la masse volumique ρ de notre composé: $\rho = 1,27 \text{ g cm}^{-3}$. La susceptibilité volumique maximale est 0.144, ce qui est inférieur à la limite $3/4\pi = 0,239$. L'origine de cet écart provient vraisemblablement de l'hypothèse sur la forme sphérique des particules.

²⁹ F. Palacio, F.J. Lazaro, A.J. van Duyneveldt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, p. 289, 176, **1989**.

³⁰ D. Gatteschi, R. Sessoli dans "*Molecular Magnetism: A supramolecular Function*", p. 411, NATO ASI Series C, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht **1996**.

³¹ T. Mallah, S. Ferlay, A. Sculler, M. verdaguer dans "*Molecular Magnetism: A supramolecular Function*", p. 411, NATO ASI Series C, p. 411, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht **1996**.

³² A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, p. 25, Presses Univesitaires de France: Paris **1968**.

Dans la zone critique (voir 1^{ère} partie), l'évolution de la susceptibilité est gouvernée par une loi de puissance:³³

$$\chi_M \propto \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\gamma} \quad \text{Eq II-4}$$

On élimine la constante de proportionnalité en écrivant:

$$-\frac{\partial \ln T}{\partial \ln \chi_M} = \frac{1}{\gamma} - \frac{T_c}{\gamma T} \quad \text{Eq II-5}$$

La Figure II-5 représente la variation $-\Delta \ln \chi_M / \Delta \ln T$ en fonction de la température. Nous avons restreint la gamme de température étudiée à la zone critique $|(T - T_c)/T_c| < 0,1$ avec $\chi_M^2 = \chi_M''^2 + \chi_M' ^2$.

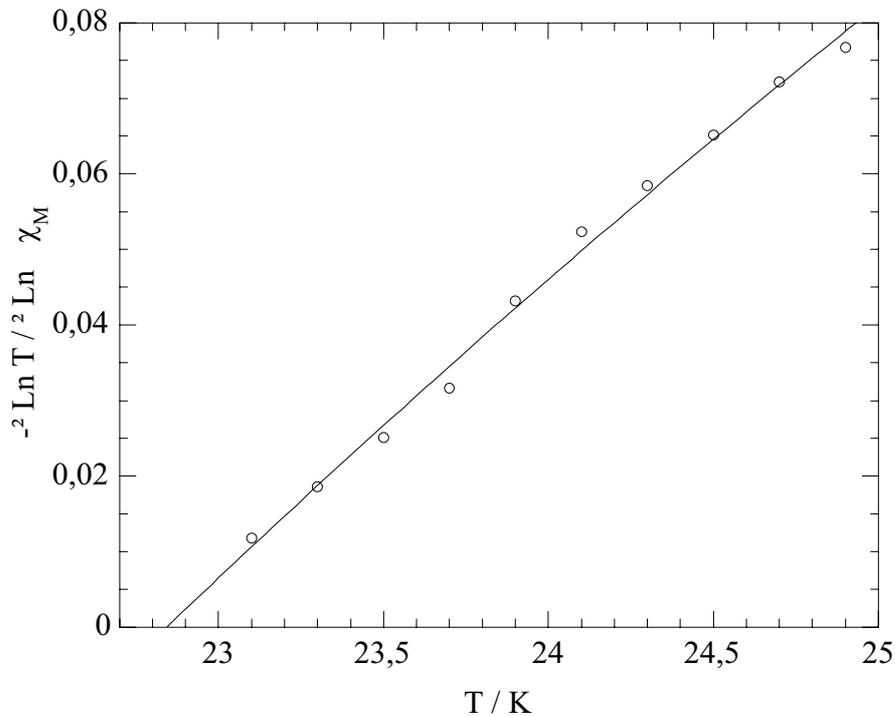


Figure II-5: $-\Delta \ln T / \Delta \ln \chi_M = f(T)$ pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$; (cercles) points expérimentaux, (trait plein) courbe théorique obtenue avec $\gamma = 1,04$.

Le meilleur ajustement entre les données expérimentales et la courbe théorique est obtenu pour $T_c = 22,84$ K (intersection entre la courbe théorique et l'axe des abscisses de la

³³ F. Palacio dans "Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices", P. 5, NATO ASI Series C, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht 1995.

Figure II-5) en accord avec ce qui a été déterminé précédemment et $\gamma = 1,04$ qui correspond à ce que prévoit la théorie du champ moléculaire.³³

La Figure II-6 représente la variation de χ'_M et χ''_M en fonction de la température pour $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

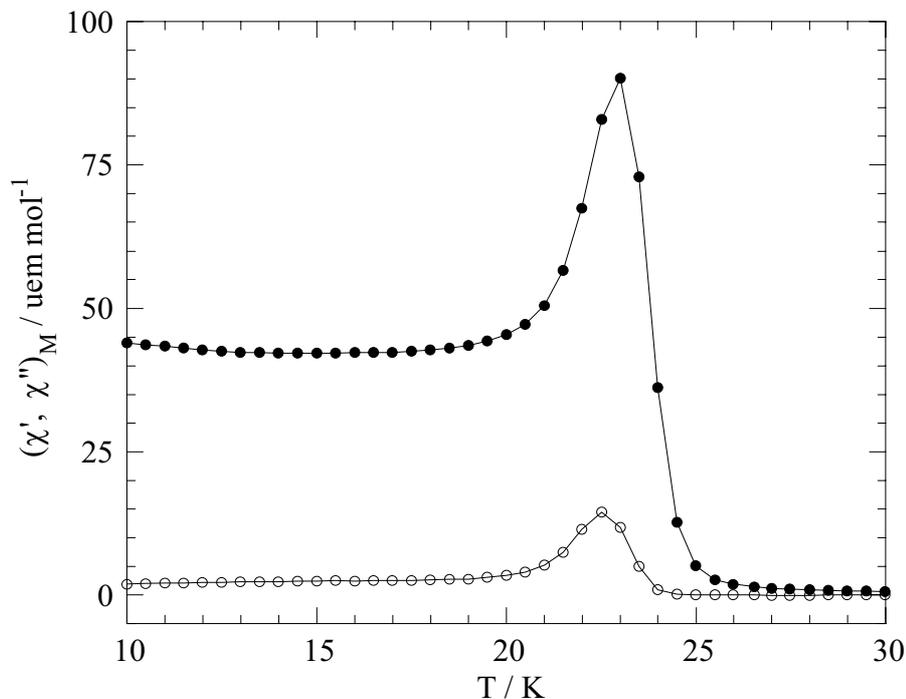


Figure II-6: Variations de la partie réelle χ'_M (points noirs) et imaginaire χ''_M (points blancs) en fonction de la température pour $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

Pour les températures supérieures à 22,5 K le comportement est identique à celui du composé $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. La susceptibilité diverge à $T_c = 23,5$ K, en accord avec les résultats de Stumpf et al.²⁶ Les températures critiques sont identiques dans les deux composés. Les petites modifications structurales (par exemple: angle dièdre entre les plans) ne modifient pas la température d'ordre.

Dans la phase magnétiquement ordonnée le comportement est différent de ce qu'il est pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. χ'_M et χ''_M passent par un pic à 23 K avant d'atteindre un plateau aux basses températures. Les deux composantes peuvent être représentées sur la même courbe; le rapport χ''_M/χ'_M est plus grand pour $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ que pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. Ces différences sont inattendues.

L'échantillon de $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ est constitué de microcristaux très bien formés et visibles à l'oeil nu (allumettes d'environ 0,2 mm de longueur) alors que l'échantillon de

$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ est formé d'une poudre microcristalline contenant des particules de plus petite taille. Pour des particules de grande taille, le comportement magnétique est dicté par des phénomènes complexes qui impliquent le mouvement des domaines magnétiques (voir figure II-7 de la 1^{ère} partie). Les temps de relaxation dépendent de la liberté de mouvement des domaines; ces phénomènes sont difficilement prédictibles. Les défauts cristallins et l'anisotropie magnétique jouent un rôle important. Pour les particules de petite taille le coût énergétique correspondant à la création d'une paroi séparant deux domaines est trop important par rapport au gain dû à la minimisation du champ démagnétisant.³⁴ La particule est monodomaine (uniformément aimantée). Nous pensons que les différences entre les courbes AC pour les deux composés à structure entrelacée proviennent de phénomènes liés à la taille des particules.

II.B.1.b.i. Etude en fonction de l'amplitude h_0 du champ oscillant

Il est intéressant de noter que χ'_M ne dépend pas de l'amplitude du champ oscillant contrairement à χ''_M (voir Figure II-7). La composante imaginaire n'est pas linéaire en fonction du champ. Les mêmes phénomènes ont été observés sur le composé $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. Ceci reflète l'extrême complexité des phénomènes physiques qui régissent le comportement de la susceptibilité alternative dans la phase ordonnée. Les interprétations quantitatives n'en sont que plus délicates et aléatoires.

³⁴ A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, chap. XXI et XXII, Presses Universitaires de France: Paris 1968.

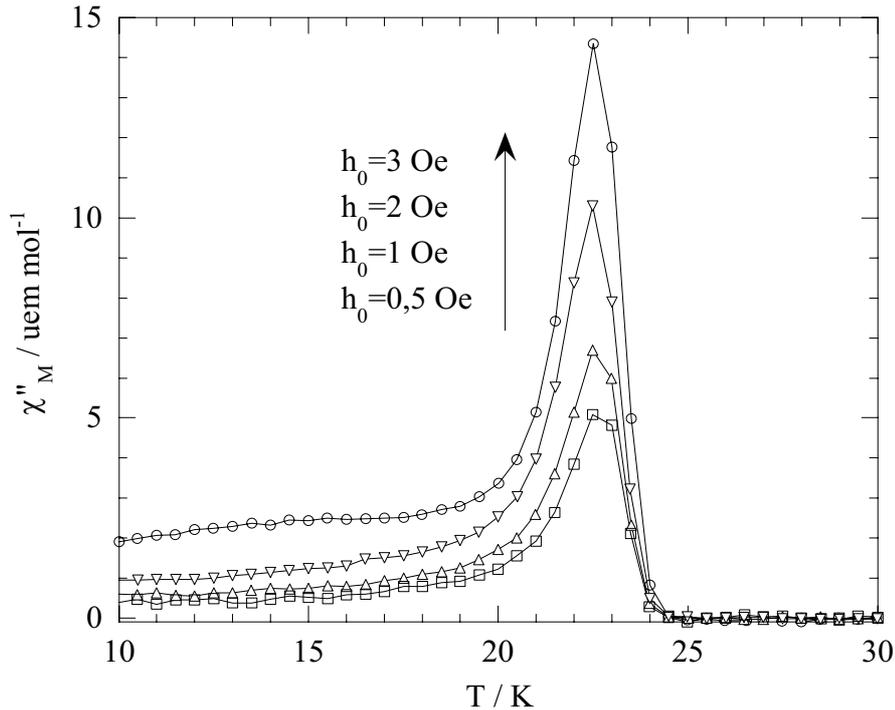


Figure II-7: Variation de la susceptibilité χ''_M en fonction de l'amplitude du champ oscillant h_0 pour $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

II.B.1.b.ii. Etude en fonction de la pulsation ω du champ oscillant

Il nous paraît utile de noter que χ'_M (partie réelle) et χ''_M (partie imaginaire) sont deux composantes d'une même grandeur physique: la susceptibilité magnétique. χ''_M mesure le retard de l'aimantation par rapport au champ magnétique oscillant appliqué. Le rapport χ'_M/χ''_M dépend du temps de relaxation du système et par conséquent de la fréquence ω utilisée (voir annexe). Pour un temps de relaxation τ fixé (indépendant de la température) et une fréquence de mesure fixée, les deux composantes χ'_M et χ''_M doivent avoir la même dépendance thermique puisque le rapport χ'_M/χ''_M est conservé. Cela semble être le cas pour $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

Nous avons effectué des mesures de susceptibilité en fonction de la température T et de la pulsation ω ($0,6 < \omega < 6000 \text{ rad s}^{-1}$). Les résultats ne permettent pas de mettre en évidence une influence véritable de la pulsation sur χ'_M et χ''_M dans la phase ordonnée. Pour $T < 20 \text{ K}$, χ'_M diminue de 1 uem mol^{-1} entre $0,6$ et 6000 rad s^{-1} et χ''_M ne varie pas. Ce comportement peut être expliqué par une distribution uniforme des temps de relaxation du système. La réponse magnétique est la même quelque soit la fréquence de mesure.

La situation est différente pour $T = 22,5 \text{ K}$. χ'_M et χ''_M diminuent avec l'augmentation de la pulsation du champ appliqué (voir Figure II-8).

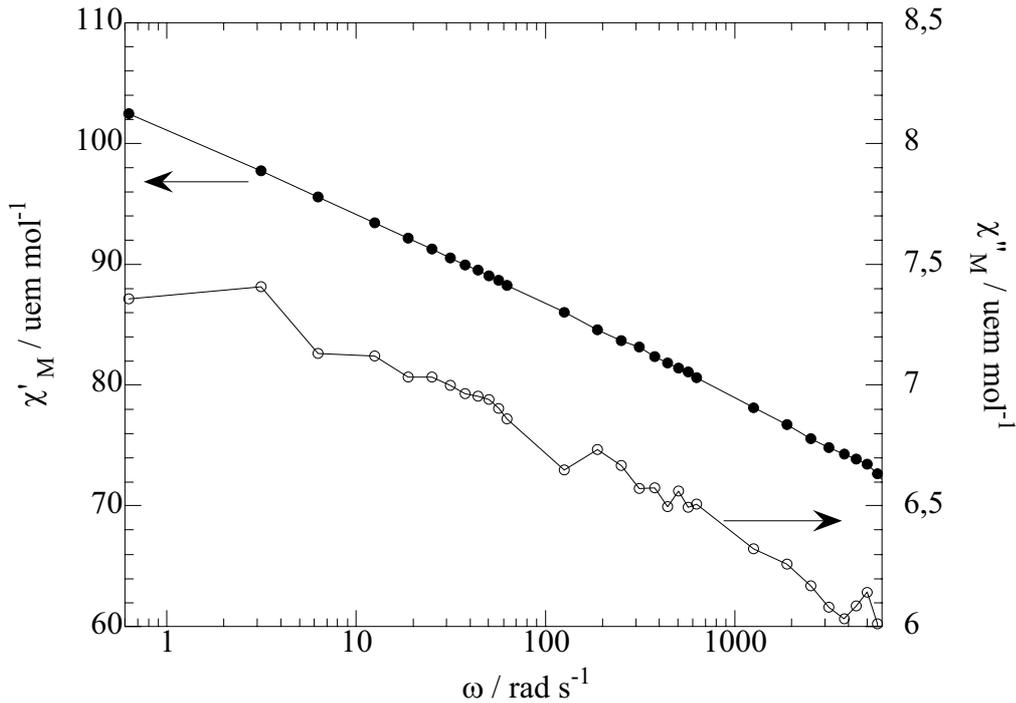


Figure II-8: Evolutions de χ'_M et χ''_M en fonction de ω pour $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

De notre point de vue, cela pourrait être dû à la présence d'un seul temps de relaxation à l'approche de la transition de phase du second ordre. Cette hypothèse semble raisonnable car les lois d'évolution dans la zone critique sont gouvernées par la dimensionnalité du réseau et du spin qui sont propres au schéma de couplage entre les spins et à leur caractère isotrope ou anisotrope. Ces paramètres sont intrinsèques au composé. Aux basses températures des paramètres relatifs à la forme des particules et à la cristallinité interviennent.

La décroissance de χ'_M et χ''_M en augmentant la pulsation semble indiquer que le temps de relaxation est supérieur à 1 s en ordre de grandeur (voir annexe).

II.B.2. Classe II

Nous ne présentons pas les propriétés magnétiques DC des composés de la classe II. Un composé typique de cette classe est $(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ dont les propriétés DC ont déjà été décrites.²⁵ Les courbes FCM et REM sont similaires à celles des composés de la classe I excepté que la température critique T_c est plus basse: $T_c = 15$ K. Il est intéressant de noter que sur les courbes représentant la variation de l'aimantation en fonction du champ $M = f(H)$ à 5 K et 10 K, la dérivée $\partial M / \partial H$ n'est pas maximale pour $H = 0$ (maximum pour $H = 60$ Oe à 5 K et $H = 100$ Oe à 10 K) tel que cela devrait être le cas pour un aimant parfait. Cela signifie que dans la partie champ faible l'aimantation éprouve une certaine réticence à s'aligner parallèlement avec le champ magnétique. La libre rotation de l'aimantation est bloquée. Ce

composé présente une petite hystérésis avec un champ coercitif $H_c = 50$ Oe supérieur à ceux des composés de la classe I.

Les dépendances thermiques de χ'_M et χ''_M mesurées en champ nul avec une fréquence de 125 Hz et une amplitude de 1 G sont représentées sur la Figure II-9. Les mesures ont été effectuées sur des poudres. La microscopie électronique à balayage révèle que les particules sont des plaquettes d'environ 10 μm de large et 1 μm d'épaisseur.

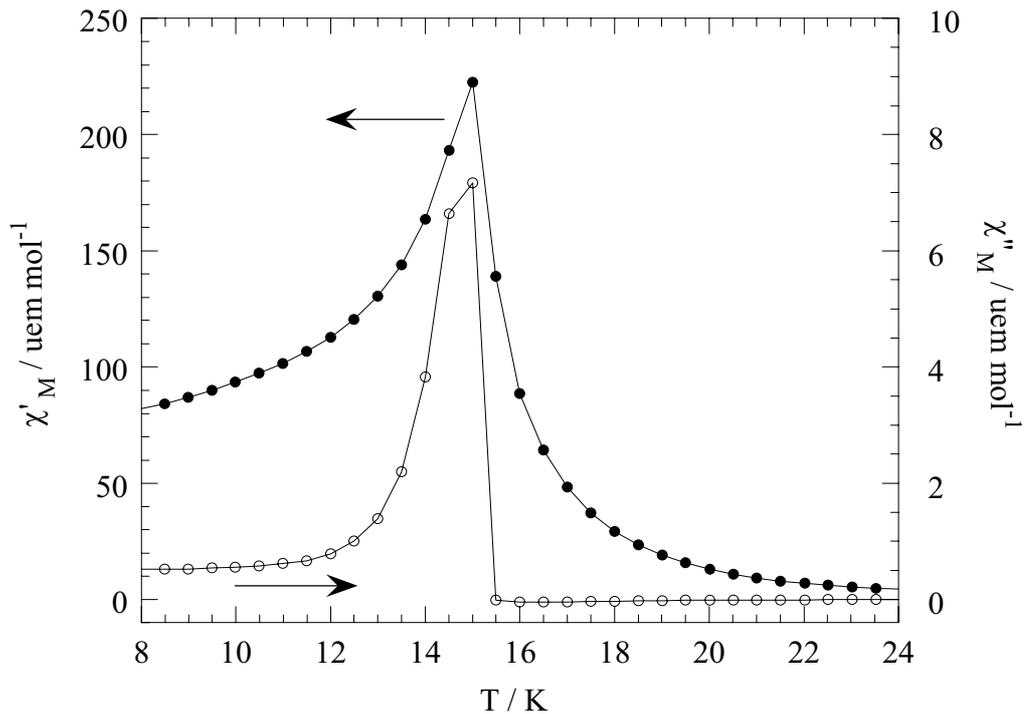


Figure II-9: $(\chi'_M, \chi''_M) = f(T)$ pour $(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

La divergence de χ'_M et de χ''_M permet de déterminer $T_c = 15$ K en accord avec les mesures DC. L'allure des courbes est identique à celle du composé $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$: χ'_M et χ''_M présentent un pic à la même température, 15 K. Nous interprétons la décroissance de χ'_M et χ''_M en dessous de T_c comme le signe d'anisotropie dans le système qui empêche l'aimantation de s'aligner parallèlement au champ magnétique, ce qui diminue la pente de la courbe $M = f(H)$ et donc la susceptibilité (voir annexe). Cette même anisotropie provoque l'ouverture du cycle d'hystérésis (voir 1^{ère} partie).

Entre 15 K et 25 K apparaît sur la courbe de la susceptibilité χ''_M un comportement singulier (voir Figure II-10).

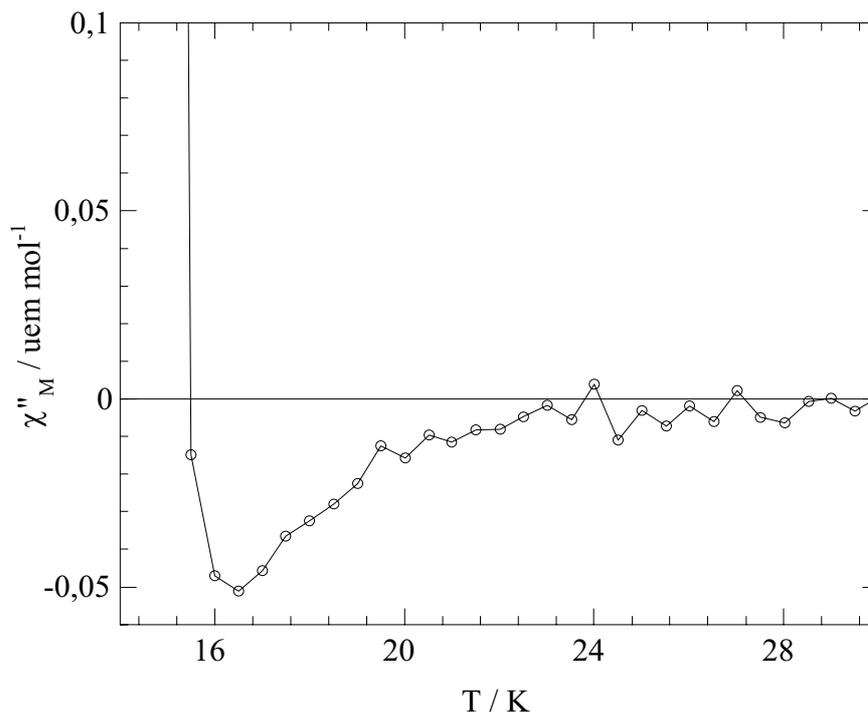


Figure II-10: $\chi''_M = f(T)$ pour $(NBu_4)_2Mn_2Cu_3$, $f = 125$ Hz et $h_0 = 1$ G.

La susceptibilité χ''_M est négative entre 15,5 et 25 K. La composante négative est faible mais significative. De plus, elle est parfaitement reproductible sur différents échantillons provenant de synthèses différentes.

Quelle est la signification physique de ce phénomène? $\chi''_M > 0$ signifie que l'aimantation est en retard par rapport au champ oscillant; en raisonnant en sens inverse, $\chi''_M < 0$ signifie que l'aimantation est en avance par rapport au champ appliqué. Autrement dit (et de façon plus explicite), la conséquence précède la cause, ce qui viole le principe de causalité.

Il est important de préciser que ce phénomène (bien que non décrit explicitement dans la littérature) a déjà été observé sur d'autres composés en utilisant un autre appareillage et ne peut être imputé à des défauts de calibration de notre appareil.^{35,36} De plus, χ''_M dépend de la fréquence du champ oscillant. La composante négative augmente en valeur absolue en fonction de la fréquence (non représenté). A ce jour, nous n'avons pas d'explication à ce phénomène "étrange". Des études approfondies seraient nécessaires. Nous pouvons cependant préciser que ce comportement a été observé uniquement sur des systèmes à structure bidimensionnelle et que l'évolution thermique est liée à la température d'ordre.

³⁵ W. Fujita, K. Awaga, *Inorg. Chem.*, p. 1915, 35, **1996**.

³⁶ A. Battacharjee, S. Ijima, F. Mizatuni, H. Hayakawa, M. Hagiwara, K. Katsumata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, p. 141, 286, **1996**.

II.B.3. Classe III

II.B.3.a. Mesures en champ statique

Le comportement magnétique des composés de la classe III pour $T < 30$ K est radicalement différent de celui des composés des classes I et II et beaucoup plus complexe. La Figure II-11 donne la courbe FCM et $1/\chi_M$ en fonction de la température pour $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ mesuré à 50 Oe.

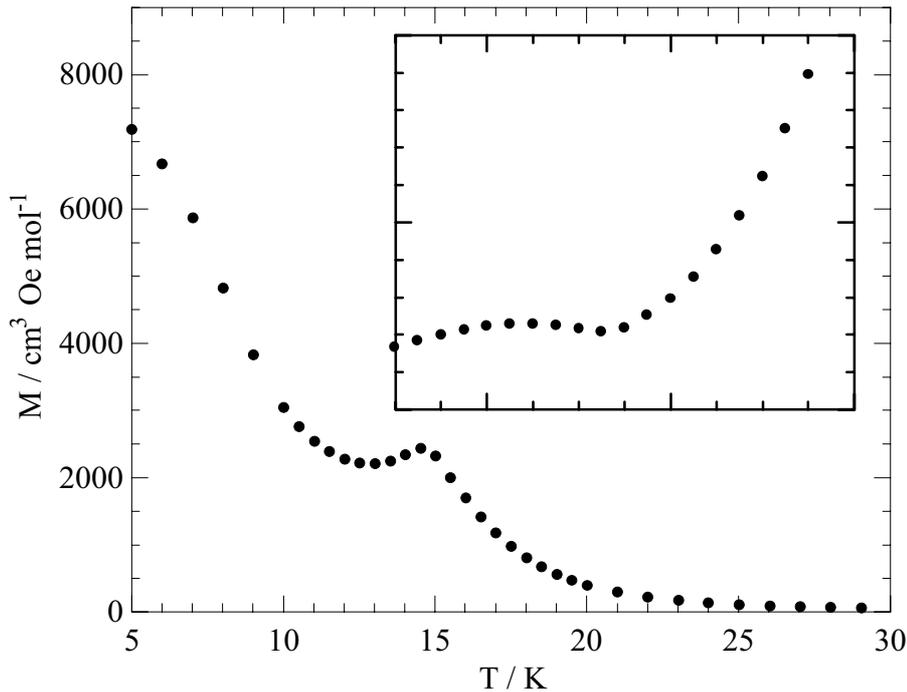


Figure II-11: $M = f(T)$ et $1/\chi_M = f(T)$ pour $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$, $H = 50$ Oe.

L'aimantation passe par un maximum autour de 15 K ($1/\chi_M$ par un minimum), ce qui suggère l'établissement d'un ordre antiferromagnétique (voir 1^{ère} partie) pour les composés de la classe III plutôt qu'un ordre ferromagnétique. Nous discuterons sur l'origine des différences de comportement à basse température (nature de l'ordre magnétique) entre les classes de composés dans un paragraphe ultérieur. L'aimantation augmente ensuite aux basses températures avec un point d'inflexion à 8 K. L'origine du comportement à basse température ($T < 8$ K) n'est pas claire. Une hypothèse est de considérer que le composé est un antiferromagnétique mal compensé en dessous de 8 K (ferromagnétisme faible).

Dans un antiferromagnétique les aimantations des deux sous-réseaux \vec{M}_A et \vec{M}_B s'annulent (orientation antiparallèle). Ce n'est plus le cas dans un antiferromagnétique mal

compensé (ferro faible). Il existe une aimantation résultante \vec{M}_r permanente (voir Figure II-12).³⁷

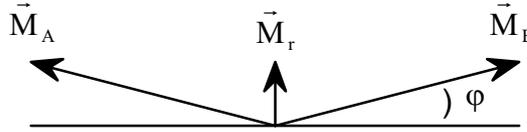


Figure II-12: Représentation schématique de l'état d'aimantation dans un antiferromagnétique mal compensé.

Les interactions faisant intervenir des produits scalaires d'opérateurs de spin ne peuvent expliquer le "canting" entre les aimantations des deux réseaux. L'introduction d'un couplage antisymétrique (voir 1^{ère} partie) entre les spins des deux réseaux peut donner lieu au "canting" car la configuration d'énergie minimale est obtenue quand deux spins sont perpendiculaires.³⁷

Le maximum sur la courbe FCM (Figure II-11) disparaît lorsque l'on applique un champ magnétique supérieur à 150 Oe. La Figure II-13 donne les courbes FCM pour diverses valeurs du champ magnétique.

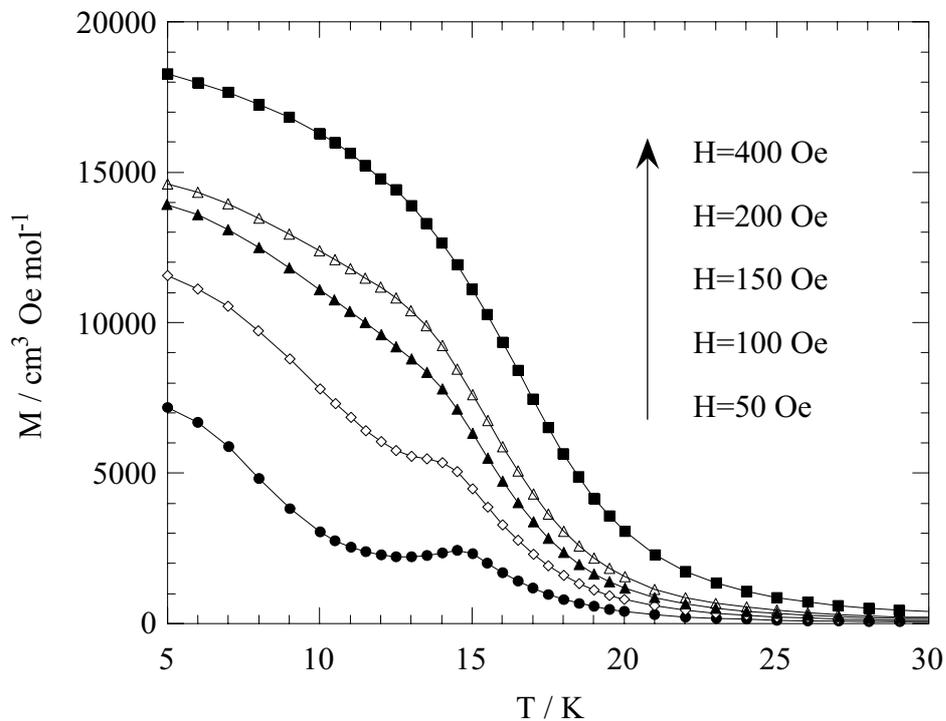


Figure II-13: Courbes FCM en fonction du champ appliqué pour $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

³⁷ R. Carlin, *Magneto-Chemistry*, Springer Verlag: New York 1986.

Ce comportement est caractéristique d'un composé métamagnétique. La transition de phase paramagnétique-antiferromagnétique est un phénomène en champ nul. L'application d'un champ magnétique perturbe le système. Dans la phase antiferromagnétique les aimantations des deux sous-réseaux A et B sont orientées antiparallèlement suivant un axe de facile aimantation (voir Figure II-14). Pour une certaine valeur du champ magnétique H_c , qui dépend de la "force" de l'interaction entre les réseaux et de l'anisotropie dans le système, les aimantations des deux sous-réseaux s'orientent alors parallèlement au champ, ce qui représente la configuration énergétique minimale.^{37,38}

La transition "spin flop" est un phénomène coopératif: elle implique l'ensemble des moments magnétiques du système. C'est une transition de phase du premier ordre. La susceptibilité magnétique diverge au champ critique H_{SF} .³⁷ Dans la limite des champs forts on obtient la phase paramagnétique saturée ($H > H_c$).

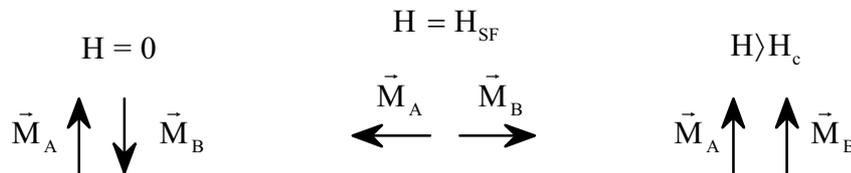


Figure II-14: Schéma d'une transition "spin-flop".

³⁸ A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, chap. XIII, Presses Universitaires de France: Paris 1968

II.B.3.b. Mesures en champ alternatif

La Figure II-15 donne les courbes de $(\chi'_M, \chi''_M) = f(T)$ pour $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

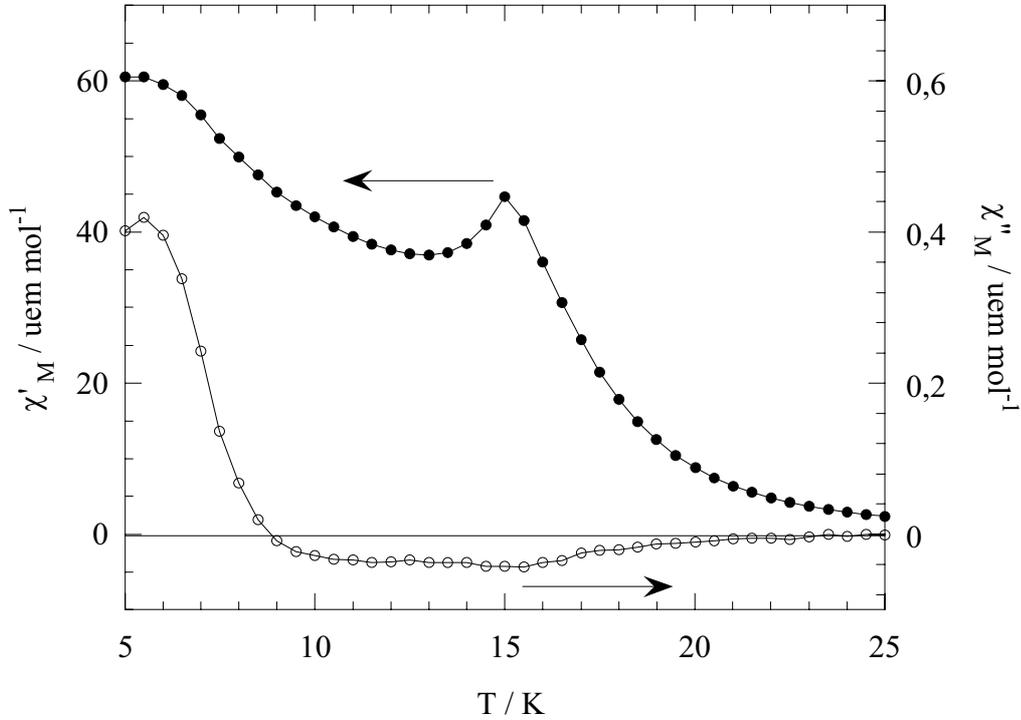


Figure II-15: $(\chi'_M, \chi''_M) = f(T)$ pour $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$, $h_0 = 1 \text{ G}$ et $f = 125 \text{ Hz}$.

La courbe de χ'_M est similaire à la courbe FCM à champ faible. χ'_M passe par un étroit maximum à 15 K et un maximum plus large à 5,5 K. Par contre, il y a un seul pic en χ''_M à 5,5 K. Comparées au composé de la classe I et II, les valeurs de χ''_M restent très faibles, même à 5,5 K. L'absence de signal en χ''_M à 15 K confirme l'établissement d'un ordre magnétique sans aimantation permanente: un ordre antiferromagnétique à $T_N = 15 \text{ K}$. La présence d'un pic en χ''_M à 5,5 K confirme l'hypothèse du ferromagnétisme faible (aimantation permanente) à basse température. Un faible signal négatif en χ''_M est observé entre 9 K et 20 K, avec la présence surprenante d'un minimum à 15 K. Il est surprenant d'observer une composante imaginaire non nulle dans un composé antiferromagnétique. Néanmoins, nous concluons que la composante négative de χ''_M n'est pas uniquement due à l'établissement d'un ordre ferromagnétique puisque nous l'observons pour un composé qui s'ordonne antiferromagnétiquement.

Le comportement métamagnétique de $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ est mis en évidence par les mesures de susceptibilité alternative en fonction du champ magnétique DC appliqué.

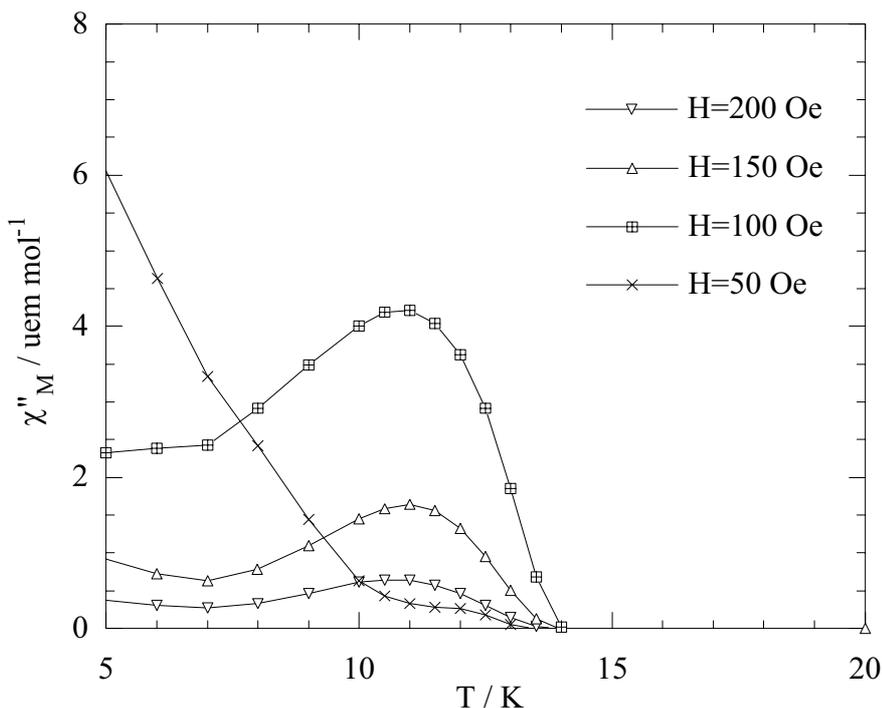


Figure II-16: Variation de χ''_M en fonction de la température et du champ DC appliqué pour $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

Un pic en χ''_M apparaît en augmentant le champ jusqu'à 100 Oe (le même comportement est observé sur la courbe de χ'_M) puis décroît. L'augmentation brutale de la susceptibilité χ''_M confirme la transition "spin-flop" entre 100 Oe et 150 Oe.

II.B.4. Mécanisme de l'ordre magnétique à longue distance

II.B.4.a. Classe I

Ces composés contiennent trois types de porteurs de spin: deux ions 3d (Mn^{2+} et Cu^{2+}) et un radical organique. L'ion Mn^{2+} est très faiblement anisotrope et l'état fondamental 6A_1 (symétrie octaédrique) est orbitalement non dégénéré. Le paramètre d'éclatement des niveaux Zeeman M_S en champ nul (voir 1^{ère} partie) est très faible $\approx 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. L'ion Cu^{2+} est lui aussi magnétiquement isotrope. L'électron célibataire des radicaux organiques est contenu dans les couches électroniques "s" et "p" et l'anisotropie magnétique est négligeable. Pour conclure, l'hamiltonien HDVV est adéquat pour décrire les interactions magnétiques dans les composés de la classe I. Nous avons vu dans la première partie que seuls les réseaux tridimensionnels peuvent s'ordonner ferromagnétiquement, quelque soit la dimensionnalité du spin.

La structure des composés de la classe I est constituée de réseaux bidimensionnels magnétiquement isotropes entrelacés (voir Figure I-7). Le point important est que les radicaux organiques porteurs de spin connectent les réseaux et leur permettent d'interagir. Dans ce cas

on peut considérer que ce système est tridimensionnel. Il s'ordonne magnétiquement à basse température.

II.B.4.b. Classe II

La structure supposée de ces composés est constituée d'un empilement de plans magnétiquement isotropes (voir Figure I-5). D'après le Tableau II-1 de la première partie, ces systèmes peuvent s'ordonner s'il existe une anisotropie de type Ising ou s'il existe des interactions interplans (le système devient tridimensionnel).

Examinons d'abord le rôle de l'anisotropie intraplan. Elle est négligeable en première approximation en vertu du paragraphe précédent. Pourtant, Meyers et al. ont démontré récemment par des simulations Monte Carlo que dans ces systèmes une très faible anisotropie pouvait être à l'origine de la transition de phase.³⁹ En considérant l'hamiltonien d'échange suivant:

$$H = -J \sum_{ij} \left(s_i^{(Cu)} \cdot s_j^{(Mn)} - \lambda s_i^{z(Cu)} \cdot s_j^{z(Mn)} \right) \quad \text{Eq II-6}$$

Dans l'équation Eq II-6, λ est le paramètre d'anisotropie; on retrouve un système d'Heisenberg avec $\lambda = 0$. La température critique $T_c = 15$ K est obtenue pour $J = -31,6 \text{ cm}^{-1}$ et $\lambda \approx 0,0005$. Les auteurs ont considéré une anisotropie d'échange, une anisotropie locale aura les mêmes effets.³⁹ L'anisotropie locale des spins des ions manganèse peut être suffisante pour expliquer la température critique $T_c = 15$ K.

Examinons maintenant le rôle des interactions interplans. Les cations NBu_4^+ et NEt_4^+ jouent le rôle d'espaceurs entre les plans anioniques. Pour $(NBu_4)_2Mn_2Cu_3$ la distance interplan est estimée à 10 Å. Sur la base du traitement de Meyers et al.³⁹ il n'est pas impossible que les interactions interplans soient également à l'origine de la transition de phase. Il est difficile de connaître avec précision l'amplitude de ces interactions. Deux modes d'interaction se combinent: l'interaction d'échange dont l'origine est orbitalaire et le couplage dipôle-dipôle entre les plans. L'interaction d'échange peut se propager à travers des liaisons hydrogène impliquant les cations interplanaires. Quant au couplage dipôle-dipôle, il se fait à travers l'espace. Il y a une forte probabilité que l'interaction d'échange interplan soit antiferromagnétique. On pense dans ce cas que les interactions dipolaires sont dominantes et favorisent le ferromagnétisme.

Les interactions dipolaires diminuent avec l'accroissement de la distance interplan. C'est ce qui a été observé en utilisant des cations très volumineux tels que $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ ou

³⁹ C. Meyers, Y. Meurdesoif, Y. Leroyer, O. Kahn, *J. Phys.: Condens. Matter*, p. 2065, 10, 1998.

$[Ru(phen)_3]^{2+}$.⁴⁰ Ces composés s'ordonnent à des températures plus basses qu'avec des cations moins volumineux.

II.B.4.c. Classe III

Ces composés ont la même structure bidimensionnelle que ceux de la classe II. L'ordre antiferromagnétique observé à 15 K ne peut pas être dû à l'anisotropie intraplan car les spins dans les plans ne se compensent pas. L'ordre magnétique à longue distance ne peut provenir que des interactions interplans.

Le cation interplanaire est de plus petite taille que dans la classe II. On s'attend dans ce cas à une augmentation de l'amplitude des interactions par voie orbitale (interaction d'échange). Dans cette classe de composés, les interactions antiferromagnétiques "gagnent" par rapport aux interactions ferromagnétiques car les distances interplans sont plus courtes.

II.B.4.d. Quelle conclusion?

Notre étude montre que le mécanisme de l'ordre magnétique dans les composés $(Cat^+)_2Mn_2Cu_3$ est complexe. Il résulte d'une compétition entre trois facteurs: l'anisotropie intraplan, les interactions d'échange interplans et les interactions dipolaires interplans. L'interaction dipolaire interplan favorise le ferromagnétisme, contrairement aux interactions d'échange. Pour obtenir un aimant moléculaire de basse dimensionnalité il faut alors bloquer les interactions interplans d'origine orbitale (interaction d'échange) en éloignant les plans les uns des autres. Wynn et al. sont arrivés aux mêmes conclusions sur des composés monodimensionnels.⁴¹ Il faut bien sûr garder en mémoire que l'amplitude des interactions dipolaires diminue elle aussi; une trop grande distance entre les plans annule l'ordre magnétique.

La décroissance radiale de la densité électronique des orbitales magnétiques est approximativement exponentielle. L'amplitude des interactions du type échange décroît très vite avec l'espacement des centres magnétiques. L'interaction dipôle-dipôle est en $1/r^3$ (r étant la distance entre les moments magnétiques); son amplitude décroît moins vite avec l'espacement des spins. Sa "force" sera supérieure à l'interaction d'échange au delà d'une certaine distance entre les centres magnétiques et favorisera le ferromagnétisme.

⁴⁰ S.S. Turner, C. Michaut, O. Kahn, L. Ouahab, A. Lecas, E. Amouyal, *New J. Chem.*, p. 773, 19, **1995**.

⁴¹ C. M. Wynn, M.A. Girtu, W.B. Brinckerhoff, K.-I. Sugiura, J.S. Miller, A.J. Epstein, *Chem. Mater.*, p. 2156, 9, **1997**.

III. Propriétés magnétiques des composés $\text{Cat}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$

Les composés contenant l'ion cobalt $\text{Cat}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ sont plus stables que les dérivés du manganèse. Les composés avec des gros cations (Merad^+ , Etrad^+ , NBu_4^+) étant légèrement plus stables que ceux avec des petits cations (Na^+ , K^+ , Cs^+ , NMe_4^+).

Les propriétés magnétiques ont été étudiées en champ statique (DC) et en champ alternatif (AC) sur toute la gamme de température (2-300 K). Nous séparons les études hautes températures ($T > 50$ K) des études basses températures ($T < 50$ K). Contrairement aux composés à base de manganèse, nous pouvons décrire le comportement magnétique de ces composés en une classe unique.

III.A. Mesures hautes températures

La Figure III-1 représente la variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $(\text{NBu}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$. Les données sont corrigées du diamagnétisme.

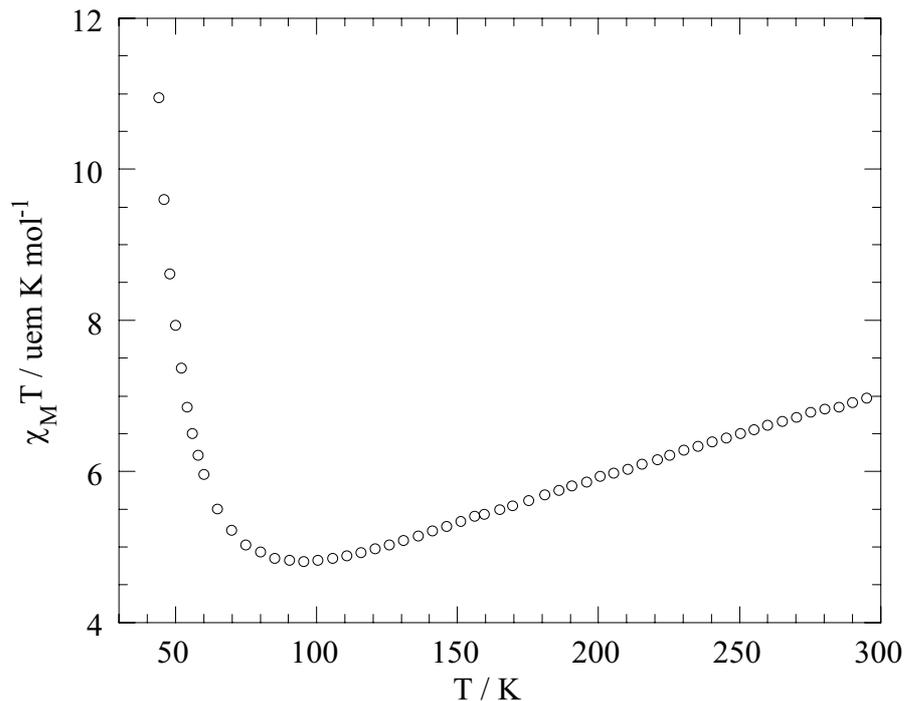


Figure III-1: $\chi_M T = f(T)$ pour $(\text{NBu}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$.

L'allure de la courbe est la même que pour $(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. Le produit $\chi_M T$ décroît entre 300 K et 95 K avant d'augmenter de façon très abrupte en dessous de 95 K. Le produit $\chi_M T$ est égal à 7 uem K mol^{-1} à température ambiante, ce qui est très supérieur à la valeur attendue ($4,875 \text{ uem K mol}^{-1}$) pour deux spins locaux $S = 3/2$ et trois ions Cu^{2+} ($s = 1/2$).

isolés, en considérant $g = 2$ pour les deux ions. L'ion Co^{2+} est un ion d^7 ; en symétrie octaédrique l'état fondamental est $^4T_{1g}$ et contient une contribution orbitale importante. Les calculs de susceptibilité magnétique pour des composés contenant des ions Co^{2+} sont très difficiles à entreprendre, même pour des ions isolés.⁴² Il n'existe pas de modèle permettant de décrire la variation thermique du produit $\chi_M T$ pour les plans hexagonaux. La valeur élevée du produit $\chi_M T$ à température ambiante indique clairement que le moment orbital des ions cobalt joue un rôle très important.

Le minimum en $\chi_M T$ est plus marqué pour $(NBu_4)_2Co_2Cu_3$ que pour $(NBu_4)_2Mn_2Cu_3$. L'écart entre la valeur de $\chi_M T$ à température ambiante et au minimum de la courbe est $2,2 \text{ uem K mol}^{-1}$ dans $(NBu_4)_2Co_2Cu_3$ et 1 uem K mol^{-1} dans $(NBu_4)_2Mn_2Cu_3$. La même remarque peut se faire si nous comparons les courbes $\chi_M T = f(T)$ pour les chaînes ferrimagnétiques $MnCupba$ et $CoCupba$ où on observe également un minimum en $\chi_M T$.⁴³ Pour la chaîne $CoCupba$ les auteurs ont développé un modèle quantitatif et leurs résultats montrent que la présence du minimum en $\chi_M T$ reflète le caractère ferrimagnétique des chaînes $Co^{2+}Cu^{2+}$. Les mêmes conclusions s'appliquent également aux plans ferrimagnétiques anioniques Co_2Cu_3 .

Les propriétés magnétiques des composés $Cat_2Co_2Cu_3$ avec $Cat^+ = Merad^+, Na^+, K^+, Cs^+$ et NMe_4^+ n'ont pas été étudiées dans la partie haute température. La courbe de $\chi_M T = f(T)$ pour $(Etrad)_2Co_2Cu_3$ est qualitativement identique à celle de $(NBu_4)_2Co_2Cu_3$. Les valeurs de $\chi_M T$ à température ambiante sont identiques: $6,93 \text{ uem K mol}^{-1}$ pour $(Etrad)_2Co_2Cu_3$. Comme pour $(Etrad)_2Mn_2Cu_3$ cette même valeur entre deux composés qui ne contiennent pas le même nombre de centres magnétiques est troublante. Nous concluons de la même façon que pour le composé $(Etrad)_2Mn_2Cu_3$: les différences observées résultent de la difficulté à déterminer précisément la masse molaire de notre composé.

Le minimum en $\chi_M T$ est observé à une température plus basse dans $(Etrad)_2Co_2Cu_3$ ($T_{\min} = 75 \text{ K}$) que dans $(NBu_4)_2Co_2Cu_3$. Il n'y a pas de modèle pour décrire les propriétés magnétiques dans la partie haute température et il n'est pas évident d'estimer le rôle des cations organiques paramagnétiques (interactions avec les ions cuivre). A notre avis, le seul moyen (fiable) pour déterminer l'interaction Cu^{2+} - $Etrad^+$ serait de synthétiser un composé présentant la même structure entrelacée dans lequel on remplacerait l'ion Co^{2+} (ou Mn^{2+}) par un ion diamagnétique. On "détruirait" alors les interactions dans les plans anioniques M_2Cu_3 et on mesurerait les interactions dans les chaînes $Cu^{2+}Etrad^+$.

⁴² O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH: New York, 1993.

⁴³ P.J. van Kroninsbruggen, O. KJahn, K. Nakatani, Y. Pei, J.-P. Renard, M. Drillon, P. Legoll, *Inorg. Chem.*, p. 3325, 29, 1990.

III.B. Mesures basses températures

III.B.1. Mesures en champ statique

III.B.1.a. En fonction de la température

Le produit $\chi_M T$ présente un pic très intense entre 26 K et 35 K pour l'ensemble des composés. Cela révèle la présence d'une phase magnétiquement ordonnée à basse température. La Figure III-2 représente les courbes FCM et REM pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ mesurées avec un champ de 20 Oe.

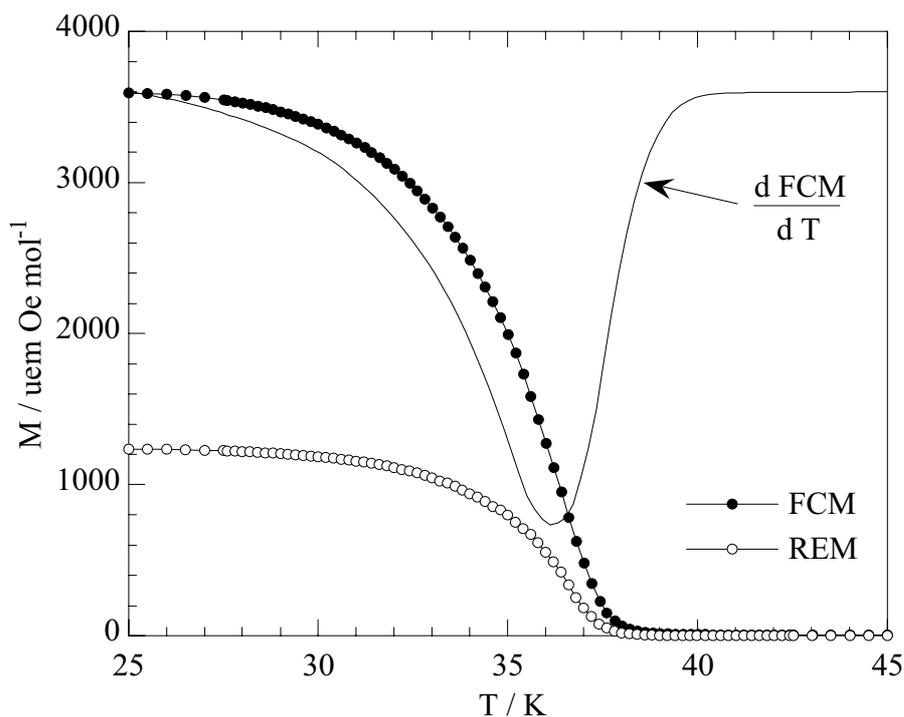


Figure III-2: Courbes FCM et REM pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ ($H = 20$ Oe).

La courbe FCM augmente très rapidement en dessous de 38 K pour tendre vers une valeur limite ($3600 \text{ uem Oe mol}^{-1}$) aux basses températures. La présence d'une aimantation rémanente montre sans ambiguïté que le composé est un aimant à basse température.

Dans les composés $\text{Cat}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$, la courbe REM s'annule à la température correspondant au point d'inflexion de la courbe FCM. Le comportement est plus complexe sur la Figure III-2. Premièrement, la transition est moins abrupte que sur la Figure II-2 (courbe FCM de $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$). Deuxièmement, la courbe REM ne s'annule pas au point d'inflexion de la courbe FCM. Le maxima de la courbe $d\text{FCM}/dT$ est à 36,2 K alors que la courbe REM tend à s'annuler à une température légèrement supérieure: 37,2 K. A notre avis, il est logique

de considérer que la température critique correspond à l'annulation de l'aimantation rémanente, soit $T_c = 37,2$ K.

Un point reste en suspend; la forme de la courbe REM pour les températures supérieures à 36 K est identique à celle de la courbe FCM. Ce comportement ne reflète pas la brisure de symétrie à la température critique: l'aimantation spontanée (en champ nul) s'annule à $T = T_c$. L'anisotropie magnétique locale de l'ion Co^{2+} est probablement à l'origine de ce comportement.

III.B.1.b. En fonction du champ magnétique

III.B.1.b.i. A température fixe

La Figure III-3 représente le cycle d'hystérésis en champ pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ enregistré à 6 K pour deux échantillons différents constitués de poudre microcristalline.

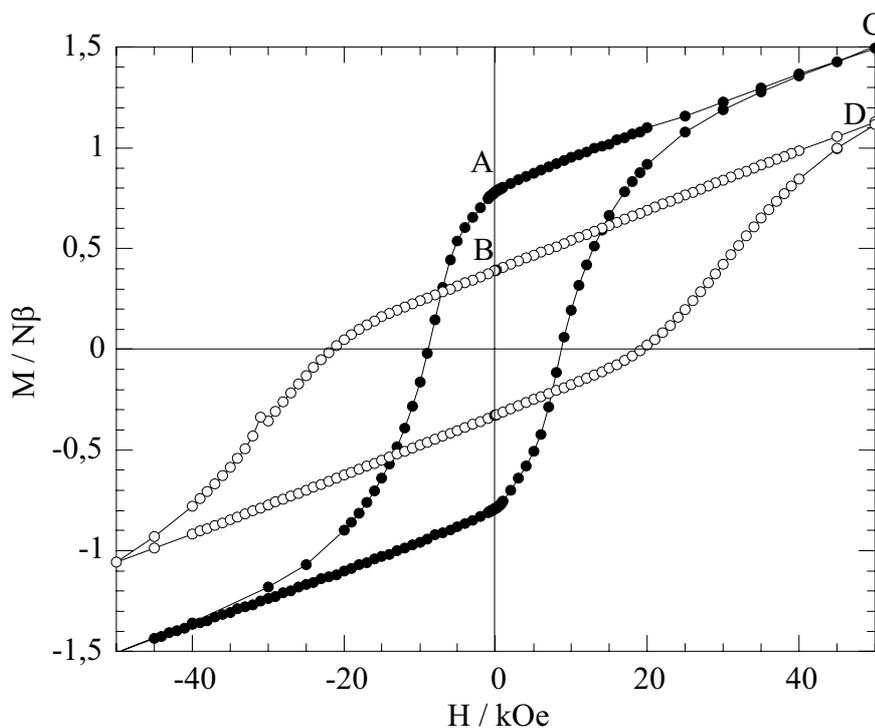


Figure III-3: Cycles d'hystérésis pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$.

Contrairement aux composés à base de manganèse le cycle d'hystérésis est extrêmement large pour les composés à base de cobalt. Pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$, on a $H_c = 8,5$ kOe pour l'échantillon n°1 (points noirs sur la Figure III-3) et $H_c = 24$ kOe pour l'échantillon n°2 (points blancs sur la Figure III-3), de trois à quatre ordres de grandeur supérieurs à ce qui a été mesuré pour $(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

Dans la première partie nous avons précisé que le moment orbital de l'ion Co^{2+} donne une forte anisotropie magnétique dans un environnement octaédrique distordu. Les principaux résultats ont été présentés pour une distorsion D_{4h} . On suppose que les mêmes considérations s'appliquent pour l'environnement D_3 des ions cobalt dans les réseaux plans.⁴⁴

L'anisotropie magnétique est un des paramètres cruciaux qui détermine la coercivité dans le système.⁴⁵ Elle explique pourquoi les composés à base de cobalt sont plus coercitifs que ceux isostructuraux à base de manganèse mais ne permet pas d'expliquer les différences observées entre deux échantillons provenant de synthèses différentes.

L'anisotropie que nous venons de décrire est un paramètre intrinsèque au composé. Elle dépend de la composition (anisotropie locale) et de la structure du composé (anisotropie d'échange et/ou couplage magnétique dipolaire).⁴³ Pour les composés $\text{Cat}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ l'anisotropie locale est vraisemblablement le terme dominant. Dans la phase ferromagnétique, la taille et la forme des particules jouent un rôle qu'elles ne jouaient pas dans la phase paramagnétique. La prise en compte des effets dus au champ démagnétisant et la décomposition en domaines magnétiques sont nécessaires pour décrire les propriétés magnétiques de la phase aimantée (voir 1^{ère} partie).

Le champ démagnétisant résulte de la non compensation des moments magnétiques à la surface de la particule; il augmente l'énergie libre de la particule. Pour minimiser l'énergie libre, des domaines magnétiques se créent ayant chacun leur aimantation orientée différemment (voir Figure II-7 de la 1^{ère} partie). La frontière entre deux domaines est appelée une *paroi*. La création d'une paroi représente néanmoins un coût énergétique puisque les moments magnétiques doivent tourner progressivement en ne respectant plus les contraintes d'interaction. La Figure III-4 représente schématiquement la structure d'une paroi entre deux domaines à 180° . Pour simplifier nous avons considéré des interactions ferromagnétiques entre les spins.

⁴⁴ La première sphère de coordination autour de l'ion cobalt est la même que celle de l'ion manganèse dans la molécule tétranucléaire MnCu_3

⁴⁵ A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, Chap. X, Presses Universitaires de France: Paris 1968.

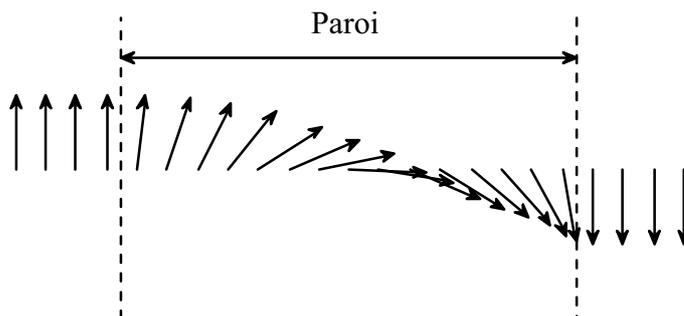


Figure III-4: Paroi entre deux domaines possédant des aimantations à 180° .

L'épaisseur de la paroi dépend de l'interaction entre les spins et de l'anisotropie locale. Plus ces deux paramètres sont grands, plus les parois sont épaisses. Le cycle d'hystérésis de particules multidomaines est gouverné par la liberté de mouvement des parois et la pureté du composé est un paramètre déterminant.⁴⁶ Plus généralement, tout ce qui rompt l'homogénéité dans le composé (défauts cristallins) tend à freiner le mouvement des domaines magnétiques et augmente la coercitivité. Les champs coercitifs des particules multidomaines sont faibles, de l'ordre de quelques Oersted (voir chapitre XXIII de la référence 45).

Si l'énergie nécessaire pour créer une paroi est trop importante, la particule reste monodomaine; par exemple si la taille de la particule est égale à l'épaisseur de la paroi. Le champ coercitif d'une telle particule dépend directement de l'anisotropie intrinsèque et de la forme de la particule. Le champ coercitif est beaucoup plus grand que pour une particule multidomaine. Nous concluons que plus une particule est petite, plus son champ coercitif est grand. C'est, d'après nous, l'origine de la différence de champ coercitif entre les deux échantillons de la Figure III-3. L'échantillon n°1 ($H_c = 8,5$ kOe) est constitué de particules plus grosses que l'échantillon n°2 ($H_c = 24$ kOe), environ $0,1 \text{ mm}^3$ pour l'échantillon n°1 et $0,01 \text{ mm}^3$ pour l'échantillon n°2. Les particules ont la même forme. Nous avons étudié un composé présentant des tailles de particule intermédiaires et obtenu $H_c = 16$ kOe à 6 K.

⁴⁶ L'inclusion d'impuretés non magnétiques augmente H_c .

Nous n'avons pas parlé du champ coercitif résultant de l'anisotropie de forme. Pour une particule ayant la forme d'une ellipsoïde de révolution allongée, il y a deux facteurs démagnétisants: N_l le long du grand axe de l'ellipsoïde et N_t perpendiculairement à cet axe. On a $H_c = (N_t - N_l)M_S$ où M_S est la densité magnétique (par unité de volume). H_c est maximum pour des aiguilles, pour le fer on a $H_{c_{\max}} = 5000$ Oe. Dans $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ la densité magnétique est très faible, on aurait $H_{c_{\max}} \approx 20$ Oe.

L'aimantation à saturation M_{Sat} n'est pas atteinte à 50 kOe pour les deux échantillons. La valeur théorique de M_{Sat} est difficile à calculer à cause de la contribution du moment angulaire des ions cobalt. Une valeur de $M_{\text{Sat}} > 5 N\beta$ est attendue. Les segments AC et BD sont parallèles et les deux branches du cycle d'hystérésis de l'échantillon n°2 se rejoignent à 50 kOe, ce qui laisse présager que le cycle mesuré n'est pas le cycle réel. Nous sommes limités par notre appareil SQUID (voir annexe) qui ne peut appliquer des champs supérieurs à 50 kOe. Le champ coercitif réel est vraisemblablement supérieur à 24 kOe.

III.B.1.b.ii. A différentes températures

Le cycle d'hystérésis est une caractéristique spécifique des systèmes présentant une aimantation permanente. Par conséquent, il doit disparaître dans la phase paramagnétique. Nous avons étudié l'évolution du cycle d'hystérésis en fonction de la température pour le composé $\text{K}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ ($T_c = 33,5$ K). La Figure III-5 représente les cycles d'hystérésis de $\text{K}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ à 5K, 15 K et 25 K.

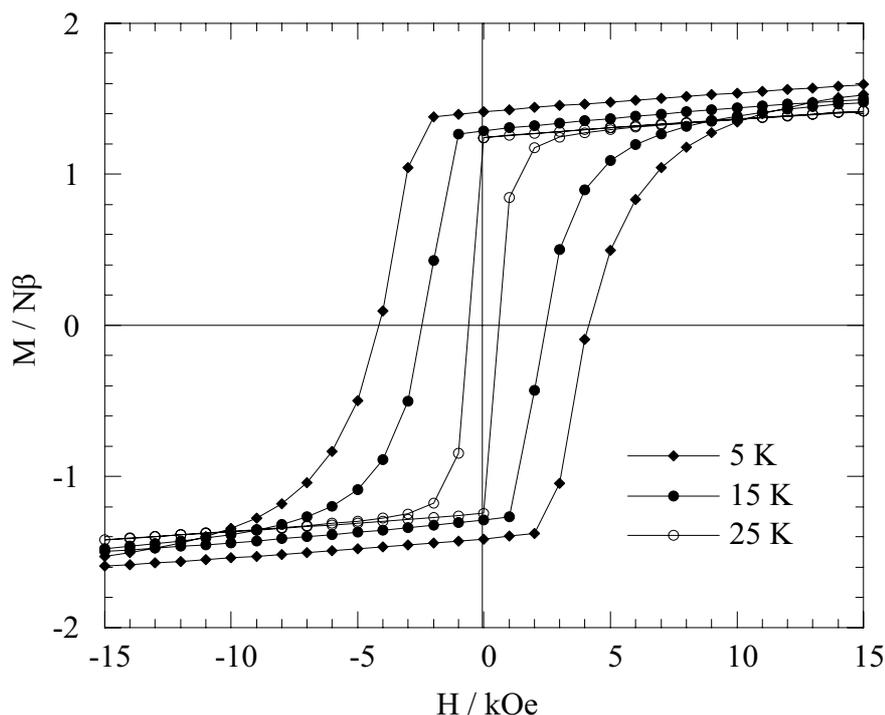


Figure III-5: Cycles d'hystérésis pour $\text{K}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ à différentes températures.

Bien que la notion de taille de particules soit importante (voir paragraphe précédent), le champ coercitif dans $\text{K}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ est plus faible que dans $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ (les mesures sont effectuées sur des poudres très fines). On a $H_c = 4,2$ kOe à 5 K. La valeur de l'aimantation à 50 kOe est $1,9$ N β . Une valeur à saturation supérieure à 3 N β est attendue.

Le point remarquable est que le champ coercitif est très dépendant de la température. On a $H_c = 2,58$ kOe à 15 K et $H_c = 0,58$ kOe à 25 K. Le champ coercitif est relié à la présence d'une aimantation permanente qui décroît avec la température pour s'annuler à la température critique T_c . La décroissance de H_c avec la température reflète cette évolution. Par contre, les valeurs des aimantations rémanente M_r restent pratiquement identiques quelque soit la température.

III.B.1.c. En fonction du temps

Nous avons jusqu'à présent supposé que les aimantations mesurées étaient statiques, c'est-à-dire qu'elles n'évoluaient pas au cours du temps. La Figure III-6 représente les évolutions de l'aimantation en fonction du temps à différentes températures pour le composé $(\text{NBu}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ ($T_c = 30,5$ K). L'échantillon est refroidi en dessous de T_c en champ nul. Une fois la température de consigne stabilisée, on applique un champ de 50 Oe et on mesure l'évolution de l'aimantation en fonction du temps sur plus d'une heure. Pour pouvoir comparer

les courbes obtenues aux différentes températures où on a fixé arbitrairement $M = 0 \text{ N}\beta$ à $t = 0 \text{ s}$.

On a $H_c = 1,4 \text{ kOe}$ à 5 K pour $(\text{NBu}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$. Nous nous sommes assurés que la dépendance en temps mesurée n'était pas due à la rotation des particules en effectuant des mesures sur des pastilles compressées de produit pur. Les résultats sont identiques.

Les évolutions sur une heure sont significatives. Aux trois températures étudiées les variations de l'aimantation (traînage magnétique) suivent des lois logarithmiques, ce qui suggère que le système présente une distribution des temps de relaxation.⁴⁷ Ce comportement a aussi été mis en évidence sur le composé $\text{K}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$.

La dépendance thermique de la relaxation démontre que le processus est thermiquement activé. L'aimantation augmente de plus en plus vite en fonction du temps au fur et à mesure que l'on se rapproche de T_c . Sur une heure les variations sont en $3 \times 10^{-4} \text{ N}\beta$ à 5 K , $6 \times 10^{-3} \text{ N}\beta$ à 15 K et $6 \times 10^{-2} \text{ N}\beta$ à 25 K . Ce comportement est identique à l'évolution du champ coercitif en fonction de la température. Selon toute probabilité, le cycle d'hystérésis est aussi dépendant du temps de mesure.

⁴⁷ J.M. Hernandez, X.X. Zhang, F. Luis, J. Bartolome, J. Tejada, R. Ziolo, *Europhys. Lett.*, p. 301, 35, **1996**.

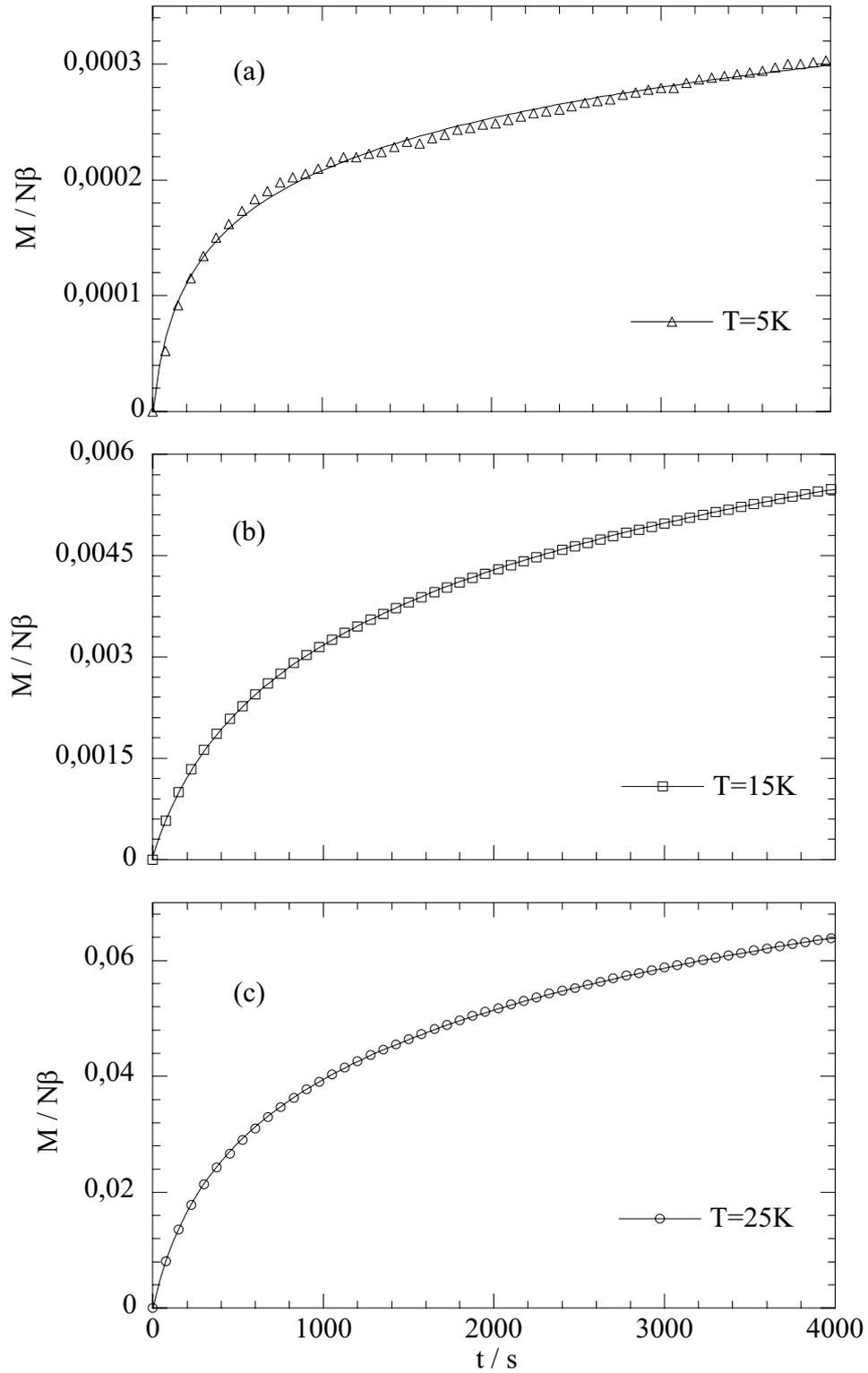


Figure III-6: Dépendance en temps de l'aimantation à 50 Oe pour $(\text{NBu}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ à 5 K (a), 15 K (b), 25 K (c). Les traits pleins représentent les ajustements avec des lois logarithmiques.

La dépendance en temps logarithmique de l'aimantation refroidie en champ nul peut être interprétée en considérant que le composé présente un comportement type *verre de spins*.⁴⁸ On peut également supposer que la distribution des temps de relaxation provient de la distribution des tailles de particules, chaque particule étant caractérisée par un temps de relaxation spécifique qui dépend de sa taille.

III.B.2. Mesures en champ alternatif

III.B.2.a. Mesures en fonction de la température

La Figure III-7 représente la variation des composantes réelle χ'_M et imaginaire χ''_M de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ mesurées en champ statique nul ($h_0 = 3 \text{ G}$, $f = 125 \text{ Hz}$).

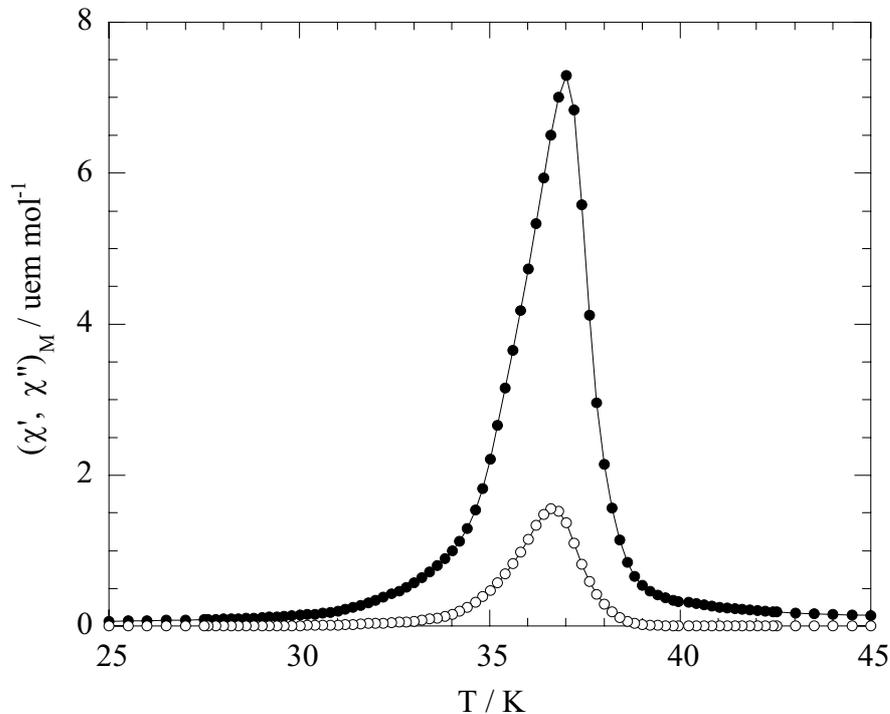


Figure III-7: Variations de χ'_M (points noirs) et χ''_M (points blancs) en fonction de la température pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$.

Les deux courbes présentent un pic étroit centré à 37 K pour $\chi'_M = f(T)$ et 36,7 K pour $\chi''_M = f(T)$. Nous notons que le maximum en χ'_M est à une température proche de la température d'annulation de la courbe REM (voir Figure III-2). Le point d'inflexion de la

⁴⁸ J. Soulétie, *Expériences dans les verres de spins et autres systèmes désordonnés*, 32^{ème} cours de perfectionnement de l'Association Vaudois des Chercheurs en Physique, grimentz 26-31 mars 1990.

courbe $\chi'_M = f(T)$ se situe à 37,6 K et à 37,3 K pour la courbe $\chi''_M = f(T)$. Les valeurs de la susceptibilité aux basses températures sont très faibles.

Les courbes AC pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ et $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ sont très différentes. La détermination de la température critique est plus délicate pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$. Les courbes FCM et REM ne donnent pas la même température critique que les courbes AC si on se base sur les remarques effectuées pour le composé $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. On a $T_c = 37,2$ K pour l'annulation de l'aimantation rémanente et $T_c = 37,6$ K pour le point d'inflexion de $\chi'_M = f(T)$. A notre avis et de façon générale, la température critique est proche du point d'inflexion des courbes $\chi'_M = f(T)$ et $\chi''_M = f(T)$.

Le lecteur aura pu remarquer que l'on représente les courbes $(\chi'_M, \chi''_M) = f(T)$ en utilisant la même échelle, on a $\chi''_M/\chi'_M \approx 0.2$. Cela diffère du composé $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ où on a $\chi''_M/\chi'_M \approx 0.015$. Un comportement similaire est observé pour le composé $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ (voir Figure II-6). Nous l'avons expliqué à partir de la taille des particules étudiées. Pour tous les autres composés à base de manganèse, on a $\chi''_M \ll \chi'_M$. Tous les composés à base de cobalt étudiés en susceptibilité alternative montrent une composante χ''_M du même ordre de grandeur que ce qui est observé pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$. Nous pensons que l'anisotropie locale des ions cobalt est à l'origine de ce comportement.

Nous remarquons également que les valeurs de $\chi'_M = f(T)$ sont faibles par rapport à $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$, environ 25 fois plus faibles. La susceptibilité magnétique est très éloignée des valeurs limites dictées par les effets de champ démagnétisant contrairement à ce qui est observé pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. Les particules ont la même forme pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ et $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ et les facteurs de champ démagnétisant sont identiques. Le caractère anisotrope des ions cobalt est encore une fois probablement à l'origine de cette différence.

Les susceptibilités χ'_M et χ''_M décroissent très rapidement en dessous de T_c et tendent vers des valeurs très faibles aux basses températures. On a $\chi'_M = \partial M/\partial H$ et on mesure la susceptibilité en champ nul. Par conséquent la susceptibilité χ'_M évolue thermiquement comme l'aimantation refroidie en champ nul (Zero Field Cooled Magnetization) dans la limite des champs faibles. Pour les composés coercitifs, la ZFCM est très faible à basse température et l'aimantation est piégée par l'anisotropie magnétique. L'agitation thermique accroît l'alignement de l'aimantation parallèlement au champ magnétique. La courbe ZFCM présente un pic à une température légèrement inférieure à T_c pour rejoindre la courbe FCM à $T = T_c$.¹⁴ Ceci prouve également que le pic de la courbe $\chi'_M = f(T)$ ne correspond pas à la température critique T_c .

Dans la zone critique $37 \pm 3,7$ K la susceptibilité mesurée ne suit pas les lois de puissance contrairement à ce qui a été observé pour le composé $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. On aurait pu

prévoir ce résultat; la divergence de la susceptibilité est moins évidente dans $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ que dans $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. Le comportement est plus complexe que pour les composés contenant des ions magnétiques isotropes.

Les courbes $(\chi'_M, \chi''_M) = f(T)$ pour les autres composés de la série $\text{Cat}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ sont similaires à celles de la Figure III-7. Sur les composés $\text{Cat}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ nous n'avons pas détecté de composante χ''_M négative pour les températures légèrement supérieures à T_c . Le Tableau III-1 résume les températures critiques pour ces composés, déterminées par le point d'inflexion de la courbe $\chi'_M = f(T)$.⁴⁹

$(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$	$T_c = 37 \text{ K}$
$\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$	$T_c = 31,5 \text{ K}$
$\text{K}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$	$T_c = 33,5 \text{ K}$
$\text{Cs}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$	$T_c = 34 \text{ K}$
$(\text{NMe}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$	$T_c = 33 \text{ K}$
$(\text{NBu}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$	$T_c = 30,5 \text{ K}$

Tableau III-1: T_c pour les composés $\text{Cat}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$.

Tandis que pour les composés $\text{Cat}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ la nature et la taille du cation Cat^+ est primordiale pour le contrôle de la nature de l'ordre magnétique, ce n'est plus le cas pour les composés $\text{Cat}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$. Quelque soit la taille du cation, les composés s'ordonnent ferromagnétiquement à basse température. Cette caractéristique souligne l'importance de l'ion Co^{2+} . L'anisotropie magnétique locale de l'ion Co^{2+} gouverne la nature de l'ordre magnétique. De plus, la température d'ordre T_c a été augmentée en remplaçant les ions manganèse par les ions cobalt ($30,5 \text{ K} < T_c < 37 \text{ K}$). Il est difficile d'appréhender le rôle de l'anisotropie des ions cobalt sur la température critique car on ne sait pas déterminer l'interaction d'échange entre les ions cobalt et les ions cuivre. Le peu de différence qui existe entre les températures d'ordre ne permet pas de corrélérer T_c et la taille du cation.

III.B.2.b. Mesures en fonction de l'amplitude et de la fréquence

Nous avons mesuré les variations des susceptibilités χ'_M et χ''_M en fonction de l'amplitude h_0 du champ oscillant pour le composé $(\text{NBu}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$. Les résultats sont équivalents à ceux obtenus sur le composé $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. La susceptibilité χ'_M ne dépend

⁴⁹ Il y a deux points d'inflexion sur les courbes AC. T_c correspond à la température du point d'inflexion le plus élevé en température.

pas de l'amplitude h_0 ($0,5 \text{ G} < h_0 < 3 \text{ G}$), tandis que la susceptibilité χ_M'' augmente avec l'amplitude (voir Figure III-8) dans la gamme de température $25 \text{ K} < T < 31 \text{ K}$. En dessous de 25 K , χ_M'' est indépendante du champ h_0 .

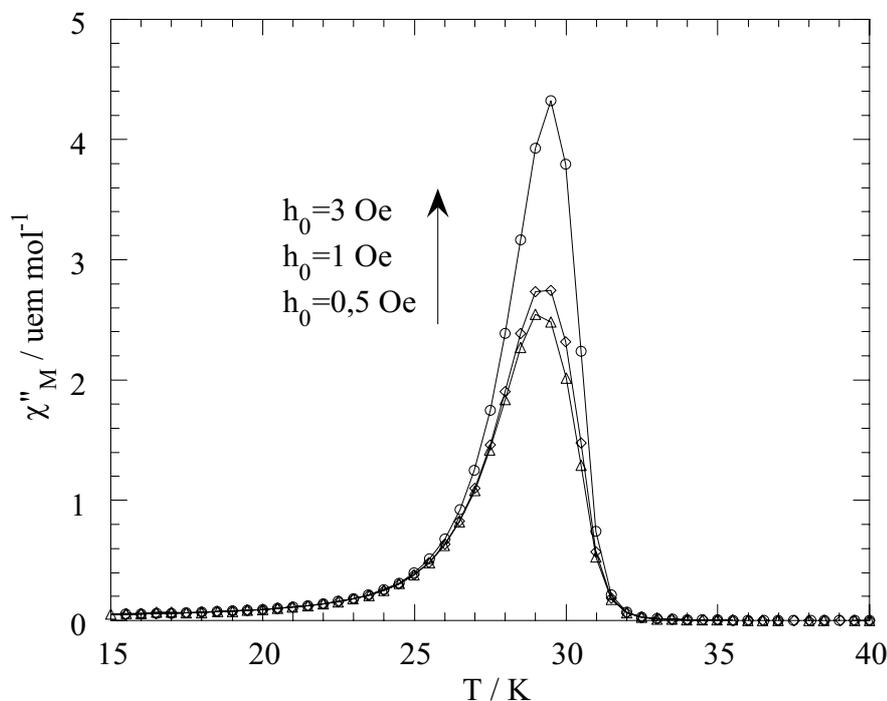


Figure III-8: $\chi_M'' = f(h_0)$ pour $(\text{NBu}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$.

Dans un paragraphe précédent, nous avons mis en évidence le traînage magnétique de l'aimantation pour $(\text{NBu}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$. Ce traînage peut s'expliquer par une composante *verre de spins*. Une des caractéristiques principales d'un *verre de spins* est la dépendance en fréquence de la température du maximum T_m en susceptibilité alternative.⁴⁸ Les mesures que nous avons effectuées entre $f = 0,1 \text{ Hz}$ et 1000 Hz ne montrent aucune variation de T_m . Le composé $(\text{NBu}_4)_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ ne semble pas être un *verre de spin*. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette assertion.⁴⁸ Ce composé n'est pas non plus un superparamagnétique, et cela pour les mêmes raisons.^{50,51}

⁵⁰ F. Palacio dans "*Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*", p. 5, NATO ASI Series C, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht 1995.

⁵¹ F. Palacio, F.J. Lazaro, A.J. van Duyneveldt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, p. 289, 176, 1989.

IV. Propriétés magnétiques de composés $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{Cu}_3$

Les propriétés magnétiques des composés $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ et $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ sont différentes. Le premier s'ordonne ferromagnétiquement à $T_c = 22,8$ K, le deuxième à $T_c = 37$ K. Le premier est non coercitif alors que le deuxième possède, à notre connaissance, le champ coercitif le plus grand trouvé jusqu'à présent dans les aimants à base moléculaire. Il nous a paru particulièrement intéressant d'étudier les propriétés magnétiques des composés mixtes $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{Cu}_3$, où x est le taux de dopage en ions cobalt, et cela pour deux raisons: mesurer l'évolution de la température critique en fonction du taux de dopage et mesurer l'évolution du champ coercitif.

Le protocole de synthèse de ces composés suit les mêmes étapes que pour les composés purs $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ ($x = 0$) et $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ ($x = 1$). Néanmoins, les conditions de synthèses (proportions des précurseurs de départ, durée de cristallisation) doivent être adaptées pour chaque taux de dopage x . Les cristaux ont la même forme que ceux obtenus pour les composés purs $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ et $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$: des aiguilles parallélépipédiques.

Nous avons étudié quatre composés mixtes différents. Les formules chimiques déterminées par analyses élémentaires ainsi que les abréviations utilisées sont données dans le Tableau IV-1.

$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_{3,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$
$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{1,48}\text{Co}_{0,52}[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_{5,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{1,48}\text{Co}_{0,52}\text{Cu}_3$
$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{0,96}\text{Co}_{1,04}[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_{4,5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{0,96}\text{Co}_{1,04}\text{Cu}_3$
$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{0,42}\text{Co}_{1,58}[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{0,42}\text{Co}_{1,58}\text{Cu}_3$
$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{1,8}[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_{3,5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{Cu}_3$
$(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$

Tableau IV-1: Formules chimiques des composés mixtes $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{Cu}_3$.

IV.A. Mesures hautes températures

La Figure IV-1 représente la variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{0,96}\text{Co}_{1,04}\text{Cu}_3$. Cette figure montre également la variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour les composés purs $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ et $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$.

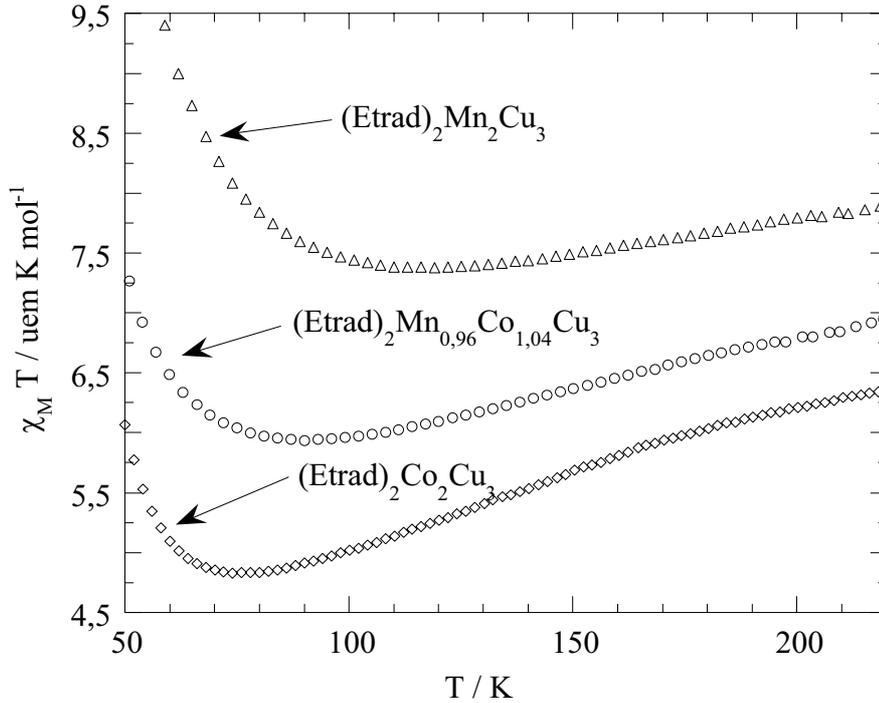


Figure IV-1: $\chi_M T = f(T)$ pour trois compositions.

La courbe de $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{0,96}\text{Co}_{1,04}\text{Cu}_3$ est semblable à celles obtenues pour les composés purs: elle passe par un minimum caractéristique des plans ferrimagnétiques. Le minimum est situé à $T_{\min} = 90$ K pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{0,96}\text{Co}_{1,04}\text{Cu}_3$ ($T_{\min} = 120$ K pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ et $T_{\min} = 75$ K pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$). Le taux de dopage est pratiquement de 50 %, il est "amusant" de noter que la température du minimum du produit $\chi_M T$ du composé mixte n'est pas très différente de la moyenne des T_{\min} des composés purs (97,5 K).

Dans la limite des hautes températures ($T \rightarrow \infty$) on observe les contributions séparées des ions magnétiques du système. Selon la loi de Curie, on a:

$$(\chi_M T)_{T \rightarrow \infty} = (2 - 2x)C_{\text{Mn}} + 2xC_{\text{Co}} + 3C_{\text{Cu}} + 2C_{\text{rad}} = (1 - x)C_{(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3} + xC_{(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3}$$

Eq IV-1

C_i est la constante de Curie de la $i^{\text{ème}}$ espèce. A 300 K on a $\chi_M T = 7,53 \text{ uem K mol}^{-1}$. Cette valeur est légèrement inférieure à ce qu'on attend avec $x = 0,52$ ($7,6 \text{ uem K mol}^{-1}$) si on remplace dans la dernière partie de l'équation Eq IV-1 les C_i par les valeurs trouvées à 300 K. Des petites erreurs dans la pesée de l'échantillon ou dans l'analyse chimique (molécules de solvation) peuvent expliquer cet écart. Quelque soit $T > 50 \text{ K}$, la courbe du produit $\chi_M T$ pour le composé mixte est toujours plus proche de la courbe de $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ que de celle de $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

Les courbes pour les trois autres composés mixtes possèdent également un minimum en $\chi_M T$ caractéristique du régime ferrimagnétique. Plus le taux de dopage en ion cobalt est faible, plus la température T_{\min} du minimum du produit $\chi_M T$ est élevée.

IV.B. Mesures basses températures

IV.B.1. Evolution de la température critique en fonction du taux de dopage

Nous avons mesuré les variations thermiques des susceptibilités χ'_M et χ''_M pour les quatre taux de dopage entre 15 K et 40 K. Sur la Figure IV-2 sont représentées les courbes de susceptibilité alternative pour le composé $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{0,96}\text{Co}_{1,04}\text{Cu}_3$ ($h_0 = 3 \text{ G}$ et $f = 125 \text{ Hz}$).

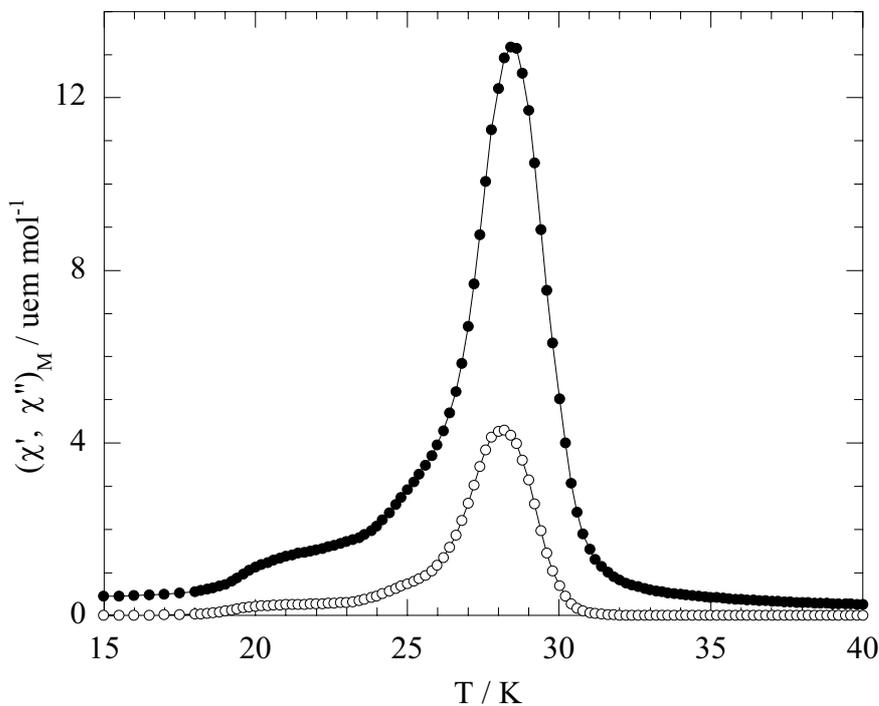


Figure IV-2: $(\chi'_M, \chi''_M) = f(T)$ pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{0,96}\text{Co}_{1,04}\text{Cu}_3$; χ'_M (points noirs) et χ''_M (points blancs).

La forme des courbes est très similaire à celles obtenues pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$. χ'_M et χ''_M passent par un maximum étroit à 28,4 K et 28 K respectivement. Nous estimons T_c à 29,2 K à partir du point d'inflexion de la courbe $\chi'_M = f(T)$. Comme pour les composés $\text{Cat}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$, les courbes décroissent très rapidement en dessous de T_c , témoignant de la présence d'une hystérésis. L'origine des épaulements à environ 21 K et 25 K est inconnue. Ils sont peut-être dus à des impuretés d'une autre composition.

Quelque soit le taux de dopage, la forme des courbes AC est identique (pic en χ'_M et χ''_M). Les composés mixtes sont tous des aimants. Les valeurs de la susceptibilité au maximum des pics $\chi'_{M\text{max}}$ et $\chi''_{M\text{max}}$ sont beaucoup plus faibles que pour le composé pur $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. Pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{1,48}\text{Co}_{0,52}\text{Cu}_3$, qui correspond au taux de dopage en cobalt le plus bas, on a $\chi'_{M\text{max}} = 25 \text{ uem mol}^{-1}$, très inférieur à $\chi'_{M\text{max}} = 215 \text{ uem mol}^{-1}$ trouvé pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. $\chi'_{M\text{max}}$ diminue en augmentant le taux de dopage en ion cobalt. A l'opposé, il n'est pas possible de corréler l'évolution de $\chi''_{M\text{max}}$ dans les composés mixtes et le taux de dopage en ions cobalt. Nous ne détectons pas de composante imaginaire χ''_M négative.

Pour les quatre composés mixtes, nous avons déterminé la température critique T_c au point d'inflexion de $\chi'_M = f(T)$. La Figure IV-3 représente la courbe $T_c = f(x)$ pour les composés mixtes $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{Cu}_3$.

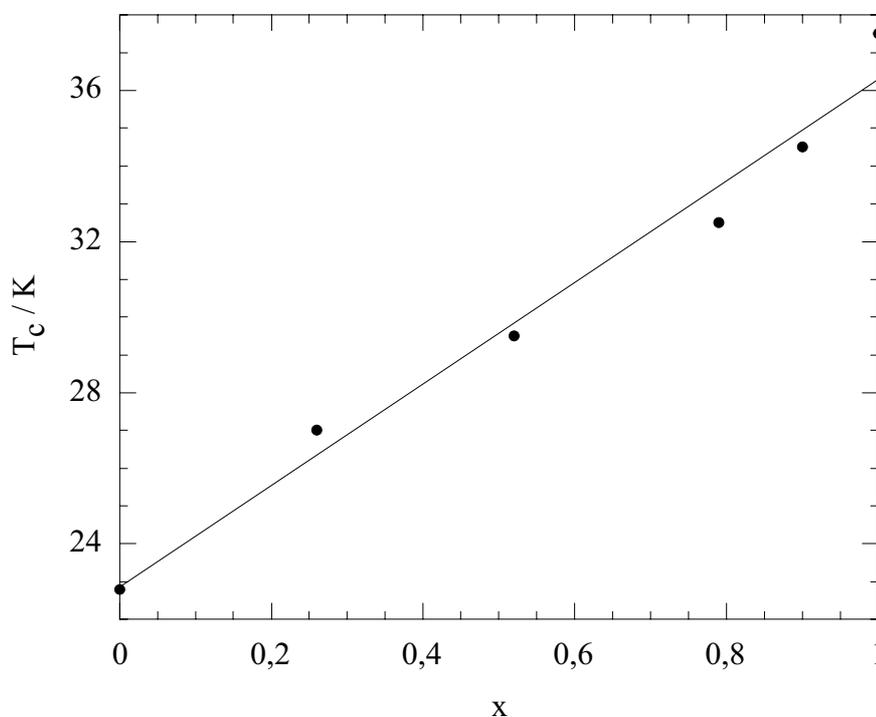


Figure IV-3: $T_c = f(x)$ pour les composés mixtes $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{Cu}_3$; (points noirs) points expérimentaux, (trait plein) ajustement linéaire.

L'évolution de la température critique $T_c = f(x)$ est pratiquement linéaire. Ces résultats démontrent qu'il est possible de contrôler la température d'ordre en contrôlant le dopage. L'écart entre la loi linéaire et les points expérimentaux (voir Figure IV-3) peut avoir deux origines:

- l'erreur commise sur la détermination du taux de dopage et/ou de la température critique. Les analyses chimiques sont précises et l'erreur sur la détermination du taux de dopage est faible. Quelque soit la méthode utilisée pour déterminer $T_c(x)$ (point d'inflexion de $\chi'_M = f(T)$ ou de $\chi''_M = f(T)$), la forme de la courbe $T_c = f(x)$ est la même.

- $T_c(x)$ n'est pas linéaire.⁵² A notre avis, c'est cette hypothèse qui doit être retenue. D.M. Eichorn et al. ont interprété la variation non linéaire de $T_c(x)$ sur un composé mixte contenant trois types de porteurs de spin à partir de la théorie du champ moyen.⁵³ Cette méthode est difficilement applicable pour nos composés. Nous rappelons au lecteur que ces composés contiennent quatre porteurs de spin différents.

IV.B.2. Evolution du champ coercitif en fonction du taux de dopage

Nous avons montré qu'on pouvait contrôler l'évolution de la température critique T_c en contrôlant le taux de dopage x en ions cobalt. La température critique augmente pratiquement linéairement avec x . Quelle est l'évolution du champ coercitif H_c en fonction de x ? La Figure IV-4 représente la courbe $H_c = f(x)$ mesurée à $T = 6$ K.

⁵² M.F. Thorpe, A.R. McGurn, *Phys. Rev. B*, p. 2142, 20, 1979.

⁵³ D.M. Eichorn, *Communication privée*.

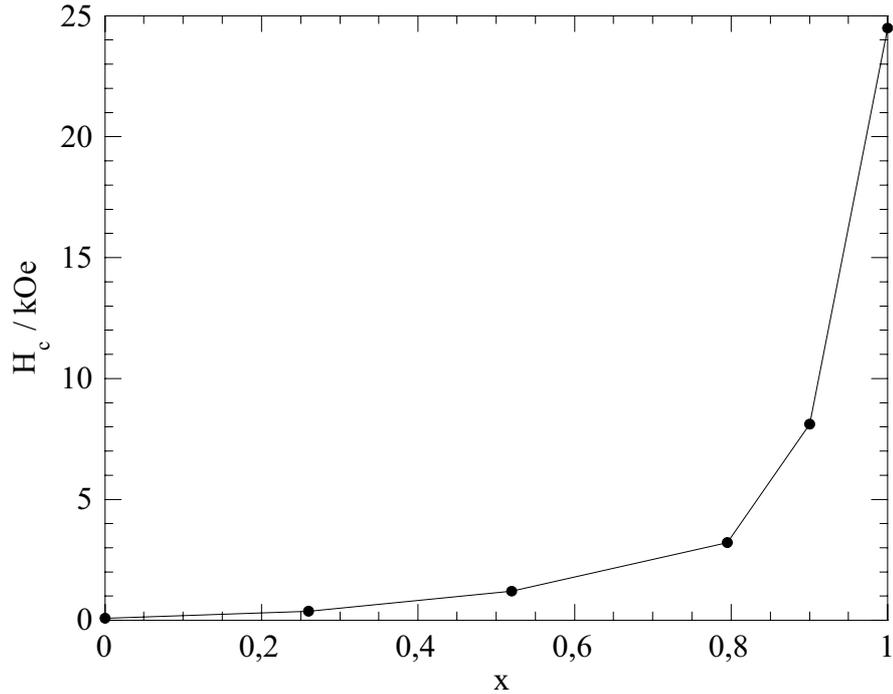


Figure IV-4: $H_c = f(x)$ pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{Cu}_3$.

Il est clair que la courbe $H_c = f(x)$ n'est pas linéaire. La pente de la courbe augmente au fur et à mesure que le taux de dopage x augmente. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons contenant des particules de taille identique: aiguilles parallélépipédiques de $\approx 0,01$ mm de long.

Nous avons cherché à modéliser ce comportement. L'anisotropie magnétique dans la phase magnétiquement ordonnée est représentée par une constante d'anisotropie K (anisotropie magnétocristalline). Ce paramètre est phénoménologique; il décrit un phénomène sans en donner l'origine (les origines ont été évoquées dans le paragraphe III.B.1.b.i.).

Considérons pour simplifier une particule sphérique (champ démagnétisant isotrope) aimantée à saturation suivant son axe de facile aimantation (axe z). Nous appliquons un champ magnétique H dirigé en sens inverse. Si on déplace l'aimantation M_S d'un angle θ en dehors de l'axe z , on a les densités d'énergie magnétocristalline f_a et magnétique f_m .⁵⁴

⁵⁴ A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, Presses Universitaires de France: paris 1968.

$$\begin{aligned}
 f_a &= K \sin^2 \theta \cong K \theta^2 \\
 f_m &= M_S H \cos \theta \cong M_S H \left(1 - \frac{\theta^2}{2} \right) \\
 f &= f_a + f_m = M_S H + \left(K - \frac{M_S H}{2} \right) \theta^2
 \end{aligned}
 \tag{Eq IV-2}$$

Tant que $H < 2K/M_S$ la direction z est une position d'équilibre. Pour un champ supérieur, l'aimantation se retourne brusquement et s'aligne parallèlement au champ. Cette valeur définit le champ coercitif H_c d'un grain pour lequel on applique le champ magnétique dans la direction opposée à son axe de facile aimantation. Dans un échantillon constitué de poudres orientées aléatoirement, les axes de facile aimantation des poudres sont répartis dans toutes les directions de l'espace. Dans ce cas, on obtient la valeur moyenne H_c du champ coercitif.⁵⁵

$$\langle H_c \rangle = 0,96 \frac{K}{M_S} \tag{Eq IV-3}$$

Pour un composé mixte on peut écrire:

$$\begin{aligned}
 K(x) &= (1-x)K_{\text{Mn}} + xK_{\text{Co}} \\
 M_S(x) &= (1-x)M_{\text{Mn}} + xM_{\text{Co}}
 \end{aligned}
 \tag{Eq IV-4}$$

où $K(x)$ et $M_S(x)$ sont respectivement la constante d'anisotropie et la densité magnétique (aimantation par unité de volume) pour les composés mixtes: K_M et M_M ($M = \text{Mn}$ ou Co) sont les constantes d'anisotropie et les densités magnétiques des composés purs, respectivement. K_{Mn} peut être négligée par rapport à K_{Co} étant donné la différence entre les champs coercitifs des deux composés purs: $H_c \approx 0$ Oe pour $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ et $H_c = 24000$ Oe pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$.

En combinant les équations Eq IV-3 et Eq IV-4 on obtient:

$$H_c(x) = H_c(x=1) \frac{x}{x(1-\rho) + \rho} \tag{Eq IV-5}$$

avec:

$$\rho = \frac{M_{\text{Mn}}}{M_{\text{Co}}} \tag{Eq IV-6}$$

⁵⁵ Nous avons négligé les effets de forme à cause de la faible densité magnétique de nos composés (voir paragraphe III.B.1.b.i.).

Il est difficile de connaître avec précision la valeur de ρ à cause de la contribution du moment orbital des ions Co^{2+} dans un environnement octaédrique. Mais ρ est certainement supérieur à l'unité. L'ion Mn^{2+} est plus "magnétique" que l'ion Co^{2+} . Si ce n'était pas le cas, le produit $\chi_{\text{M}}T$ pour $(\text{Etrad})_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ serait supérieur à celui de $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. La Figure IV-5 représente la variation de $H_c(x)/H_c(x=1)$ pour différentes valeurs de ρ .

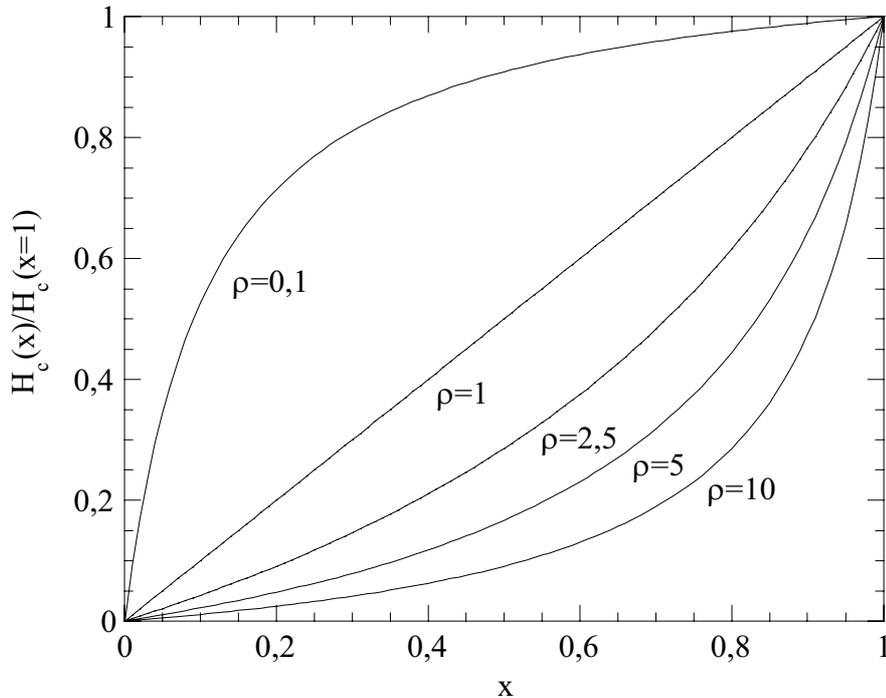


Figure IV-5: Courbes $H_c(x)/H_c(x=1)$ pour différentes valeurs de ρ .

L'allure des courbes théoriques est en accord avec la courbe expérimentale pour $\rho > 1$. Le modèle permet d'expliquer qualitativement la variation non linéaire de la courbe $H_c(x)$. En contrôlant le taux de dopage en ions cobalt (anisotropes), on contrôle également la coercivité.

Pour développer notre modèle nous avons simplifié le problème:

- Nous avons négligé les effets de taille qui peuvent avoir un rôle important (voir paragraphe III.B.1.b.1). Cet effet a été confirmé en mesurant le champ coercitif d'échantillons provenant de synthèses différentes. Pour une même composition on observe des champs coercitifs différents. Malgré cela la courbe $H_c = f(x)$ est qualitativement inchangée. La pente de la courbe augmente avec le taux de dopage en ions cobalt.

- Nous avons supposé que l'anisotropie magnétique était axiale. L'anisotropie magnétocristalline est essentiellement due aux ions Co^{2+} . Etant donné la structure entrelacée, l'hypothèse d'une anisotropie axiale est discutable.

- Le modèle est développé au zéro absolu ($T = 0$ K). En fait, le champ coercitif H_c varie en fonction du rapport entre la température de mesure T_{mes} et la température d'ordre T_c (voir paragraphe III). H_c diminue en augmentant le rapport T_{mes}/T_c . L'allure de la courbe $H_c(x)$ est essentiellement déterminée par les points obtenus pour $0,8 < x < 1$ (forte variation de $H_c(x)$). Pour les taux de dopage $0,8 < x < 1$, les températures d'ordre $T_c(x)$ varient entre 32 K et 37 K (voir Figure IV-3); dans cette gamme de température le rapport $T_{mes}/T_c(x)$ évolue peu (on a $T_{mes} = 6$ K). Nous supposons que l'allure de la courbe $H_c(x)$ ne peut être modifiée par la variation du rapport $T_{mes}/T_c(x)$.

V. Spectroscopie d'absorption optique

Dans la deuxième partie de ce manuscrit nous avons étudié la spectroscopie d'absorption optique de systèmes couplés $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$. Les spectres d'absorption montrent l'exaltation des bandes interdites de spin de l'ion Mn^{2+} . Nous avons interprété avec succès ce phénomène à partir du mécanisme de Tanabe pour des molécules isolées MnCu_2 , MnCu_3 et des chaînes ferrimagnétiques MnCu qui s'ordonnent antiferromagnétiquement à basse température.

Dans cette 3^{ème} partie nous avons étudié les propriétés magnétiques de composés ferrimagnétiques bidimensionnels de formule $\text{Cat}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. L'étude des propriétés optiques de ces systèmes nous paraît intéressante pour deux raisons. La première est que le système est bidimensionnel, ce qui représente un pas supplémentaire dans la dimensionnalité par rapport aux chaînes MnCu . La deuxième est que certains de ces composés sont des aimants à basse température, cela permet alors d'étudier l'effet de l'ordre magnétique sur les propriétés optiques.

Dans les composés $\text{Cat}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ l'ion manganèse et l'ion cuivre interagissent à travers un pont oxamate. Les spectres des composés MnCu interagissant à travers ce type de pont montrent l'exaltation de la transition interdite de spin ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}$ de l'ion manganèse autour de 410 nm.

Les composés à structure entrelacée $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ ou $(\text{Merad})_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ ne permettent pas d'étudier les bandes interdites de spins de l'ion manganèse. Ces composés sont verts à cause de la présence du radical cation. Les bandes interdites situées autour de 400 nm sont cachées par les bandes d'absorption du radical. Les composés $(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ et $(\text{NEt}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ contiennent des cations qui n'absorbent pas dans la région UV-Visible. Malheureusement un autre problème surgit. Le précurseur moléculaire $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ contient un cycle aromatique. Les composés sont bleus foncés. Bien que discernables sur les spectres d'absorption, les bandes interdites ne sont pas assez bien résolues pour être étudiées.

V.A. Modification du ligand

La brique moléculaire $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ peut remplacer la brique $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$. La Figure V-1 rappelle la structure de la brique $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$:

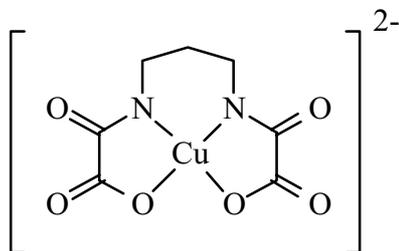


Figure V-1: Schéma de la brique $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$.

Nous avons synthétisé un composé de formule $(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{pba})]_3 \cdot 6\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, que nous noterons Mn_2Cu_3 par la suite. La synthèse est identique à celle de son homologue avec le ligand opba (mêmes proportions des précurseurs).⁵⁶ Le composé est obtenu sous la forme d'une poudre microcristalline violette.

Les propriétés magnétiques de ce composé sont rigoureusement identiques à celles de $(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. La courbe $\chi_M T = f(T)$ est caractéristique du comportement ferrimagnétique. Le minimum du produit $\chi_M T$ est situé à 120 K. L'ajustement entre les données expérimentales et la courbe théorique de l'équation Eq II-2 donne $J = -31,5 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Mn}} = 2,00$ et $g_{\text{Cu}} = 2,28$ avec un excellent facteur d'accord. Les courbes de susceptibilité alternative montre l'apparition d'un ordre ferromagnétique à $T_c = 15 \text{ K}$. Ces résultats confirment que les structures de Mn_2Cu_3 et $(\text{NBu}_4)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ sont identiques. Elles sont constituées d'un empilement de plans ferrimagnétiques anioniques (voir Figures I-5 et I-9). Les ligands pba et opba sont différents en taille; le cycle phénylène occupe un volume plus grand que le groupement propylène. Les mesures magnétiques montrent que l'effet de la taille du ligand (pba ou opba) est négligeable.

⁵⁶ Thèse de C. Michaut, Université d'Orsay, 1995.

V.B. Spectroscopie d'absorption

V.B.1. Spectre à température ambiante

La Figure V-2 représente le spectre d'absorption de Mn_2Cu_3 à température ambiante mesuré sur des poudres avec la sphère de réflexion diffuse (voir annexe).

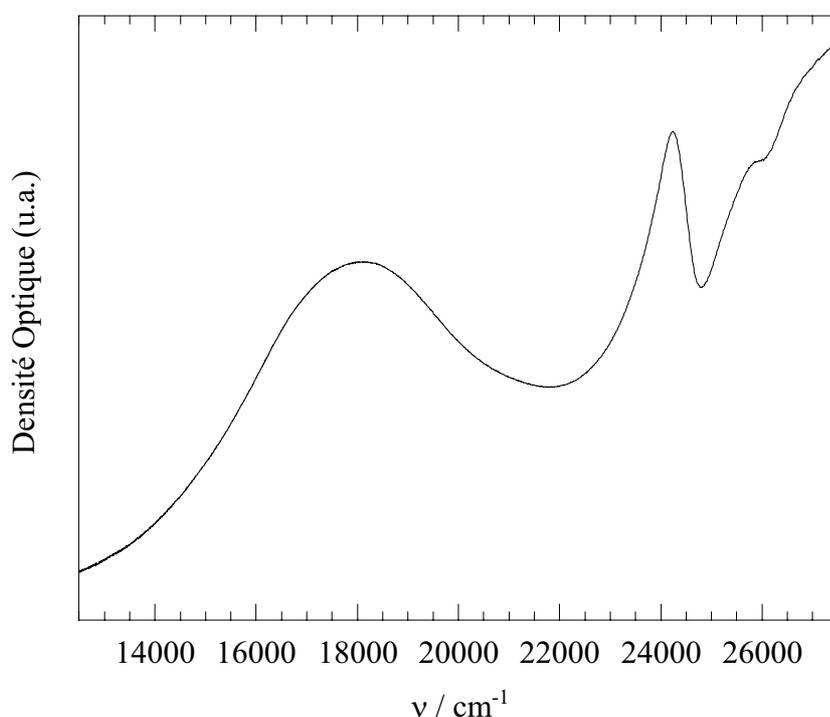


Figure V-2: Spectre d'absorption de Mn_2Cu_3 sur poudre à 290 K.

Le spectre est qualitativement identique à ceux enregistrés à la température ambiante sur les autres composés $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ étudiés dans la 1^{ère} partie de ce travail.

La bande centrée à 18100 cm^{-1} est attribuée à l'ion cuivre. Elle est située à la même position que dans la molécule MnCu_2 et MnCupba déshydratée où l'ion cuivre est dans un environnement plan carré. Par conséquent, il n'y a pas de molécule d'eau ou de molécule de DMSO en position apicale sur l'ion cuivre (voir chapitre II), contrairement à ce que l'on observe pour les composés à structure entrelacée. Dans ces composés, les ions cuivre qui ne sont pas liés aux radicaux organiques sont coordonnés par des molécules de DMSO.

La bande centrée à 24250 cm^{-1} est attribuée à la transition interdite de spin ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}(\text{G})$ de l'ion manganèse. L'environnement octaédrique autour des ions manganèse est identique dans les plans ferrimagnétiques et dans la molécule MnCu_3 étudiée dans le chapitre I (voir Figure I-1 du chapitre I). Il est constitué de six atomes d'oxygène provenant des ligands oxamate. La distorsion de l'octaèdre est du type D_3 comme dans MnCu_3 . Les

bandes correspondant à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$ de l'ion manganèse sont centrées à des énergies très proches dans Mn_2Cu_3 et $MnCu_3$ (24310 cm^{-1} à température ambiante).

Le spectre sur la Figure V-2 est similaire à celui de la molécule tétranucléaire $MnCu_3$ (voir Figure III-1 du chapitre I). Le rapport d'intensité entre les bandes de l'ion cuivre et de l'ion manganèse est identique pour Mn_2Cu_3 et $MnCu_3$.

V.B.2. Etudes en température

Les études en température sont réalisées sur des pastilles d'acétate de cellulose compressées contenant la poudre de Mn_2Cu_3 . Nous utilisons environ 3 mg de produit pour environ entre 50 mg et 100 mg d'acétate de cellulose. Le mélange doit être broyé pour homogénéiser la dispersion des particules de Mn_2Cu_3 dans l'échantillon. Le manque d'homogénéité dans les pastilles engendre des phénomènes de diffusion. Il est parfois nécessaire de préparer plusieurs pastilles. Nous avons vérifié que les pastilles s'ordonnaient ferromagnétiquement à 15 K.

La Figure V-3 représente les spectres d'absorption d'une pastille d'acétate de cellulose à différentes températures.

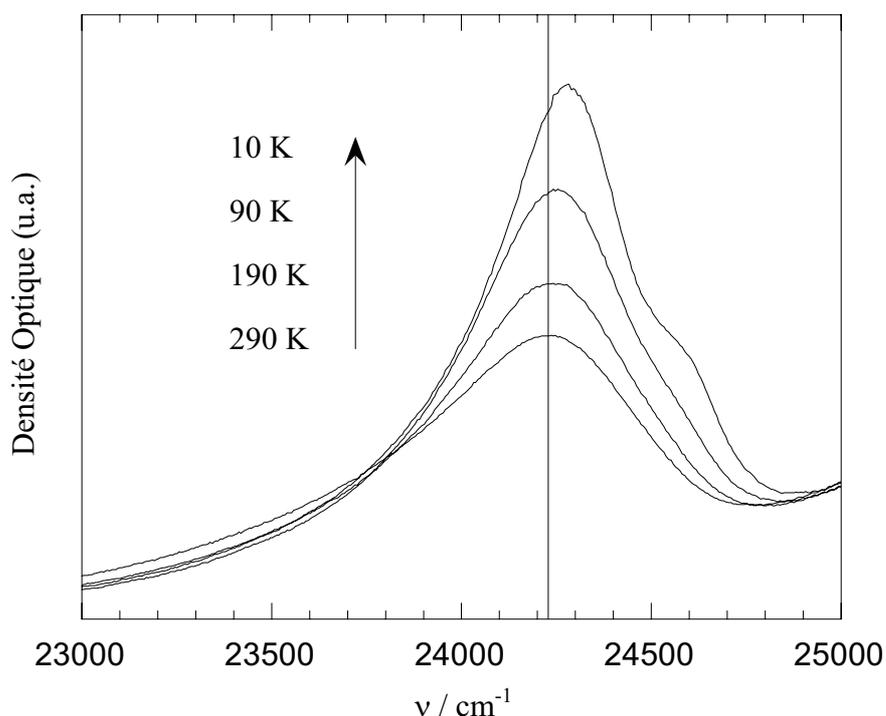


Figure V-3: Spectres d'absorption du composé Mn_2Cu_3 en pastille d'acétate de cellulose dans la région ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$.

La dépendance thermique de l'intensité absorbée par la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$ de l'ion manganèse est similaire à ce que l'on a observé sur les composés $Mn^{2+}Cu^{2+}$. L'intensité augmente en baissant la température. La bande est fortement dissymétrique aux basses énergies. Le maximum de la bande est située à 24230 cm^{-1} à 300 K et 24280 cm^{-1} à 10 K. Un épaulement apparaît à plus haute énergie ($\approx 24600\text{ cm}^{-1}$) en dessous de 150 K. L'analyse de la dérivée première du spectre à 10 K permet d'estimer une différence d'énergie de 330 cm^{-1} entre les deux bandes.

La bande centrée à 24600 cm^{-1} dans Mn_2Cu_3 présente les mêmes caractéristiques que la bande centrée à 24460 cm^{-1} dans le composé $MnCu_3$ (voir chapitre I). L'écart en énergie par rapport à la bande principale est identique: 330 cm^{-1} . La dépendance thermique de l'intensité de l'épaulement à 24600 cm^{-1} est aussi identique dans les deux composés. Nous concluons de la même façon que dans le chapitre I: nous attribuons cette bande à une transition électronique assistée vibroniquement. La géométrie autour des ions manganèse est identique dans $MnCu_3$ et Mn_2Cu_3 . Cette bande semble caractéristique de la symétrie D_3 .

Nous avons étudié de façon plus précise la gamme de température 5-25 K pour observer l'influence éventuelle de la transition paramagnétique-ferromagnétique à $T_c = 15\text{ K}$. L'examen des spectres ne montre aucune influence de l'ordre magnétique sur l'intensité de la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$ de l'ion manganèse.

V.B.3. Discussion

V.B.3.a. Dans la phase paramagnétique

La Figure V-4 représente la variation de l'intensité absorbée par le massif centré à 24300 cm^{-1} en fonction de la température. Nous avons utilisé les mêmes méthodes que dans la première partie pour déterminer l'intensité absorbée par le massif.

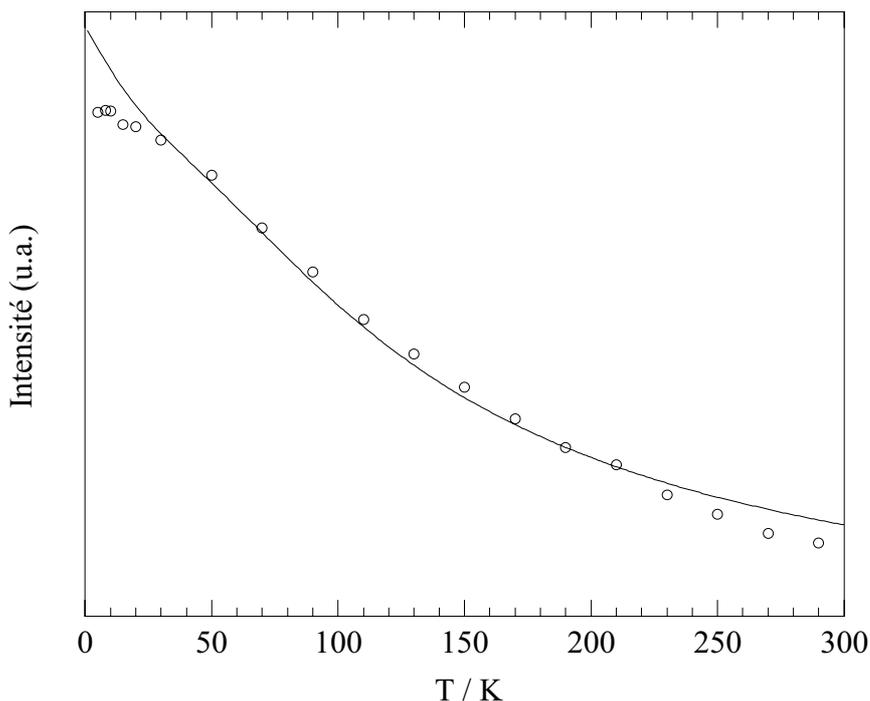


Figure V-4: Variation de l'intensité absorbée par la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$ en fonction de la température; (points blancs) points expérimentaux, (trait plein) courbe théorique.

Dans Mn_2Cu_3 nous sommes confrontés au même problème que dans la chaîne $MnCupba$. Les niveaux d'énergies du système ne sont pas discrets à cause de la dimensionnalité du système. Pour décrire la variation thermique de l'intensité absorbée par la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$ de l'ion manganèse à l'aide du mécanisme de Tanabe, nous devons utiliser la même méthodologie que dans la chaîne $MnCupba$ (voir chapitre IV).⁵⁷

En première approximation les ions manganèse sont situés sur un axe de symétrie d'ordre 3. Dans la structure supposée en nid d'abeille tous les ions manganèse sont équivalents. On écrit l'intensité absorbée pour la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$ d'un ion manganèse dans un plan:

$$I^\xi(T) = \sum_{l,l'} \langle P_l^{\dagger\xi} P_{l'}^\xi \rangle \quad \text{Eq V-1}$$

⁵⁷ K. Shinagawa, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, p. 1280, 30, 1971.

avec:

$$\vec{P}_1 = \sum_{i=1}^5 \vec{\pi}_{\text{Mn}_i\text{Cu}_i} (\vec{s}_{\text{Mn}_i} \cdot \vec{s}_{\text{Cu}_i}) \quad \text{Eq V-2}$$

Ces équations sont équivalentes à ce qui a été défini dans le chapitre IV. Nous avons gardé les mêmes notations. En appliquant la même démarche que dans le chapitre IV, on aboutit à:

$$I^\xi(T) = \sum_{l,l'} \Pi_1^\xi \Pi_l^\xi \left[\frac{1}{6} \langle \vec{s}_l \cdot \vec{s}_{l'} \rangle + \frac{i}{4S} \langle \vec{S} \cdot [\vec{s}_l \times \vec{s}_{l'}] \rangle - \frac{1}{2S(2S-1)} \langle \vec{s}_l \cdot \mathbf{Q} \cdot \vec{s}_{l'} \rangle \right] \quad \text{Eq V-3}$$

avec:

$$\vec{\Pi}_1 = \sum_{i=1}^5 \vec{\pi}_{\text{Mn}_i\text{Cu}_i} \sqrt{\frac{2}{2S+1}} \langle S \| \vec{s}_{\text{Mn}_i} \| S^* = S-1 \rangle \quad \text{Eq V-4}$$

$$Q_{\alpha,\beta} = \frac{1}{2} (S_\alpha S_\beta + S_\beta S_\alpha) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha,\beta} S(S+1) \quad \alpha,\beta = x, y, z \quad \text{Eq V-5}$$

La géométrie de l'environnement autour des ions manganèse correspond à la topologie de la molécule tétranucléaire de spin MnCu_3 (voir Figure V-5).

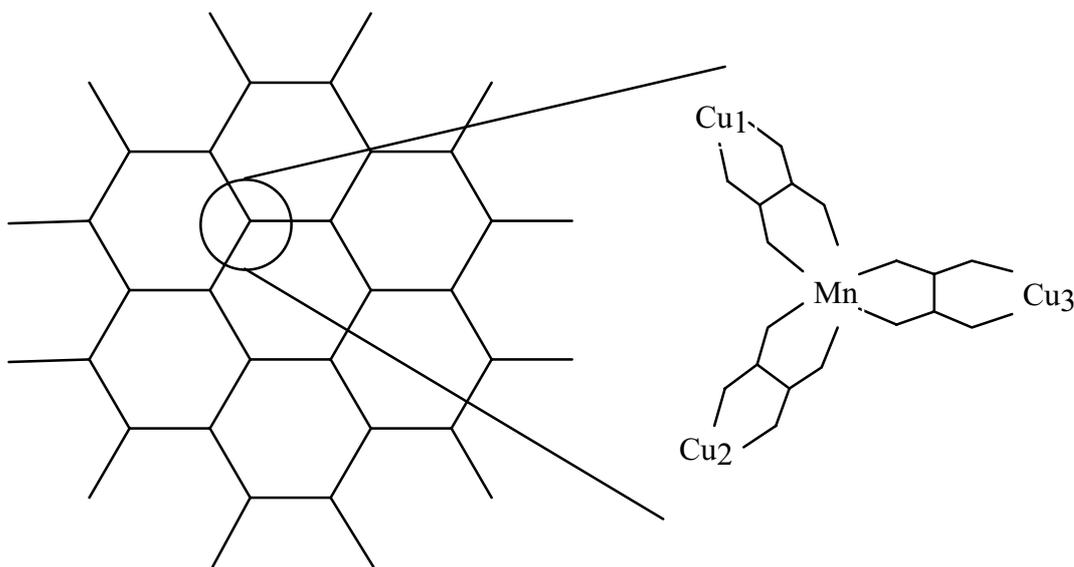


Figure V-5: Schéma représentant la similitude de l'environnement de l'ion manganèse dans les plans hexagonaux Mn_2Cu_3 et dans la molécule tétranucléaire MnCu_3 .

La sommation sur les coefficients Π_1^ξ et Π_l^ξ de l'équation Eq V-3 se simplifie. On a déjà élaboré (voir chapitre I) les relations vectorielles entre les différents vecteurs $\vec{\pi}_{\text{Mn}_i\text{Cu}_i}$ (Eq V-4). Mais dans l'équation Eq V-3 apparaissent les fonctions de corrélation entre les

spins des ions cuivre entourant l'ion manganèse. Le calcul de ces fonctions de corrélation nécessite la connaissance de la fonction de partition du système. Il n'y a pas (aujourd'hui) de modèle analytique permettant de la calculer. L'utilisation de méthodes numériques (simulation Monte Carlo ou expansion haute température) devrait permettre d'obtenir un résultat approché.

Nous avons développé un modèle basé sur un cluster de spin en étoile qui reflète les principales caractéristiques des plans ferrimagnétiques hexagonaux (voir Figure V-6).

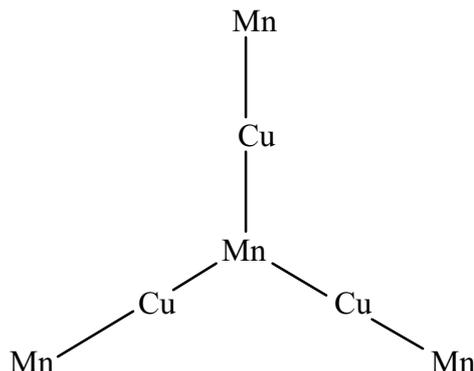


Figure V-6: Cluster de spin en étoile.

Nous avons supposé que les paires $\text{Mn}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ ont la symétrie C_{2v} . On considère la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$ de l'ion manganèse au centre de l'étoile. On résout le problème en considérant le spin des ions manganèse comme un spin classique et les spins des ions cuivre comme des spins quantiques. L'ajustement de la loi théorique obtenue avec les données expérimentales de la Figure V-4 ($T > 30$ K) donne la valeur du paramètre d'interaction J entre les ions cuivre et les ions manganèse. L'accord entre expérience et théorie est correct (voir Figure V-4). On trouve $J = -38 \text{ cm}^{-1}$ ($J = -31,5 \text{ cm}^{-1}$ déterminé par mesure magnétique).

Ce modèle est très (trop) simplifié. La comparaison avec des résultats provenant de méthodes numériques serait utile pour tester les limites de validité du modèle. Dans le calcul de l'intensité n'apparaissent que les fonctions de corrélation entre les spins plus proches voisins. A l'opposé, les calculs de susceptibilité magnétique prennent en compte les fonctions de corrélation entre tous les spins du réseau (voir 1^{ère} partie). A notre avis, l'intensité absorbée par les transitions interdites de spin est beaucoup moins sensible à la dimensionnalité du système que la susceptibilité magnétique.

V.B.3.b. Dans la phase aimantée

Les mesures que nous avons effectuées dans la gamme de température 5-25 K ont montré que l'intensité absorbée expérimentale s'écarte de la courbe théorique prévue par notre modèle de cluster. L'intensité tend vers une constante au fur et à mesure que l'on baisse la

température. L'effet de la dimensionnalité qui n'est pas prise en compte dans notre modèle de cluster et/ou des effets de saturation des spectres à basse température peuvent être à l'origine de ce phénomène. L'allure de la courbe $I = f(T)$ est la même à basse température que dans les chaînes MnCu₂ (voir chapitre IV).

Les études que nous avons entreprises n'ont pas permis de mettre en évidence l'influence de l'ordre magnétique sur la spectroscopie d'absorption des transitions interdites de spin.⁵⁶ A notre connaissance, il n'existe pas de références bibliographiques traitant de l'intensité absorbée par les transitions interdites de spin pour un système hétérobimétallique dans la phase magnétiquement ordonnée.

Les données expérimentales dont nous disposons sont insuffisantes pour permettre des interprétations. Dans le chapitre IV nous avons montré que les études sur monocristaux apportaient des informations supplémentaires car les spectres sont mieux résolus que sur poudre. Pour étudier la spectroscopie d'absorption de Mn₂Cu₃ dans la phase ordonnée il serait souhaitable d'avoir à sa disposition des monocristaux.

Des travaux théoriques sont également nécessaires. Bellitto et al.^{58,59} ont décrit il y a quelques années une étude sur un système constitué d'empilement de plans [CrCl₄]ⁿ⁻ séparés par des cations alkylammonium. Ces composés s'ordonnent ferromagnétiquement à basse température ($T_c \approx 50$ K). Les spectres d'absorption montrent l'exaltation des bandes interdites de spin de l'ion Cr²⁺ activées par un mécanisme d'échange. Les auteurs ont interprété leurs données expérimentales dans la phase magnétiquement ordonnée à partir de la théorie des *ondes de spin*.

⁵⁸ C. Bellitto, P. Day, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1207, **1978**.

⁵⁹ C. Bellitto, P. Day, *J. Mater. Chem.*, p. 265, 2, **1992**.

VI. Conclusion

Dans cette 3^{ème} partie, nous avons étudié les propriétés magnétiques d'une famille de composés de formule générale $(\text{Cat}^+)_2\text{M}_2[\text{Cu}^{2+}(\text{opba})]_3 \cdot n\text{solv}$. Quelque soit le cation Cat^+ ou le métal M, ces composés sont constitués d'une structure de base commune: des plans ferrimagnétiques anioniques avec une topologie nid d'abeille. Deux types de structure sont obtenus. Si le cation est non coordinant, la structure est constituée d'un empilement des plans anioniques les uns au dessus des autres; le cation s'insère entre les plans et régule la distance interplanaire suivant sa taille. Si le cation est coordinant, la structure consiste en un entrelacement des plans anioniques. Le cation est le "lien" moléculaire qui connecte les plans entrelacés entre eux.

Les propriétés magnétiques pour les températures supérieures à 50 K ne révèlent pas d'influence du cation Cat^+ . Elles reflètent le caractère ferrimagnétique des plans. Au fur et à mesure que l'on baisse la température, le système devient de plus en plus magnétique, que le métal M soit l'ion Mn^{2+} ou Co^{2+} . Au contraire, les propriétés magnétiques pour les températures inférieures à 50 K sont sensibles aussi bien à la nature du métal M qu'au cation Cat^+ et on observe une grande diversité de comportement.

La première situation concerne les composés $\text{Cat}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$:

- La structure entrelacée confère au système un caractère tridimensionnel. Les plans ferrimagnétiques interagissent par l'intermédiaire du cation radical. Le système s'ordonne ferromagnétiquement à basse température (≈ 23 K).

- Dans les composés constitués de l'empilement des plans ferrimagnétiques, la nature de l'ordre magnétique à basse température résulte d'une compétition subtile entre l'anisotropie intraplan, l'interaction dipôle-dipôle interplan et l'interaction d'échange interplan. En jouant sur la taille du cation, c'est-à-dire sur la distance entre les plans, on modifie la nature de l'ordre magnétique (ferromagnétique ou antiferromagnétique). L'interaction dipôle-dipôle interplan qui opère à longue distance favorise le ferromagnétisme alors que l'interaction d'échange interplan opère à courte distance et favorise l'antiferromagnétisme. Les interactions mises en jeu sont faibles. Un champ magnétique de 150 Oe suffit pour "détruire" les interactions interplans antiferromagnétiques dans $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$.

La deuxième situation concerne les composés $\text{Cat}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$. Tous ces composés s'ordonnent ferromagnétiquement et à des températures critiques supérieures à celles des composés $\text{Cat}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. Ces composés sont des aimants très coercitifs, les plus coercitifs que l'on ait trouvé dans les aimants à base moléculaire. Le facteur clé de la coercivité dans les composés $\text{Cat}_2\text{Co}_2\text{Cu}_3$ est la présence de l'ion Co^{2+} qui est magnétiquement très anisotrope.

Mais ce n'est pas le seul facteur; la coercivité est également gouvernée par des facteurs physiques ne dépendant pas des caractéristiques chimiques du composé tel que la taille des particules. Le champ coercitif mesuré dans une expérience ne peut être considéré comme un paramètre intrinsèque du composé. Nous avons également montré que l'agitation thermique diminue le champ coercitif. La technique du dopage a permis de synthétiser des composés mixtes $(\text{Etrad})_2\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{Cu}_3$. Nous avons mis en évidence que la température critique T_c variait linéairement avec le taux x de dopage alors que la pente de la courbe $H_c(x)$ augmentait au fur et à mesure que le dopage en ion cobalt augmente.

Les études que nous avons menées en champ statique (DC) et en champ alternatif (AC) nous permettent de mieux appréhender la détermination de la température de transition paramagnétique-ferromagnétique. Sur les courbes de susceptibilité alternative, il semble que la méthode la plus réaliste pour déterminer T_c soit de prendre le point d'inflexion de $\chi'_M = f(T)$ ou de $\chi''_M = f(T)$ et non de prendre le maximum de l'une ou l'autre des deux composantes. Les mesures de susceptibilité alternative ont mis en évidence sur les composés à base d'ion manganèse un phénomène particulièrement étrange: $\chi''_M < 0$ dans une certaine gamme de température (juste au dessus de T_c). Nous n'avons pas d'explication à ce phénomène violant en apparence le principe de causalité. Il est clair que ce point reste à développer, tant au niveau théorique qu'expérimental.

Nous avons étudié la spectroscopie d'absorption des transitions interdites de spin de l'ion manganèse pour un composé qui s'ordonne ferromagnétiquement à basse température: 15 K. Les spectres sont caractéristiques d'un système couplé $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$. Nous n'avons pas remarqué d'influence notable de la transition de phase magnétique sur les spectres d'absorption. Les mesures ont été effectuées sur poudre. L'obtention de monocristaux est nécessaire pour une étude plus fine.

Conclusion

Générale

Au cours de ce travail nous avons tiré profit de la faible coloration des matériaux magnétiques à base moléculaire pour étudier en parallèle leurs propriétés magnétiques et la spectroscopie d'absorption optique. Notre intérêt s'est porté sur des systèmes moléculaires dans lesquels les centres magnétiques interagissent par voie orbitale. Les niveaux d'énergie qui résultent de cette interaction sont décrits par l'hamiltonien HDVV. Les mesures magnétiques sondent l'état électronique fondamental du système. Les mesures de spectroscopie d'absorption sondent deux états simultanément: l'état fondamental (niveau de départ) et l'état excité (niveau d'arrivée), ces deux états étant affectés par l'interaction d'échange.

Nous avons choisi d'étudier des systèmes $Mn^{2+}Cu^{2+}$ pour plusieurs raisons. Tout d'abord ces systèmes présentent un phénomène d'exaltation très spectaculaire des bandes interdites de spin de l'ion manganèse. Ces systèmes possèdent également des topologies de complexités différentes: du complexe polynucléaire de spin aux systèmes infinis; les comportements magnétiques qui en résultent sont très divers et dépendent de facteurs chimiques et structuraux. Notre démarche a été celle de tout scientifique: commencer avec le système le plus simple pour finir avec le système le plus complexe. Nous résumons les résultats obtenus dans les paragraphes suivants.

Dans la deuxième partie nous avons étudié la spectroscopie d'absorption des composés moléculaires $Mn^{2+}Cu^{2+}$ sur trois topologies différentes: deux molécules isolées $MnCu_3$ et $MnCu_2$ et une chaîne $MnCu$. Nous avons interprété le phénomène d'exaltation des bandes interdites de spin de l'ion manganèse à l'aide du mécanisme de Tanabe.

* Pour $MnCu_3$ la variation thermique de l'intensité absorbée par la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)(Mn^{2+})$ a permis de déterminer le paramètre de l'interaction d'échange J entre un ion manganèse et un ion cuivre à partir de calculs basés sur la théorie des tenseurs irréductibles. Nous avons déterminé $J = -33,8 \text{ cm}^{-1}$, valeur proche de celle obtenue par les mesures magnétiques ($J = -27,5 \text{ cm}^{-1}$). De plus, l'analyse du déplacement thermique du maximum de la bande d'absorption a permis de déduire le paramètre de l'interaction d'échange J^* entre un ion manganèse dans un état excité ${}^4A_1, {}^4E(G)$ et un ion cuivre dans l'état fondamental. J^* est évalué à -45 cm^{-1} .

* Compte tenu de la géométrie des ligands pontants bidentes, la molécule $MnCu_3$ ne peut avoir qu'une géométrie. Ce n'est pas le cas pour la molécule $MnCu_2$ qui peut être soit linéaire soit coudée. La spectroscopie d'absorption nous a permis de différencier les deux géométries possibles. Les mesures WAXS sont venues confirmer les différentes topologies des deux molécules étudiées. Nous avons déterminé les paramètres J pour les deux géométries. Les résultats sont en accord avec les valeurs déduites des mesures magnétiques. Pour la géométrie linéaire, nous avons déduit le paramètre $J^* = +35 \text{ cm}^{-1}$ (ferromagnétique). L'origine de la différence de signe de J^* pour $MnCu_3$ et $MnCu_2$ n'a pu être clairement établie.

Les mécanismes de l'interaction d'échange dans les états excités n'ont pas été développés jusqu'à présent. Ce point reste à éclaircir.

* Dans les systèmes infinis, la description de la variation thermique de l'intensité absorbée requiert le développement d'un modèle spécifique. Le modèle que nous avons développé pour la chaîne $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ est basé sur l'approximation du spin classique pour l'ion manganèse. La comparaison entre notre modèle et les données expérimentales permet de déduire $J = -26 \text{ cm}^{-1}$ (à comparer à la valeur déduite des mesures magnétiques $J = -25 \text{ cm}^{-1}$). Les mesures sur monocristaux ont mis en évidence la validité du modèle de Tanabe sur la polarisation des transitions interdites de spins dans les systèmes hétérobiméalliques. Les transitions sont presque totalement polarisées parallèlement à l'axe $\text{Mn}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$. Etant donné la complexité du système, nous n'avons pu déduire le paramètre J^* à partir des mesures sur les chaînes MnCu . Nous avons contourné le problème en étudiant un composé dopé $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}$. Nous avons déterminé $J^* = +35 \text{ cm}^{-1}$. Le ligand pontant est le même dans la chaîne MnCu et la molécule MnCu_2 et les paramètres d'échange J et J^* sont similaires dans les deux composés.

Dans la troisième partie nous avons étudié les propriétés magnétiques d'une famille de composés de formule générale $(\text{Cat}^+)_2\text{M}_2[\text{Cu}^{2+}(\text{opba})]_3 \cdot n\text{solv}$. La structure de ces composés est constituée de plans ferrimagnétiques anioniques $\text{M}_2[\text{Cu}^{2+}(\text{opba})]_3^{2-}$. Nous avons étudié les rôles respectifs de la nature du métal $M = \text{Mn}^{2+}$ ou Co^{2+} et du cation Cat^+ . Les composés avec $M = \text{Mn}^{2+}$ montrent une grande diversité de comportement à basse température. Les composés sont des matériaux métamagnétiques avec un champ critique de 150 Oe si le cation interplanaire est "petit". Si le cation interplanaire est grand, les composés sont des matériaux ferrimagnétiques qui s'ordonnent à $T_c = 15 \text{ K}$ ou 23 K selon que la structure est entrelacée ou constituée d'un empilement des plans ferrimagnétiques. Le comportement basse température des composés contenant l'ion Co^{2+} est très différent. Il est indépendant du cation; les composés sont tous des aimants avec T_c variant entre 30 et 37 K. Ces composés sont à notre connaissance les aimants à base moléculaire les plus coercitifs qui aient été décrits dans la littérature. Nous avons débuté les études de spectroscopie d'absorption sur les composés $\text{Cat}_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$. Les premiers résultats ne montrent aucune influence de l'établissement de l'ordre ferrimagnétique à basse température sur la spectroscopie d'absorption des transitions interdites de spin de l'ion manganèse.

Ce travail de thèse nous a permis de mettre en évidence des phénomènes nouveaux en spectroscopie d'absorption. Ces phénomènes sont encore mal compris et nécessitent d'autres travaux. Nous pensons particulièrement à la bande d'absorption A'' observées sur les monocristaux des chaînes $\text{MnCu}(\text{pba})$. Nous avons à notre disposition des monocristaux d'un

composé $\text{MnCu}(\text{obp})^1$ sur lesquels nous observons l'exaltation des bandes interdites de spin de l'ion manganèse. Ce composé est constitué de chaînes ferrimagnétiques $\text{Mn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ où les ions Mn^{2+} et Cu^{2+} sont reliés par deux types de pont: oxamide et carboxylate. Les mesures magnétiques donnent les paramètres d'interaction d'échange $J_1 = -32 \text{ cm}^{-1}$ à travers le pont oxamido et $J_2 = -6,8 \text{ cm}^{-1}$ à travers le pont carboxylate. Nous espérons que les études sur ce composé pourront apporter des informations supplémentaires sur le mécanisme responsable de la polarisation et de la variation thermique de la bande A". En ce qui concerne les propriétés magnétiques, la composante imaginaire négative de la susceptibilité alternative χ''_M est également troublante. Il est clair que nous ne pouvons remettre en question le principe de causalité. Nous pensons que des mesures de susceptibilités magnétiques d'ordre supérieure (susceptibilités non linéaires) devraient fournir des informations précieuses sur cette "non conformité" aux lois de la physique.

Ce travail ouvre les perspectives suivantes:

- la compréhension du mécanisme d'interaction échange entre l'ion Mn^{2+} dans l'état excité ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$ est particulièrement intéressante. En particulier comprendre pourquoi J^* est différent dans la molécule tétranucléaire MnCu_3 et les molécules MnCu_2 . Il faut également développer des systèmes nouveaux afin de mettre en évidence les principaux paramètres qui régissent l'interaction.

- La synthèse de monocristaux des systèmes bidimensionnels $(\text{Cat}^+)_2\text{Mn}_2\text{Cu}_3$ qui permettent l'observation des bandes interdites de spin de l'ion manganèse, ceci dans le but d'étudier plus en détail la spectroscopie d'absorption dans la phase aimantée. De même l'étude des propriétés magnéto-optiques des aimants à base moléculaire semblent avoir été trop peu développée jusqu'à présent.

- Un autre thème de recherche peut être considéré comme étant le chemin inverse de ce qui vient d'être énoncé. Comment modifier les propriétés magnétiques à partir d'un flux lumineux? Les chercheurs travaillant sur les matériaux à transition de spin ont une bonne expérience en ce domaine depuis une quinzaine d'année. Ils modifient l'état de spin (bas spin ou haut spin) des ions Fe^{2+} par la lumière: effet LIESST (Light-Induced-Spin-State-Trapping). Un projet de recherche est d'insérer dans des réseaux hôtes magnétiques des molécules dont le changement d'état de spin pourrait induire un ordre ferromagnétique tridimensionnel. De même, des chercheurs japonais ont récemment mis en évidence le retournement photoinduit de l'état d'aimantation d'un composé ferro-ferrimagnétique $(\text{Fe}_{0,40}^{2+}\text{Mn}_{0,60}^{2+})_{1,5}\text{Cr}^{3+}(\text{CN})_6$.² Cette

¹ Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J.-P. Renard, R. Georges, J.-C. Gianduzzo, J. Curely, Q. Xu, *Inorg. Chem.*, p.47, 27, **1998**.

² S.-I. Ohkoshi, S. Yorozu, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.*, p. 1040, 70, **1997**.

découverte offre des perspectives nouvelles très intéressantes dans le domaine du photomagnétisme.

Annexe

I. Spectroscopie d'absorption optique

L'ensemble des spectres d'absorption a été enregistré avec un spectrophotomètre Varian Cary 5E au laboratoire des Sciences Moléculaires à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

I.A. Spectres en réflexion

Les spectres en réflexion sur poudre ont été enregistrés à l'aide de la sphère de réflexion diffuse (DRA). C'est un accessoire qui s'insère dans le compartiment porte échantillon du spectrophotomètre. Le faisceau lumineux incident est rétrodiffusé par l'échantillon. L'intérieur de la sphère (polytétrafluoroéthylène), disposée autour de l'échantillon, réfléchit le faisceau rétrodiffusé vers le détecteur placé au sommet de celle-ci (voir Figure 1). Les détecteurs sont propres à la sphère de réflexion diffuse (ce ne sont pas ceux du spectrophotomètre). La sphère de réflexion diffuse fonctionne en mode double faisceau (un faisceau échantillon et un faisceau référence). Les deux détecteurs utilisés permettent d'enregistrer les spectres entre 250 nm et 2500 nm.¹ La sphère de réflexion diffuse est pilotée informatiquement par le même logiciel que le spectrophotomètre.

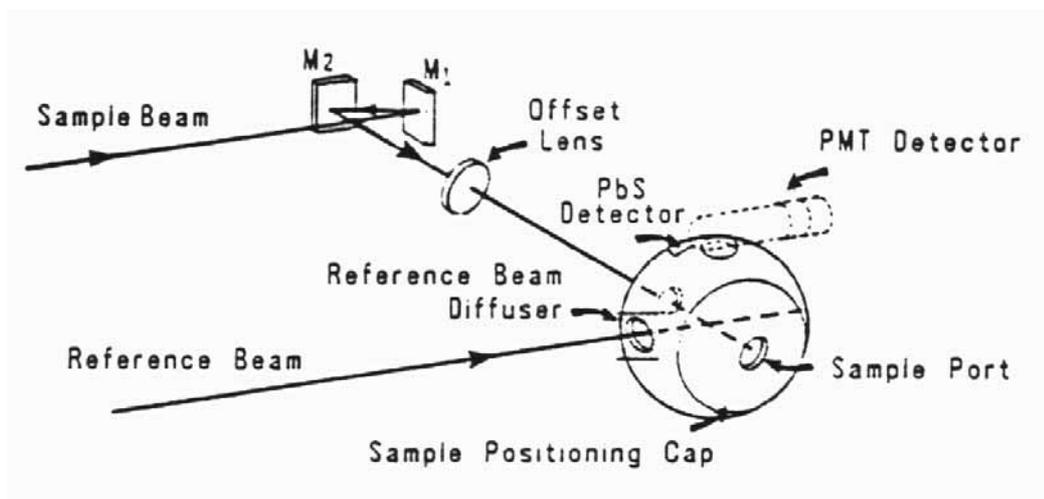


Figure 1: Schéma du dispositif optique de la sphère de réflexion diffuse.

I.B. Spectres en transmission

En transmission, le spectrophotomètre Cary 5E enregistre les spectres d'absorption entre 175 nm et 3240 nm. L'appareil fonctionne en mode double faisceau (un faisceau référence et un faisceau échantillon); les spectres en solution sont ainsi corrigés de

¹ D'après notre expérience acquise durant ces trois dernières années, les spectres enregistrés avec la sphère pour les longueurs d'onde inférieures à 300 nm nous semblent peu fiables.

l'absorption éventuelle du solvant. Les spectres en phase solide (pastilles ou films) ne peuvent être corrigés de l'absorption du support (acétate de cellulose) par manque d'échantillon de référence. En effet, il est difficile de contrôler l'épaisseur d'un film d'acétate de cellulose et impossible de contrôler l'homogénéité d'une pastille d'acétate de cellulose.

Toutes les études en température ont été réalisées en mode transmission à l'aide d'un cryostat CF1204 DEG fourni par Oxford Instruments. Les échantillons sont collés sur le porte échantillon avec de la graisse pour les monocristaux (on peut ainsi les récupérer aisément) et avec de la laque d'argent pour les autres échantillons (films, pastilles, plaquettes de verre).

Le cryostat fonctionne à l'hélium liquide mais peut aussi être utilisé avec de l'azote liquide. Avec les fenêtres optiques dont nous disposons, nous travaillons dans la gamme de température $3,8 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$. C'est un cryostat à flux dynamique. Un flux d'hélium circule en permanence autour de l'échantillon. Le flux d'hélium est maintenu par une pompe à membrane située en amont du cryostat. La régulation en température s'effectue par deux voies. Premièrement, une électrovanne régule le flux d'hélium liquide à travers le circuit. Deuxièmement, des résistances chauffantes disposées autour de l'échantillon régulent directement la température. Les résistances chauffantes et l'électrovanne sont conjointement contrôlées par un ITC 503. L'ensemble du dispositif cryogénique est représenté sur la Figure 2.

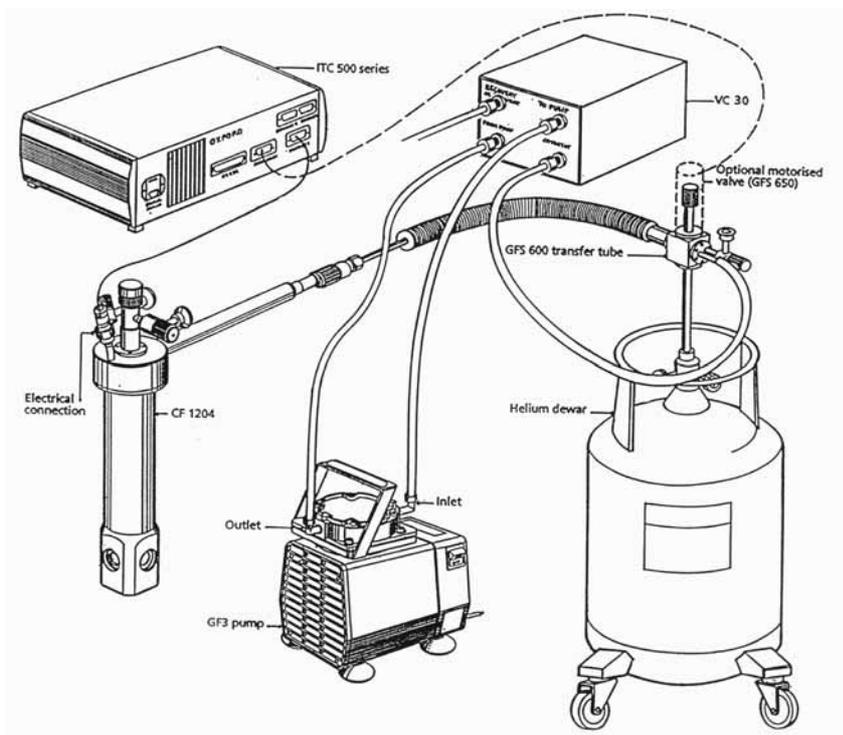


Figure 2: Dispositif cryogénique.

Un débit d'hélium de 0,5 L/h est suffisant pour réguler la température entre 10 K et 300 K. Pour atteindre les températures inférieures à 10 K, un débit de 1 L/h est recommandé. Les mesures sont conduites par la méthode suivante: On refroidit l'échantillon jusqu'à la température la plus basse désirée et on enregistre le spectre à cette température.² On augmente la température jusqu'à la température de consigne suivante, puis on enregistre le spectre. Cette opération est répétée jusqu'à la température ambiante. En enregistrant un spectre tous les 10 K, il faut compter une dizaine d'heures pour effectuer une expérience entre 10 K et 300 K. Le logiciel qui pilote le spectrophotomètre et celui qui pilote le contrôleur de température sont découplés. L'expérimentateur doit être présent en permanence pour contrôler la température et démarrer l'enregistrement des spectres.³

Pour les mesures sur monocristaux, une paire de prismes Glan-Taylor disposée le long du chemin optique permet de polariser la lumière dans la direction souhaitée.

II. Les études W.A.X.S.

L'ensemble des études W.A.X.S. (Wide Angle X-ray Scattering) a été réalisé par Marc Verelst du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales de Toulouse. Nous exposons ici brièvement les principales caractéristiques de la technique ainsi que les méthodes qui ont abouti aux résultats figurant dans le chapitre II de la 1^{ère} partie.

Les poudres microcristallines sont scellées dans un capillaire de Lindeman. Le spectre de diffusion de l'échantillon irradié avec la radiation K_{α} du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) est obtenu avec un diffractomètre LASIP. Le spectre de diffusion est corrigé de la diffusion de l'air et du capillaire puis des effets de polarisation et d'absorption. La normalisation est effectuée en suivant la méthode de Norman et Krogh-Moe.⁴ Les facteurs de diffusion atomique sont extraites des Tables Internationales.⁵ La méthode pour déterminer la Fonction de Distribution Radiale (F.D.R.), qui montre les distances interatomiques, est décrite dans la littérature.⁶

Afin de déterminer (ou de vérifier) la géométrie d'une molécule, il faut construire les modèles structuraux probables de la molécule. Ces modèles ont été construits en utilisant le programme CERIUS2 sur une station de calcul Indy de Silicon Graphics. L'expérimentateur

² Il faut compter environ 45 min pour descendre la température de l'ambiante à 10 K.

³ L'acquisition du logiciel Cary pour Microsoft Windows 95 devrait permettre de coupler la régulation de température avec le spectrophotomètre.

⁴ a) N. Norman, *Acta Crystallogr.*, p. 370, 10, **1957**. b) Krogh-Moe, *Acta Crystallogr.*, p. 951, 9, **1956**.

⁵ D. Cromer, T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, KYNOSH Press: Birmingham **1974**.

⁶ T. Vogt, C. Faulmann, R. Soules, P. Lecante, A. Mosset, P. Castan, P. Cassoux, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 1833, 110, **1988**.

construit sa molécule à l'écran; ensuite le logiciel ajuste les longueurs des liaisons et les angles afin de minimiser l'énergie totale de la molécule. A partir du modèle structural de la molécule, on détermine la F.D.R. théorique en effectuant la transformée de Fourier des intensités calculées à partir de la formule de Debye.⁷ On compare ensuite la F.D.R. théorique à la F.D.R. expérimentale afin de vérifier si le modèle structural était correct. En ce qui concerne la molécule $\text{MnCu}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ du chapitre II de la 1^{ère} partie, les études WAXS permettent d'affirmer que la géométrie de la molécule n'est pas coudée. Il faut adopter un autre modèle structural (géométrie linéaire) et ajuster les longueurs de liaisons jusqu'à obtenir un bon accord entre les F.D.R. théorique et expérimentale.

Il nous semble important de préciser que le chimiste de synthèse doit fournir une ou plusieurs hypothèses structurales pour pouvoir mener à bien les études W.A.X.S.. En effet, cette technique, contrairement à la diffraction des rayons X, ne permet pas d'obtenir les données structurales à partir des mesures de diffusion. On construit un modèle structural théorique et on le compare aux données expérimentales.

III. Le magnétomètre à S.Q.U.I.D.

L'ensemble des mesures magnétique figurant dans ce travail a été réalisé à l'aide du magnétomètre à détecteur S.Q.U.I.D. (Superconducting QUantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

L'appareil dont nous disposons fonctionne dans la gamme de température 1,8-400 K⁸ avec un champ magnétique statique (DC) appliqué maximal de 50000 Oe généré par des bobines supraconductrices. Le champ magnétique oscillant, pour les mesures en champ alternatif (AC), est compris entre 0 et 3 Oe avec une fréquence d'oscillation comprise entre 0,1 Hz et 1000 Hz.

Deux principes sont à la base de la détection par un SQUID. Le premier est que le flux magnétique traversant une boucle supraconductrice est quantifié et conservé. Le deuxième est la possibilité de détecter des variations de flux très faibles au moyen de la jonction de Josephson qui coupe la boucle SQUID. Les faibles variations du flux magnétique permettent de déterminer le moment magnétique du composé.

⁷ P. Debye, *Ann. Phys.*, (Leipzig), p. 809, 46, 1915.

⁸ Notre appareil est également équipé d'un four qui permet d'effectuer des mesures jusqu'à 800 K.

III.A. Mesures en champ statique

En mode DC (champ statique), le flux magnétique est modifié par le déplacement de l'échantillon entre les bobines captrices (voir Figure 3). Ceci correspond à une mesure en extraction.

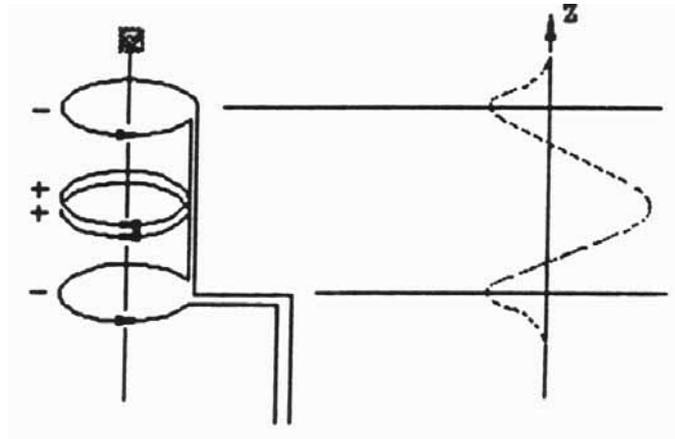


Figure 3: Schéma de l'empilement des bobines captrices et du signal obtenu après le déplacement de l'échantillon entre les bobines.

Nous ne développerons pas plus avant le principe de la mesure. Le lecteur intéressé pourra se référer au manuel d'utilisation de l'appareil et/ou à la littérature.

En pratique, le composé (environ 20 mg) est contenu dans une gélule pharmaceutique disposée dans une paille en plastique. Cette paille est suspendue au bout d'une tige. L'ensemble tige+paille+gélule est introduit dans le compartiment échantillon et accroché à une unité de transport qui assure le mouvement de l'échantillon. La gélule contenant le composé doit être centrée exactement entre les bobines captrices. Ce compartiment est maintenu sous une pression de 5 mm de Hg d'hélium afin d'assurer le contact avec le système de régulation thermique disposé autour du compartiment échantillon. Entre 1,8 K et 300 K, l'ensemble paille+tige se dilate et l'échantillon s'écarte de la position idéale (centre des bobines). Il est nécessaire de centrer l'échantillon régulièrement lorsque l'on mesure l'aimantation en fonction de la température entre 1,8 K et 300 K. La qualité des mesures est fortement dépendante du centrage de l'échantillon.

Les bobines qui génèrent le champ magnétique DC et le détecteur SQUID utilisent la supraconductivité. Ces dispositifs “baignent” dans l'hélium liquide en permanence. L'appareil est entièrement automatisé; il est piloté par un micro-ordinateur PC qui gère la régulation en température, le champ magnétique et le système de détection SQUID. Cet appareil peut être utilisé 24 h/24 h s'il est alimenté en hélium liquide. Le fichier

informatique de sortie donne l'aimantation M du composé à une température T et un champ magnétique H donné.

La susceptibilité magnétique χ est définie par:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad \text{Eq III-1}$$

Si l'aimantation varie linéairement en fonction du champ magnétique, l'expression Eq III-1 se simplifie. On a:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{Eq III-2}$$

Dans ce travail, nous avons choisi de représenter les courbes $\chi T = f(T)$ au lieu de $1/\chi = f(T)$. Ce choix, arbitraire au premier abord, est justifié par notre souci d'effectuer des mesures d'une grande précision. Les interprétations théoriques que nous donnons des phénomènes expérimentaux observés peuvent être sujet à discussion. Par contre, nos données expérimentales doivent être irréprochables pour que les bases de la réflexion scientifique soient "saines".

Toute mesure expérimentale contient une erreur. En représentant $\chi T = f(T)$, en ordonnée on somme les erreurs sur la mesure de χ et sur la mesure de la température T alors que la représentation $1/\chi = f(T)$ ne comprend que l'erreur sur la mesure de χ en ordonnée. La représentation $\chi T = f(T)$ est plus exigeante quant à la précision des mesures que la représentation $1/\chi = f(T)$.

III.B. Mesures en champ alternatif

En mode AC (champ alternatif), la méthode de mesure est légèrement modifiée par rapport au mode DC. Le système de détection est uniquement constitué de deux des bobines captrices de la Figure 3.

Dans une expérience de susceptibilité AC, l'échantillon est soumis à un champ magnétique $H(t)$:

$$H(t) = H_0 + h_0 \cos(\omega t) \quad \text{Eq III-3}$$

H_0 est le champ magnétique statique DC et h_0 l'amplitude du champ magnétique oscillant. On a $\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence d'oscillation du champ magnétique $h = h_0 \cos(\omega t)$. L'aimantation induite par le champ magnétique $H(t)$ s'écrit:

$$M(t) = M_0 + m' \cos(\omega t) + m'' \sin(\omega t) \quad \text{Eq III-4}$$

m' et m'' sont respectivement les aimantations en phase et en quadrature de phase par rapport au champ oscillant. Ce sont les deux grandeurs mesurées par notre appareil. Si l'aimantation suit instantanément les oscillations du champ magnétique; on a $m'' = 0$. Le champ magnétique et l'aimantation sont en phase. Par contre, si l'aimantation ne peut plus suivre instantanément les oscillations du champ magnétique, l'aimantation est en retard par rapport au champ oscillant; on a $m'' > 0$, ce qui est caractéristique des effets de relaxation.

Il est souvent utile d'utiliser la notation complexe; m' est la composante réelle et m'' la composante imaginaire de l'aimantation. Dans la notation complexe, on écrit la susceptibilité magnétique:⁹

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad \text{Eq III-5}$$

avec:

$$\chi' = \frac{m'}{h_0} \quad \text{et} \quad \chi'' = \frac{m''}{h_0} \quad \text{Eq III-6}$$

L'influence de la fréquence d'oscillation du champ h_0 dépend du temps de relaxation τ de l'aimantation. Dans la limite des basses fréquences, l'aimantation a le temps de s'orienter parallèlement au champ magnétique. La susceptibilité alternative mesurée est égale à la susceptibilité mesurée en champ statique faible et la composante imaginaire χ'' est nulle. Cette limite basse fréquence est la susceptibilité isotherme χ_T . Dans la limite des hautes fréquences, l'aimantation n'a pas le temps de suivre le champ magnétique. On mesure la susceptibilité adiabatique χ_S .¹⁰ Les deux susceptibilités définies ci-dessus sont liées par la relation suivante:

$$\chi = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} + \chi_S \quad \text{Eq III-7}$$

La Figure 4 illustre la dépendance en fréquence de la composante réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative pour un temps de relaxation τ unique.

⁹ F. Palacio, F.J. Lazaro, A.J. van Duyneveldt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, p. 289, 176, **1989**.

¹⁰ R.L. Carlin, *Magneto-chemistry*, Springer-Verlag: New York **1986**.

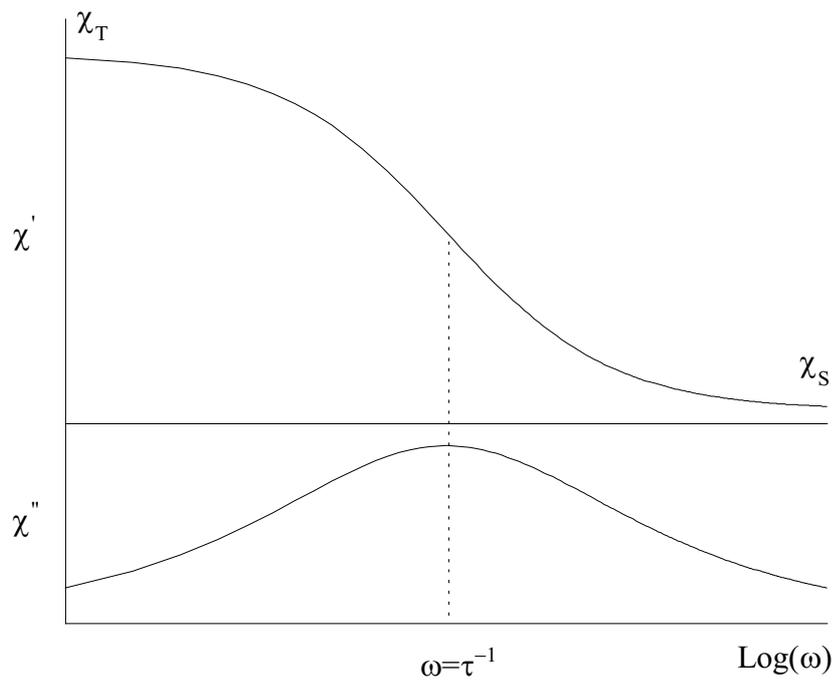


Figure 4: Dépendance en fréquence de χ' et χ'' .

Pour un système possédant un temps de relaxation τ unique, la composante imaginaire χ'' de la susceptibilité magnétique passe par un maximum à la pulsation $\omega = \tau^{-1}$.