

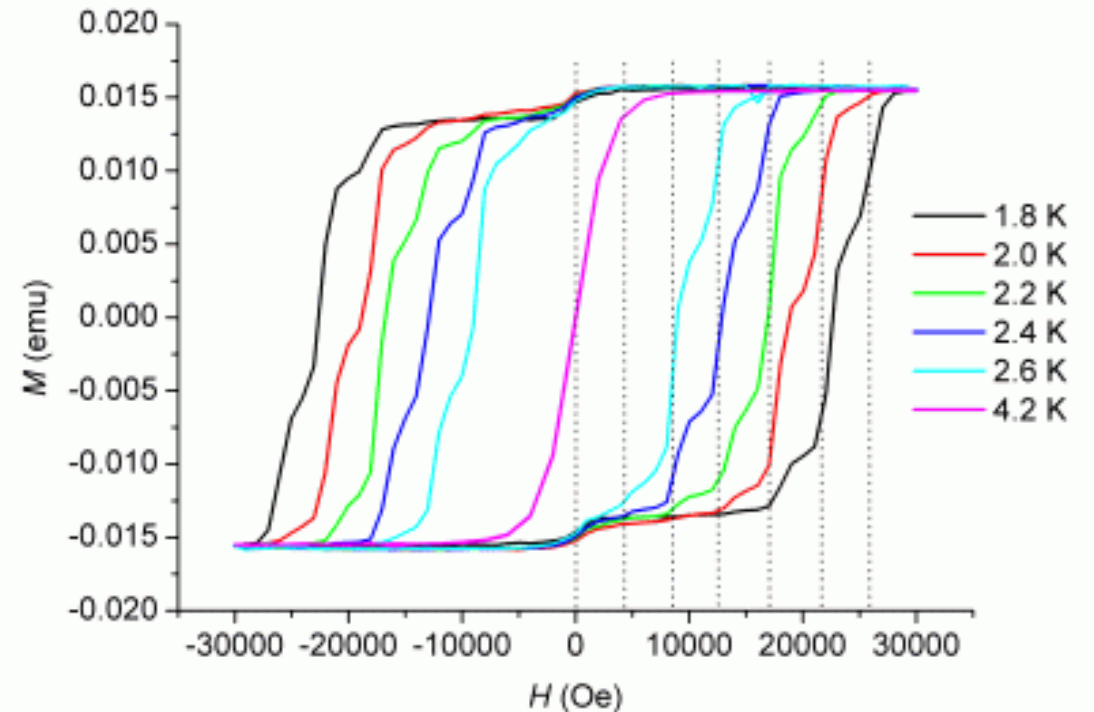
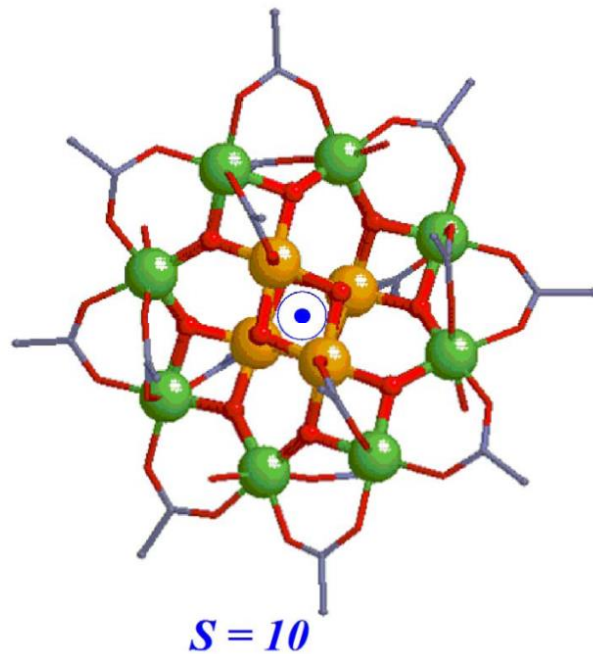
# Traitement théorique de l'anisotropie magnétique

Renaud Ruamps  
Sous la direction de Nathalie Guihéry

# Aimant moléculaire

## 1<sup>er</sup> aimant moléculaire $Mn_{12}$ acétate

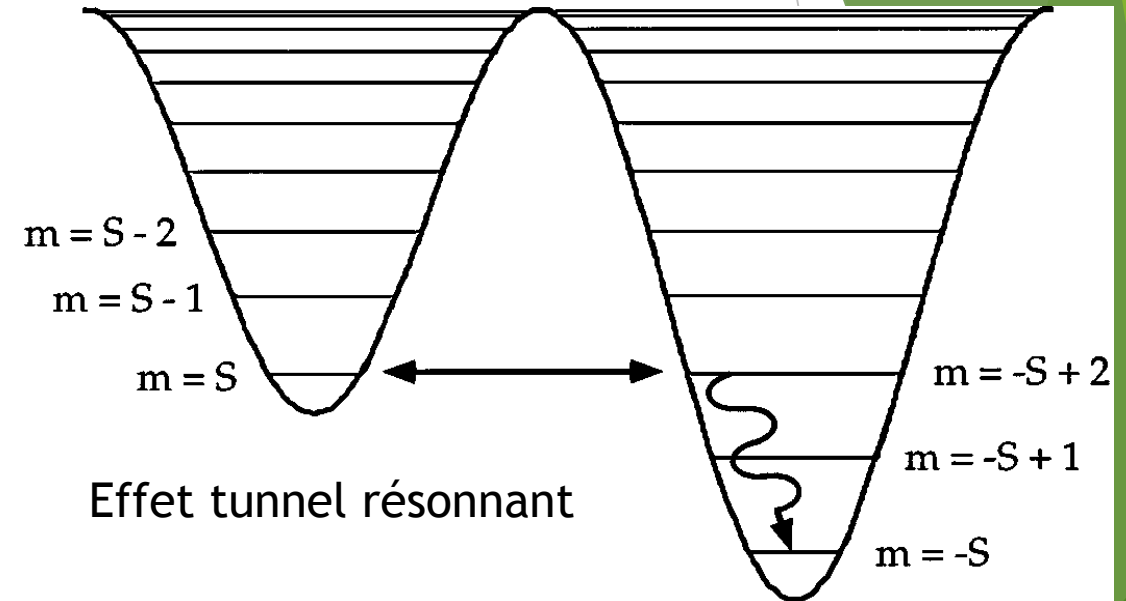
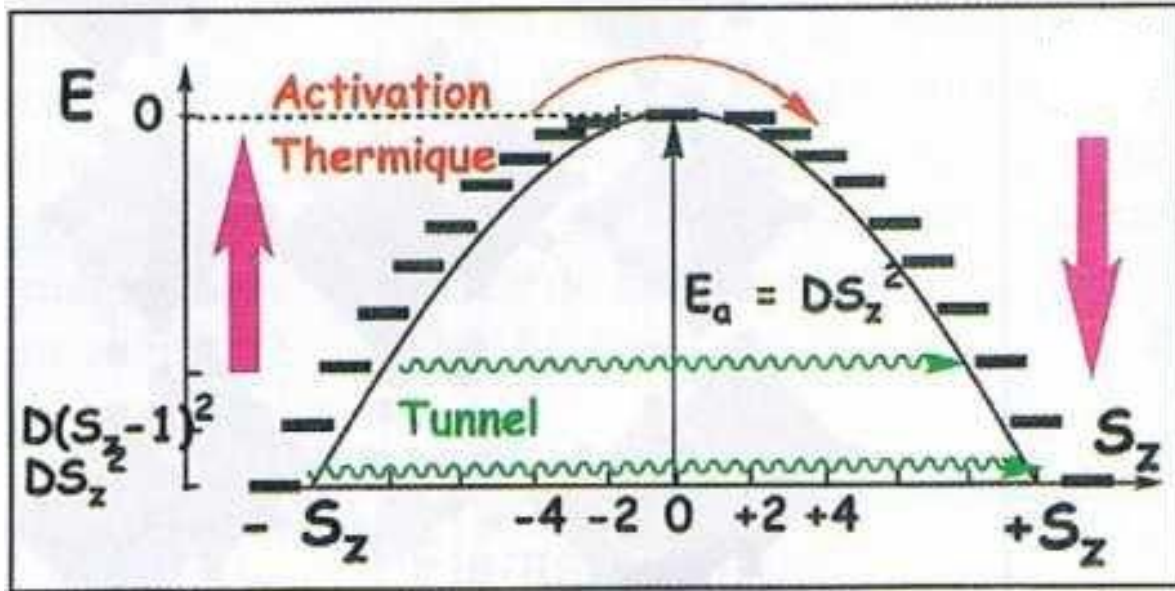
- composé de 4  $Mn^{4+}$  ( $S=3/2$ ) et 8  $Mn^{3+}$  ( $S=2$ ) couplés anti-ferromagnétiquement
- état fondamental  $S = 10$



- Boucle d'hystérésis à basse température
- Marches d'escalier liées à la levée de dégénérescence entre les composantes  $|S, M_S\rangle$  de l'état fondamental

# Aimant moléculaire

- Levée de dégénérescence en champ nul ZFS par le couplage spin-orbite



- Double puits quantique de hauteur  $\Delta\varepsilon \sim DS_z^2$  (si  $D < 0$ ) permet d'expliquer le blocage d'aimantation

- Modélisation par

$$\hat{H}_{mod} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} - g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{B} = D \left( \hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E \left( \hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2 \right) - g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{B}$$

Tenseur D

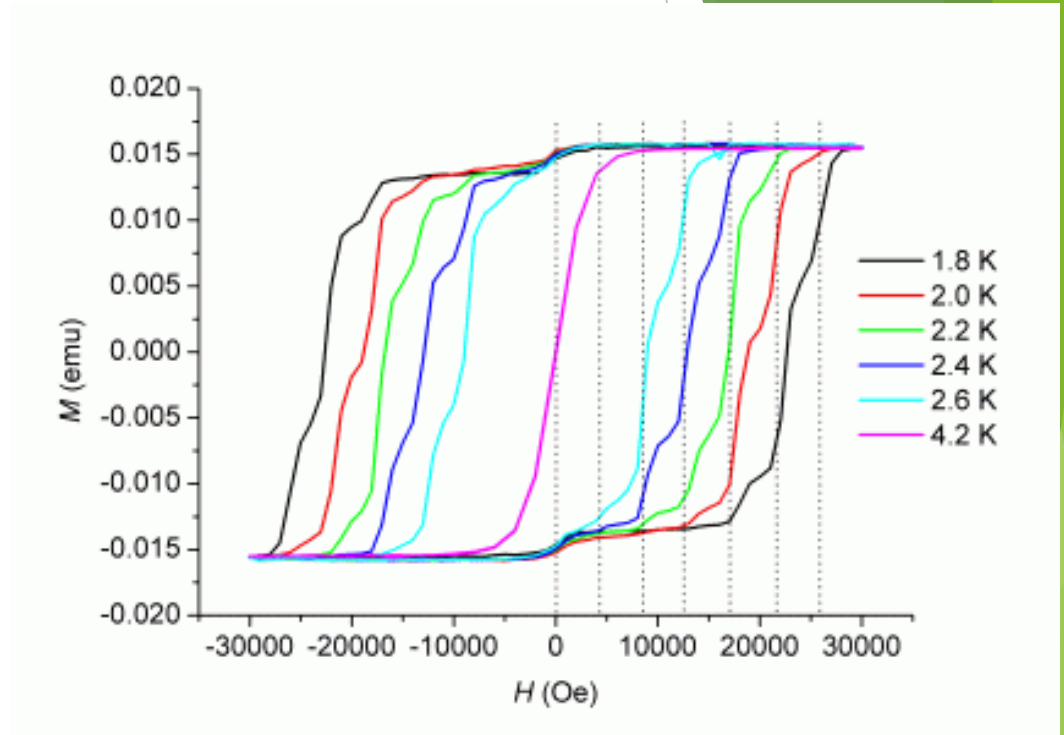
Paramètre axial

Paramètre rhombique

Terme Zeeman

# Aimant moléculaire

- ❑ Nombreuses perspectives d'application :
  - ▶ Stockage d'information haute densité
  - ▶ Ordinateur quantique
  - ▶ Étude fondamentale de l'effet tunnel quantique
- ❑ Limitation
  - ▶ Au-delà d'une température de blocage  
 $T_B \sim K$  perte des propriétés d'anisotropie magnétique



# Axes d'investigation et objectifs

## ❑ Complexes mononucléaires

- ▶ Améliorer la compréhension du ZFS afin d'accroître la valeur de la barrière
- ▶ Confronter les modèles à l'expérience
- ▶ Proposer des pistes guidant le choix de ligand pour contrôler l'anisotropie magnétique

## ❑ Complexes binucléaires

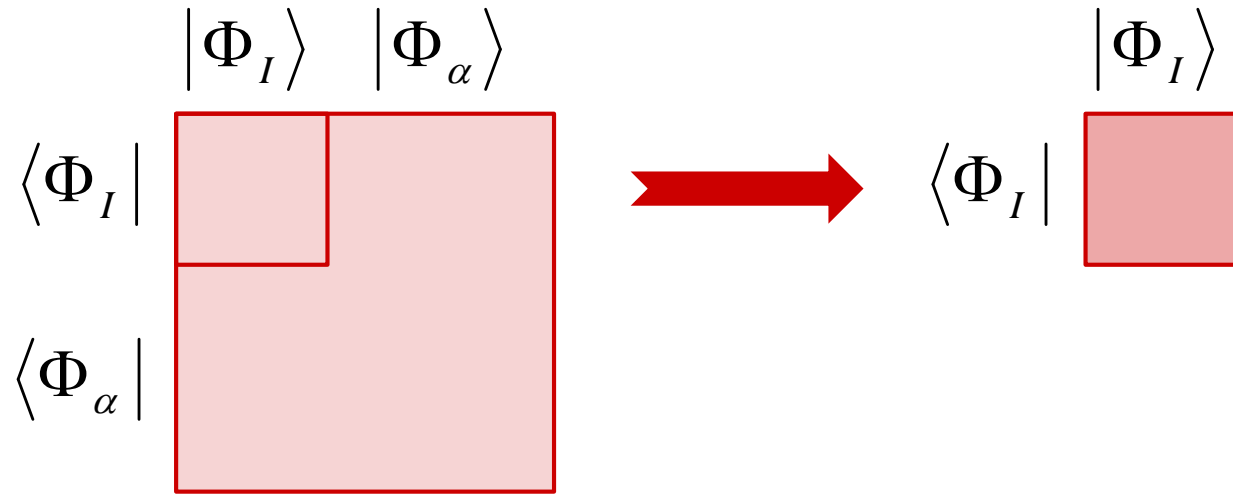
- ▶ Développer un modèle pour décrire l'anisotropie dans les complexes binucléaires à partir de paramètres relatifs à chaque centre métallique
- ▶ Observer comment les interactions entre chaque anisotropie locale permettent de comprendre l'anisotropie globale du composé

# Calculs *ab initio*

## Anisotropie magnétique d'origine relativiste

- I. Calcul des états électroniques et des effets relativistes scalaires
  - ▶ Calcul Complete Active Space Self-Consistent Field avec l'ensemble des orbitales  $3d$  du métal dans l'espace actif
  - ▶ Prise en compte des effets relativistes scalaires (DKH, ZORA)
  - ▶ Corrélation dynamique traitée par perturbation : CASPT2 ou NEVPT2
  
- II. Ajout du couplage spin-orbite et/ou spin-spin
  - ▶ Méthode Spin Orbit -State Interaction
  - ▶ Interaction entre les composantes  $M_S$

# Méthode d'extraction des paramètres d'anisotropie : la théorie de $H_{\text{eff}}$



La théorie des hamiltoniens effectifs permet de reproduire

- les valeurs propres exactes
- la projection des vecteurs propres sur l'espace modèle

$$\hat{H}_{\text{exact}} |\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle$$

$$\hat{H}_{\text{eff}} |\tilde{\Psi}_k\rangle = E_k |\tilde{\Psi}_k\rangle$$

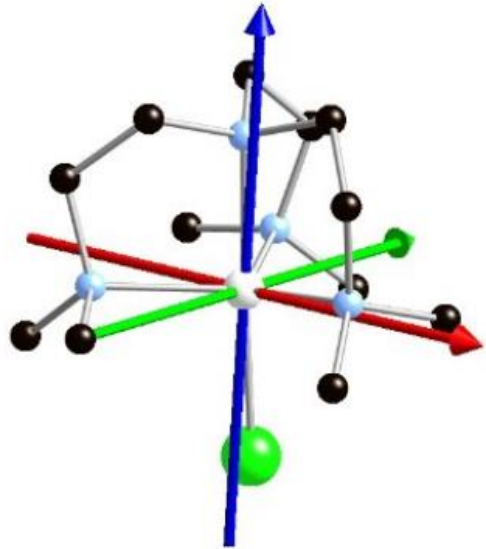
Avantages :

L'utilisation des énergies et des fonctions d'onde fournit plus d'information que les procédures usuelles

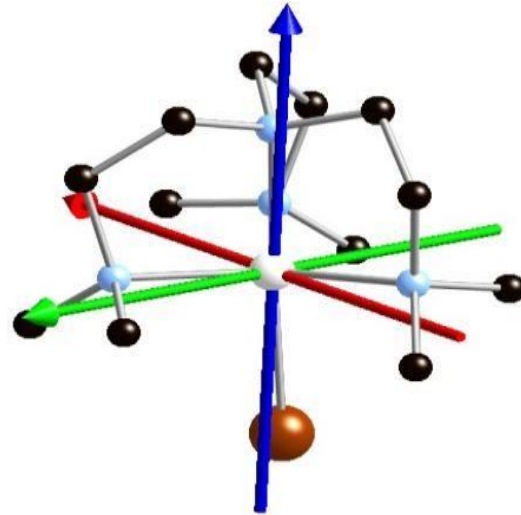
- Applicable au spin demi-entier
- Permet de valider/invalider les hamiltoniens modèles



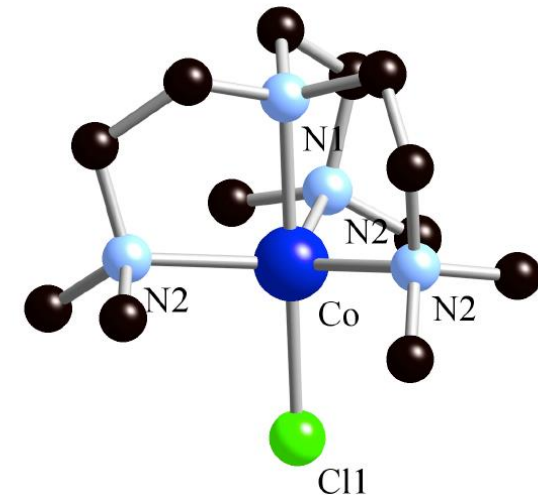
# Divers complexes mononucléaires étudiés



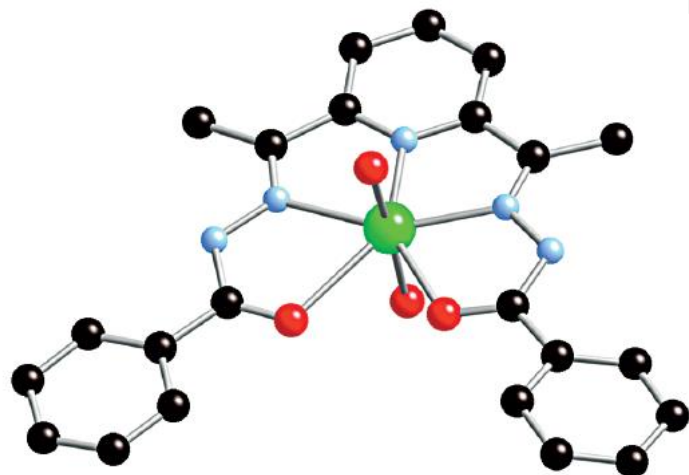
[Ni(Me<sub>6</sub>tren)Cl](ClO<sub>4</sub>)



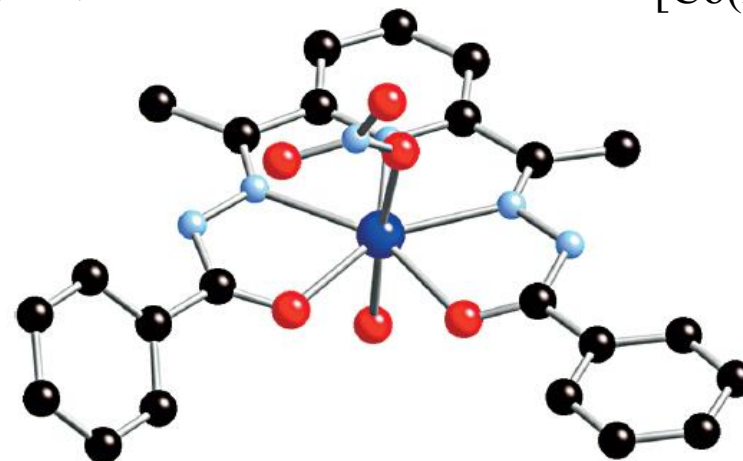
[Ni(Me<sub>6</sub>tren)Br]Br



[Co(Me<sub>6</sub>tren)Cl](ClO<sub>4</sub>)



[Ni(H<sub>2</sub>DAPBH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·2H<sub>2</sub>O



[Co(H<sub>2</sub>DAPBH)(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>



# Illustration dans le cas S=1

Décomposition des états spin-orbite  $|T_k^{Ms}\rangle$  en fonction des états sans couplages spin-orbite  $|\phi_k\rangle$  en  $\text{cm}^{-1}$

	$\varepsilon$	$ T_1^{-1}\rangle$	$ T_1^0\rangle$	$ T_1^1\rangle$	$ T_2^{-1}\rangle$	$ T_2^0\rangle$	...
$\langle\Phi_1 $	0	0.503 - 0.448i	-0.010 - 0.007i	0.278 - 0.614 i	0.137 + 0.153i	-0.005 - 0.004 i	...
$\langle\Phi_2 $	2.14	0.672 - 0.038 i	-0.050 + 0.014 i	-0.599 + 0.308 i	0.011 + 0.204i	-0.001 + 0.000i	...
$\langle\Phi_3 $	118.14	-0.029 - 0.023 i	-0.766 - 0.623 i	0.028 + 0.023 i	0.006 - 0.012i	0.000 + 0.000i	...
$\langle\Phi_4 $	1878.9	0.001 - 0.001i	0.000 + 0.000	0.005 - 0.007i	-0.045 - 0.012 i	-0.934 - 0.301i	...
$\langle\Phi_5 $	2121.9	0.185 - 0.063i	0.007 - 0.001i	-0.196 + 0.006i	-0.216 - 0.633i	0.006 - 0.001i	...
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$

► Matrice de recouvrement

$$S = \begin{pmatrix} 0,908 & 0,000 & 0,002 \\ 0 & 0,909 & 0,002 + 0,003i \\ 0,002 & 0,002 - 0,003i & 0,978 \end{pmatrix}$$

► Orthonormalisation de des Cloizeaux des vecteurs tronqués  $|\widetilde{\phi}_k\rangle = |S^{-\frac{1}{2}}\phi_k\rangle$

$$\widehat{H}_{eff}^{dc} = \sum_k |\widetilde{\phi}_k\rangle \varepsilon_k \langle \widetilde{\phi}_k| = \begin{pmatrix} 1,241 & 4,446 - 0,108i & -1,149 - 0,427i \\ 4,446 + 0,108i & 117,802 & -4,446 + 0,108i \\ -1,149 + 0,427i & -4,446 - 0,108i & 1,241 \end{pmatrix}$$

# Extraction du tenseur D

$$\hat{H}_{mod} = \vec{S} \cdot \bar{D} \cdot \vec{S}$$

$\hat{H}_{eff}$	$ M_S = -1\rangle$	$ M_S = 0\rangle$	$ M_S = +1\rangle$
$\langle M_S = -1 $	1,241	$4,446 - 0,108i$	$-1,149 - 0,427i$
$\langle M_S = 0 $	$4,446 + 0,108i$	117,802	$-4,446 + 0,108i$
$\langle M_S = +1 $	$-1,149 + 0,427i$	$-4,446 - 0,108i$	1,241

$\hat{H}_{mod}$	$ M_S = -1\rangle$	$ M_S = 0\rangle$	$ M_S = +1\rangle$
$\langle M_S = -1 $	$\frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) + D_{zz}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}(D_{xz} + iD_{yz})$	$\frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) + iD_{xy}$
$\langle M_S = 0 $	$-\frac{\sqrt{2}}{2}(D_{xz} - iD_{yz})$	$D_{xx} + D_{yy}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}(D_{xz} + iD_{yz})$
$\langle M_S = +1 $	$\frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) - iD_{xy}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}(D_{xz} - iD_{yz})$	$\frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) + D_{zz}$

► Comparaison terme à terme

$$\bar{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{xy} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{xz} & D_{yz} & D_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 57,752 & -0,427 & -6,288 \\ -0,427 & 60,049 & 0,152 \\ -6,288 & 0,152 & -57,660 \end{pmatrix}$$

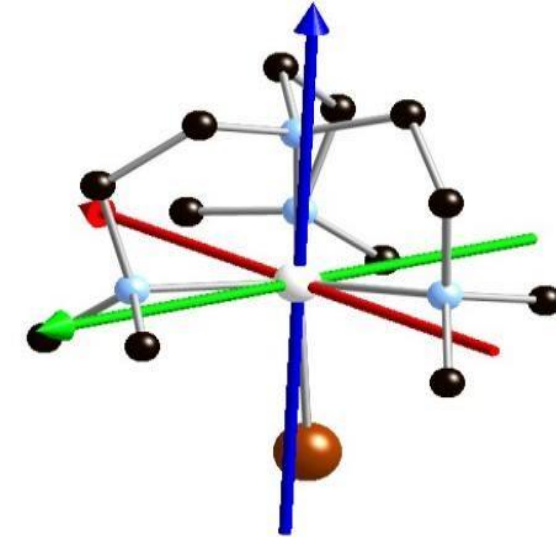
► Diagonalisation du tenseur

► Axes magnétiques

► Paramètres D et E avec  $3|D| > E > 0$

$$\bar{D} = \begin{pmatrix} D_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & D_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & D_{ZZ} \end{pmatrix} \quad D = D_{ZZ} - \frac{1}{2}(D_{XX} + D_{YY}) = -107.07 \text{ cm}^{-1}$$

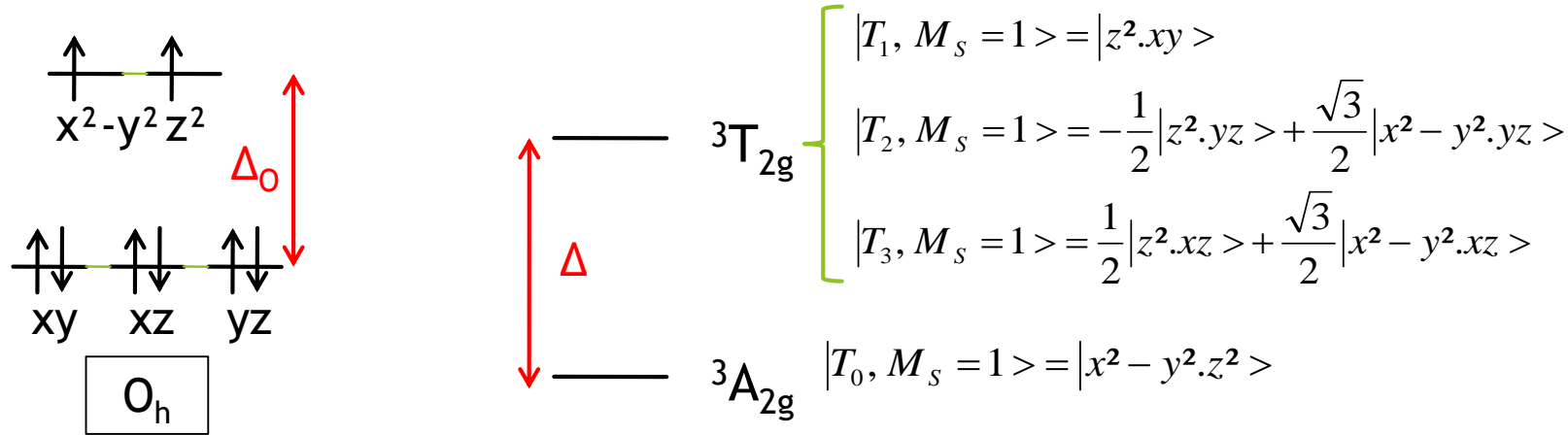
$$E = \frac{1}{2}(D_{XX} - D_{YY}) = 1.07 \text{ cm}^{-1}$$



# Origine microscopique de l'anisotropie magnétique

## ► Hamiltonien effectif analytique en géométrie octaédrique

- Fonctions d'onde pour les trous pour un système d'axes adaptés



## ► Rationalisation par la QDPT

$$\hat{V}_{SO} = \sum_i \zeta_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

$$\langle \phi_i | \hat{H}_{SO} | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | \hat{V}_{SO} | \phi_j \rangle - \sum_{\alpha} \frac{\langle \phi_i | \hat{V}_{SO} | \phi_{\alpha} \rangle \langle \phi_{\alpha} | \hat{V}_{SO} | \phi_j \rangle}{\epsilon_{\alpha} - \epsilon_j}$$

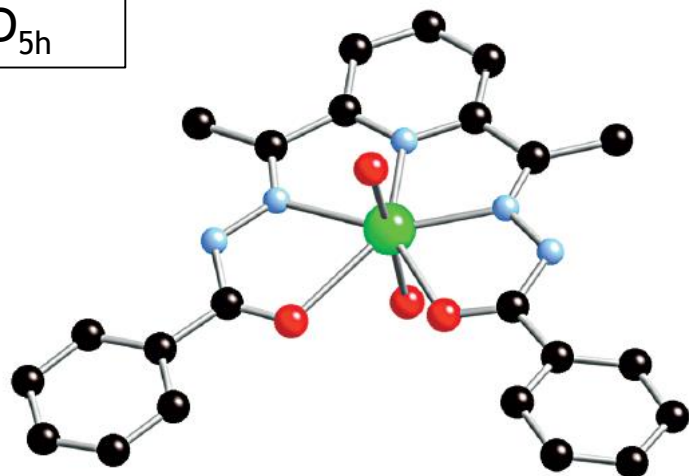
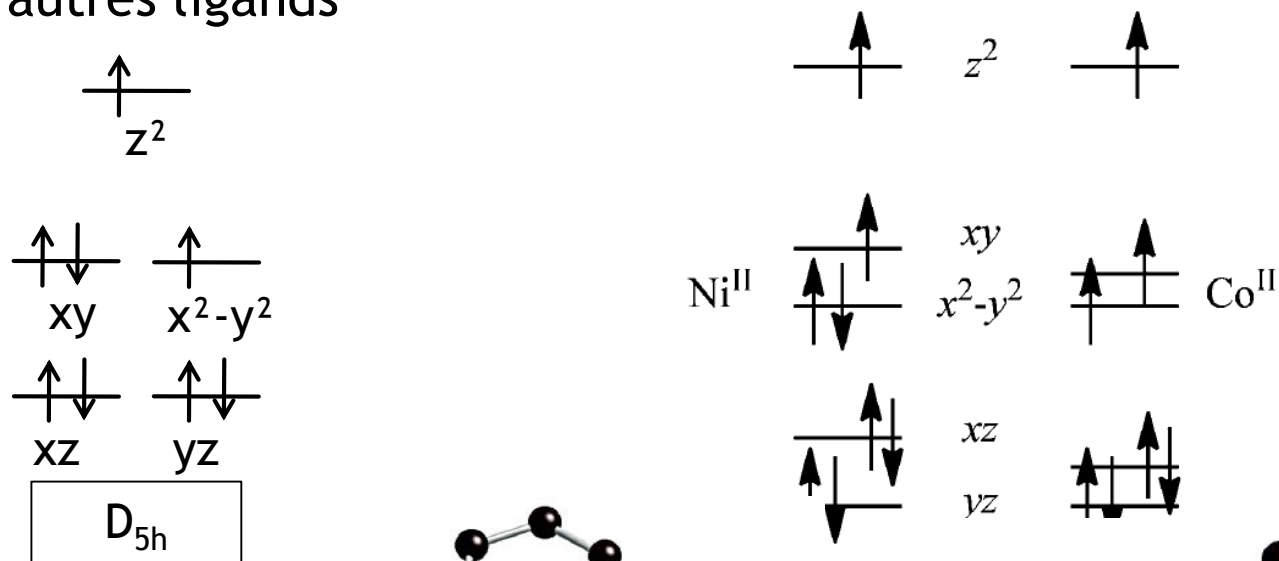
$\hat{V}_{SO}$	$ T_1^{+1}\rangle$	$ T_1^0\rangle$	$ T_1^{-1}\rangle$	$ T_2^{+1}\rangle$	$ T_2^0\rangle$	$ T_2^{-1}\rangle$	$ T_3^{+1}\rangle$	$ T_3^0\rangle$	$ T_3^{-1}\rangle$
$ T_0^{+1}\rangle$	$i\zeta$	0	0	0	$\frac{i\zeta}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{\zeta}{\sqrt{2}}$	0
$ T_0^0\rangle$	0	0	0	$\frac{i\zeta}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{i\zeta}{\sqrt{2}}$	$\frac{\zeta}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{\zeta}{\sqrt{2}}$
$ T_0^{-1}\rangle$	0	0	$-i\zeta$	0	$\frac{i\zeta}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{\zeta}{\sqrt{2}}$	0

$$\hat{H}_{eff} = \begin{pmatrix} -\frac{2\zeta^2}{\Delta} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2\zeta^2}{\Delta} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2\zeta^2}{\Delta} \end{pmatrix}$$

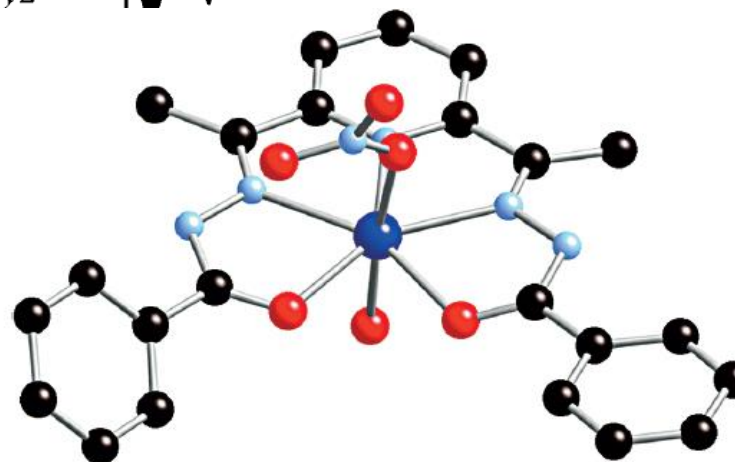
Pas de ZFS

# Stratégie 1 pour accroître l'anisotropie : coordination exotique

- Utilisation d'un ligand plan pour assurer le caractère axial via les deux autres ligands



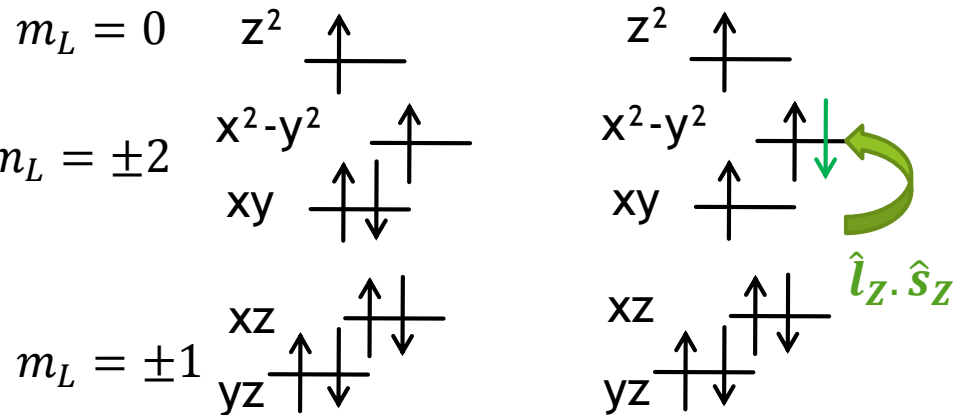
[Ni](H2DAPBH)(H2O)2.[NO3].2H2O



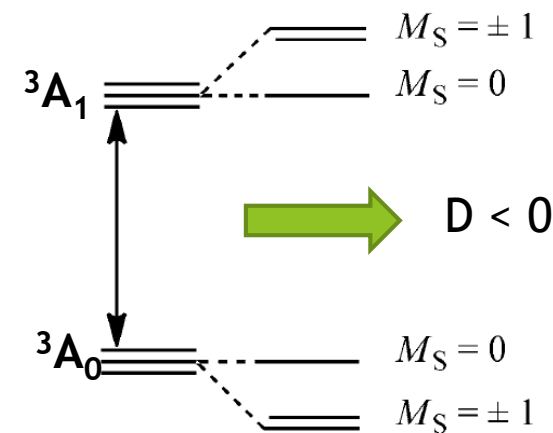
[Co](H2DAPBH)(H2O).[NO3].[NO3]

# Coordination exotique : heptacoordination

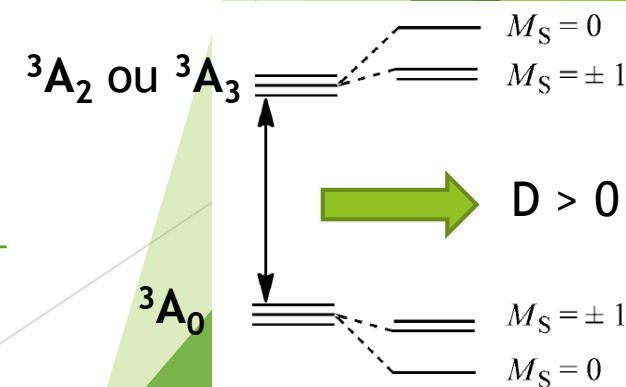
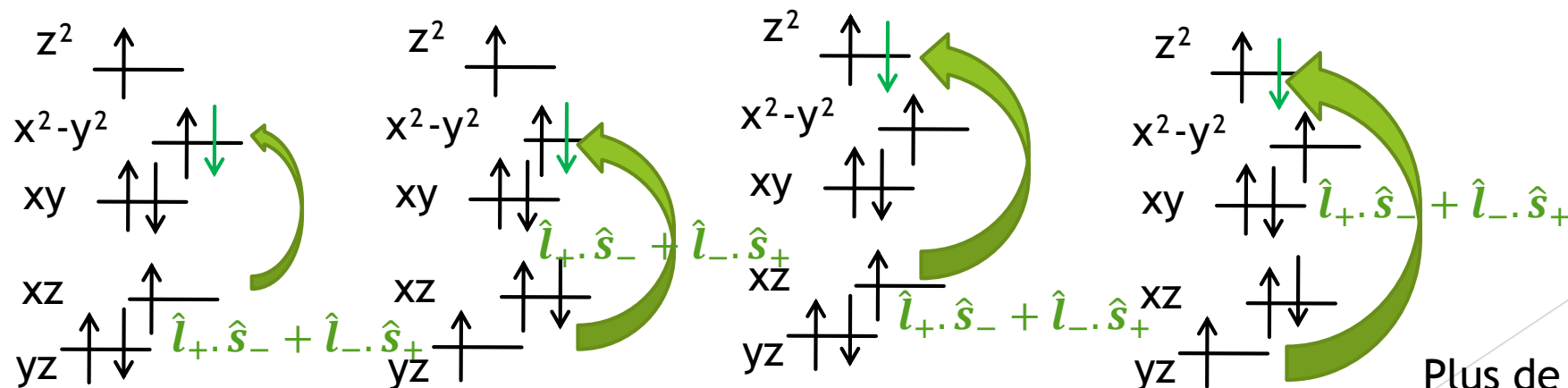
- Application de la QDPT au cas du complexe de Ni(II)



Valeur propre  $m_L \cdot m_S$   
 donc stabilisation des  
 composantes  $M_S = \pm 1$   
 de  ${}^3A_0$



Etat fondamental  ${}^3A_0$  1<sup>er</sup> état excité  ${}^3A_1$



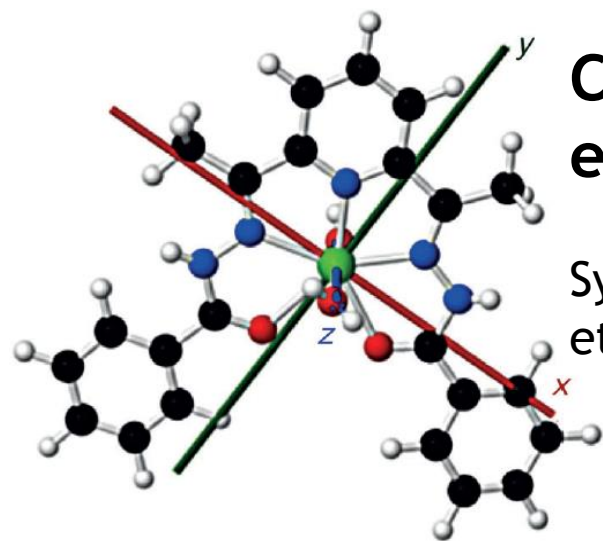
2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> états excités  ${}^3A_2$  et  ${}^3A_3$

Plus de possibilité de couplage  
 pour  $|{}^3A_0, M_S=0\rangle$

# Coordination exotique : heptacoordination

Ni(II) hepta	D (cm <sup>-1</sup> )	E (cm <sup>-1</sup> )
1 <sup>er</sup> triplet	-66,2	0
2 <sup>ème</sup> triplet	22,5	12,1
3 <sup>ème</sup> triplet	23,2	-13,4
Calcul	-16,8	1,15
Expérience	-13,9	1,5

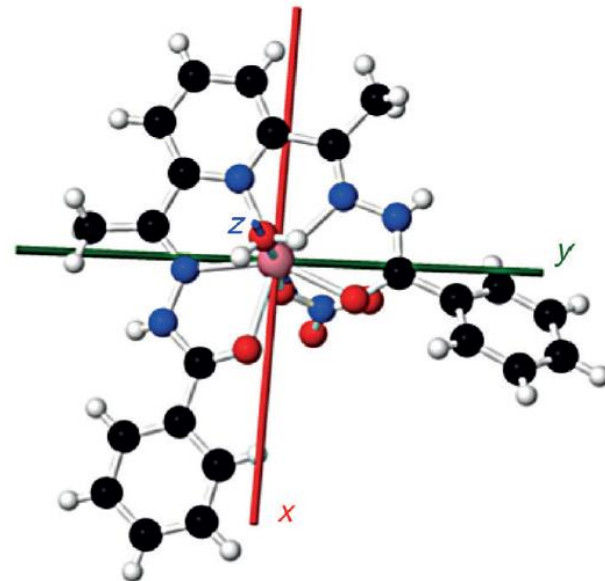
Co(II) hepta	D (cm <sup>-1</sup> )	E (cm <sup>-1</sup> )
1 <sup>er</sup> quartet	11,5	11,6
2 <sup>ème</sup> quartet	13,1	-13,1
1 <sup>er</sup> doublet	12,58	0
Calcul	35,4	2,20
Expérience	31,0	0



## Collaboration expérience/théorie

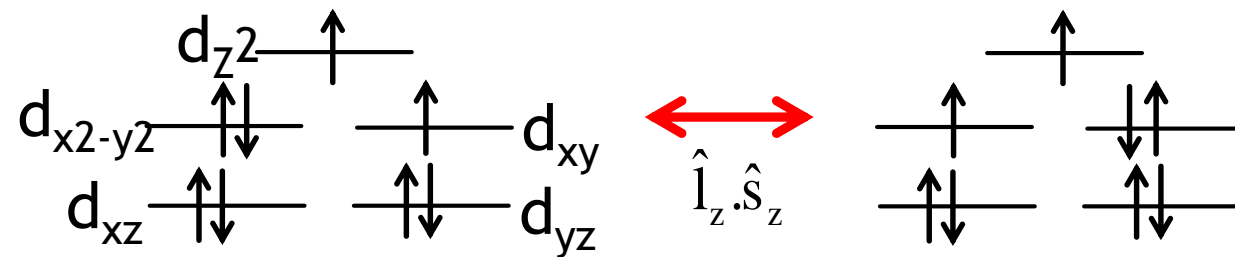
Synthèse, mesure d'aimantation  
et spectroscopie HF-HFRPE par

- J.P. Sutter, LCC, Toulouse
- T. Mallah, ICMMO, Orsay
- A.L. Barra, LNCMI, Grenoble



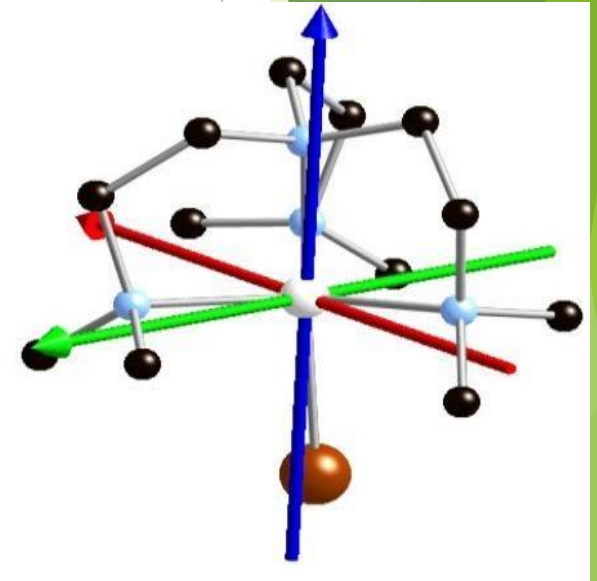
# Stratégie 2 : Couplage spin-orbite d'ordre 1

- ▶ Objectif : état fondamental dégénéré avec couplage spin-orbite du 1<sup>er</sup> ordre pour :
  - ▶ Obtenir une forte anisotropie axiale  $D < 0$
  - ▶ Obtenir une faible rhombicité  $E \approx 0$
- ▶ Application à un complexe trigonal ( $C_3$ ) de Ni(II) :  $[\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$



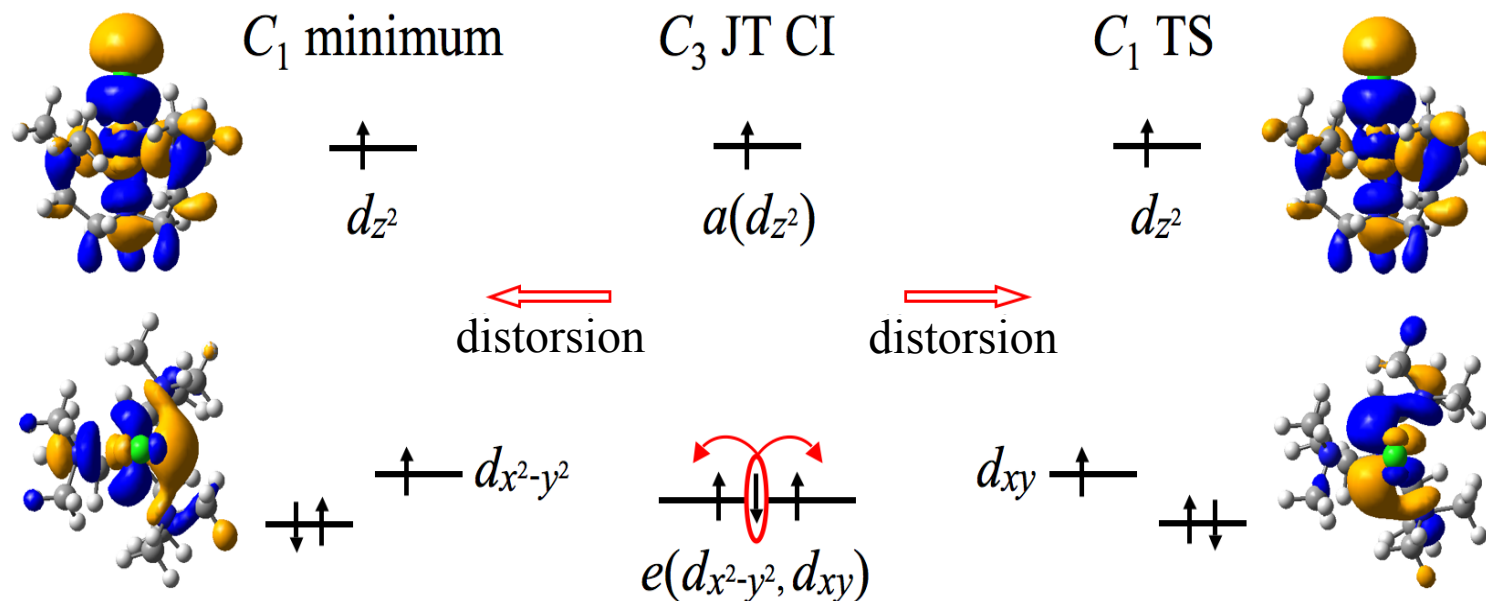
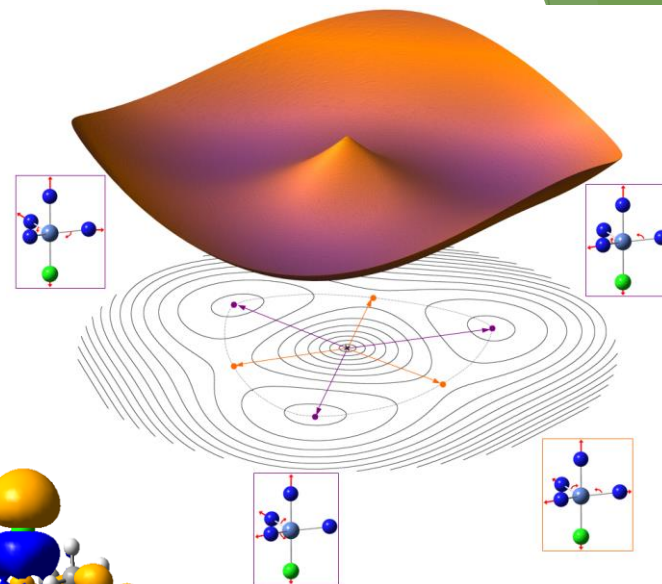
$(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) = \text{combinaisons linéaires de } (d_{2+}, d_{2-})$

- ▶ Couplage spin-orbite lève la dégénérescence de l'état fondamental pour les composantes  $M_S = \pm 1$  et  $M_S = 0$
- ▶ Cependant : perte de dégénérescence par distorsion Jahn-Teller





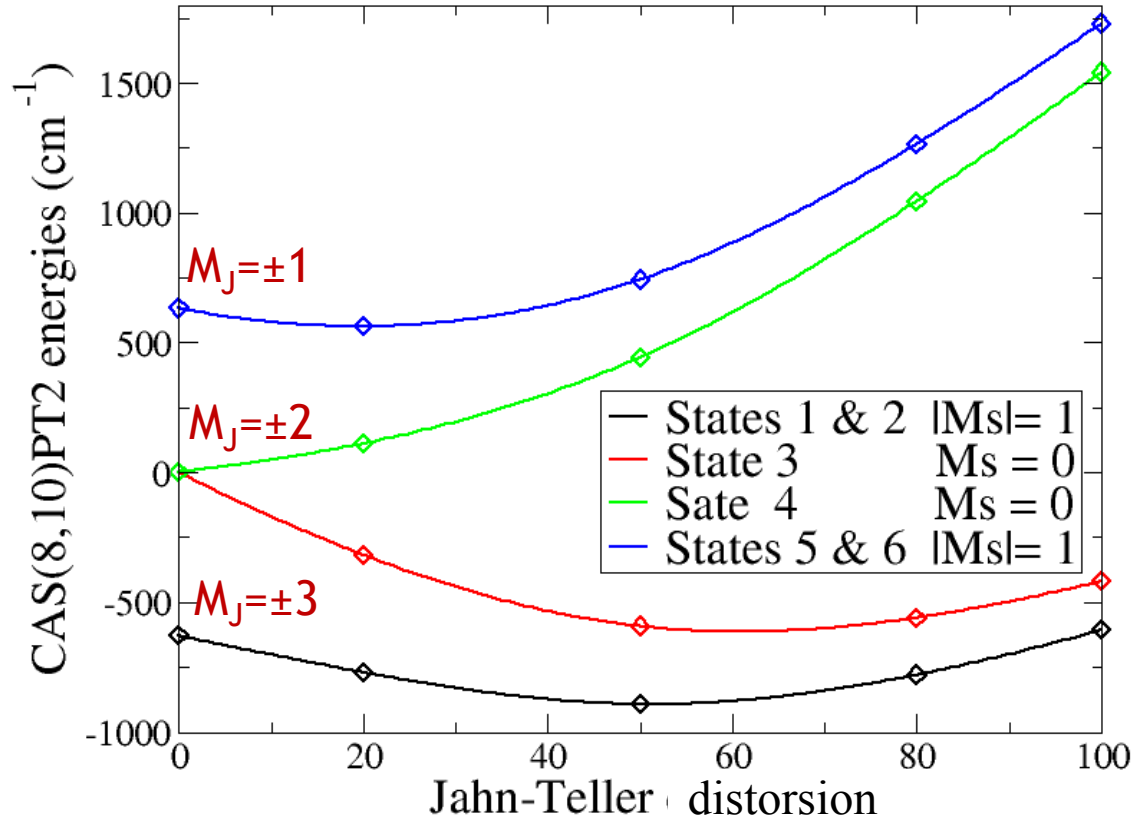
# Effet de la distorsion Jahn-Teller : exploration DFT



Energie de la barrière avec ZPE (fond du puits au point selle):  $70 \text{ cm}^{-1}$

Faible valeur, en accord avec la géométrie  $C_3$  obtenue par spectroscopie X  
à  $100 \text{ K} = 70 \text{ cm}^{-1}$

# Courbes d'énergie potentielles du fondamental



Spectre du fondamental  
la distorsion linéaire  
entre les minima  $C_3$  (0)  
et  $C_1$  (100).

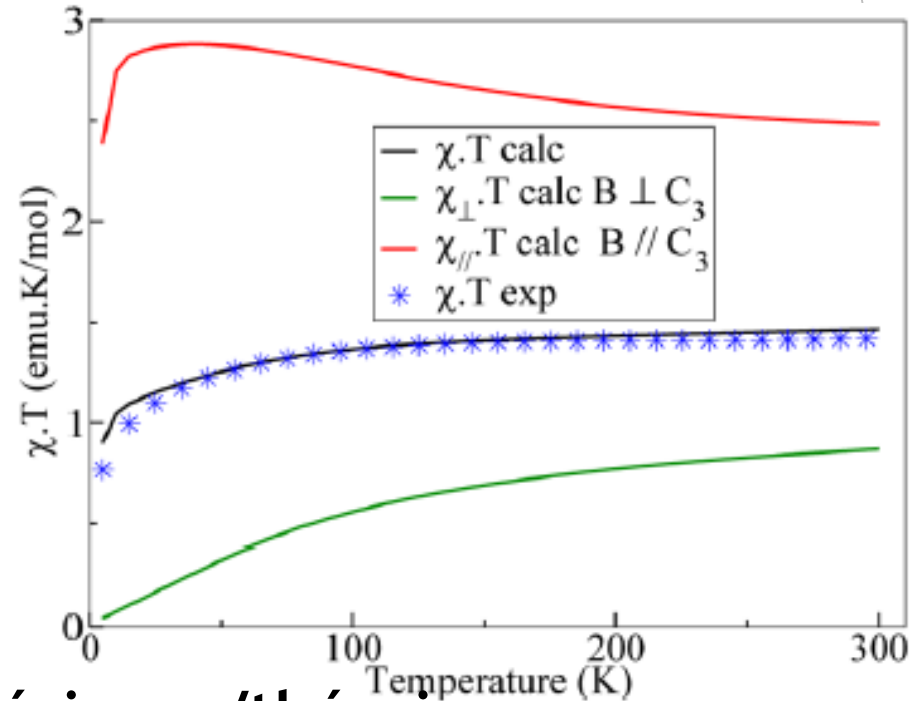
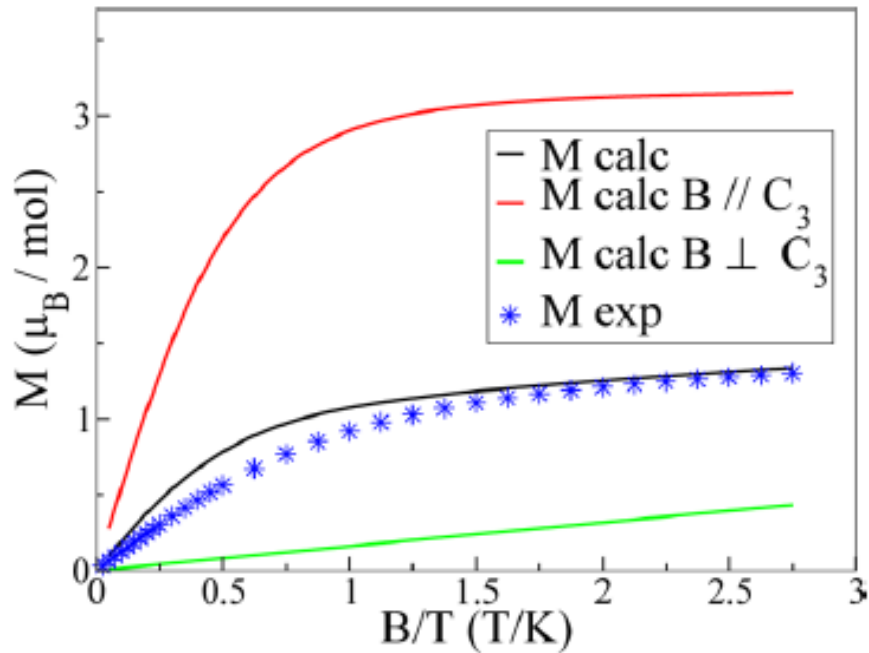
Géométrie du minimum	D	E
Minimum DFT	-104	0.7
SOSI-CASPT2	-205	0.8
Etat de transition	-127	3.0

En  $\text{cm}^{-1}$

- Symétrie  $C_3$  :  $\Delta\varepsilon \sim \zeta_{Ni} \approx 635 \text{ cm}^{-1}$  réduit par la distorsion
- Le minimum CASPT2 ne coïncide pas avec le minimum DFT
- L'état fondamental reste dégénéré, il faut ajouter le couplage spin-orbite d'ordre 2

# Mesure magnétique à basse température

Comparaison entre les courbes d'aimantation et de susceptibilité expérimentale à basse température et celles obtenues théoriquement à partir des structures optimisées



## Collaboration expérience/théorie

Synthèse, mesure d'aimantation et spectroscopie HF-HFRPE par :

- T. Mallah, ICMO, Orsay
- S. Hill, NHMFL, Tallahassee
- S. Pillet, CRM2, Vandoeuvre
- A.L. Barra, LNCMI, Grenoble

# Conclusion sur les mono-nucléaires

- ▶ Dégénérescence orbitalaire :
  - ▶ important couplage spin-orbite du 1<sup>er</sup> ordre ( $\zeta_{Ni} \approx 635 \text{ cm}^{-1}$ ) en symétrie  $C_3$
- ▶ Effet atténué par la distorsion Jahn-Teller :
  - ▶ lève la dégénérescence
  - ▶ mène à de plus faible valeur de l'anisotropie  $D \approx 200 \text{ cm}^{-1}$
- ▶ En accord avec HFHF-RPE:  $D_{exp}$  de -120 à -180  $\text{cm}^{-1}$

Observation de la plus grande valeur d'anisotropie uniaxiale dans un complexe mononucléaire

- ▶ L'utilisation de coordination exotique (dans mon cas  $D_{3h}$  et  $D_{5h}$ ) et en particulier de ligand rigide limitant la déformation permet de conserver une partie du couplage spin-orbite de 1<sup>er</sup> ordre et donc d'obtenir d'importante valeur de  $D$

# Anisotropie dans les binucléaires

## □ Objectifs

- ▶ Définir dans les composés poly-nucléaires une description de l'anisotropie pour chaque ion de manière similaire aux mononucléaires
- ▶ Définir, le plus simplement possible, les interactions entre les ions par un hamiltonien de spin

## □ Hamiltonien Multi-spin

$$\hat{H} = J\vec{S}_a \cdot \vec{S}_b + \vec{S}_a \cdot \bar{\bar{D}}_a \cdot \vec{S}_a + \vec{S}_b \cdot \bar{\bar{D}}_b \cdot \vec{S}_b + \vec{S}_a \cdot \bar{\bar{D}}_{ab} \cdot \vec{S}_b + \bar{d} \vec{S}_a \times \vec{S}_b + \vec{S}_a \otimes \vec{S}_a \cdot \bar{\bar{\bar{D}}}_{aabb} \cdot \vec{S}_b \otimes \vec{S}_b$$

- ▶  $J$  paramètre d'échange isotrope
- ▶  $\bar{\bar{D}}_a$  et  $\bar{\bar{D}}_b$  tenseurs d'anisotropie locaux
- ▶  $\bar{\bar{D}}_{ab}$  tenseur d'anisotropie d'échange symétrique
- ▶  $\bar{d}$  pseudo-vecteur d'anisotropie d'échange antisymétrique (Dzyaloshinskii-Moriya)
- ▶  $\bar{\bar{\bar{D}}}_{aabb}$  tenseur d'anisotropie d'échange symétrique d'ordre 4

# Hamiltonien binucléaire modèle

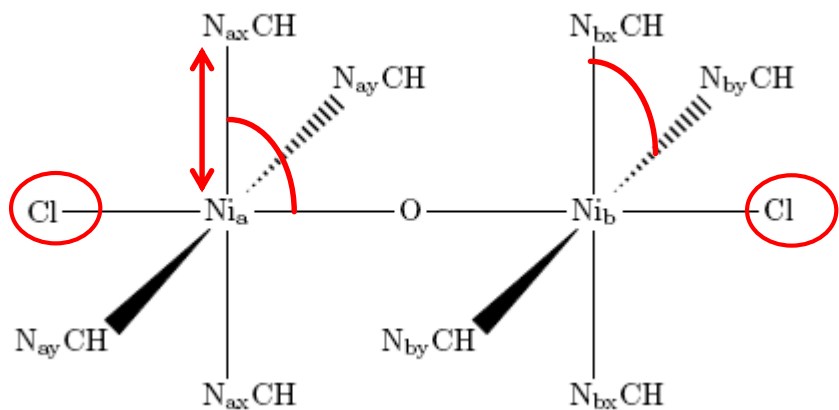
$$\hat{H} = J\vec{S}_a \cdot \vec{S}_b + \vec{S}_a \cdot \vec{D}_a \cdot \vec{S}_a + \vec{S}_b \cdot \vec{D}_b \cdot \vec{S}_b + \vec{S}_a \cdot \vec{D}_{ab} \cdot \vec{S}_b + \vec{d} \vec{S}_a \times \vec{S}_b + \vec{S}_a \otimes \vec{S}_a \cdot \vec{D}_{aabb} \cdot \vec{S}_b \otimes \vec{S}_b$$

- ▶ Permet de reproduire tous les termes de l'hamiltonien effectif
- ▶ Le tenseur d'ordre 4 contient *a priori* 81 termes, certains sont du même ordre que  $D$
- ▶ Chaque tenseur possède son propre système d'axes propres

$ M_{sa}, M_{sb}\rangle$	$ -1, -1\rangle$	$ -1, 0\rangle$	$ 0, -1\rangle$	$ -1, 1\rangle$	$ 0, 0\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 0, 1\rangle$	$ 1, 1\rangle$
$\langle -1, -1 $	$\frac{D_a}{3} + \frac{2D_{ab}}{3} + \frac{D_b}{3} - D_{xxzz} + 3D_{xyxy} - D_{yyzz} + J$	$-\frac{dy}{\sqrt{2}} - \frac{idx}{\sqrt{2}}$	$\frac{dy}{\sqrt{2}} + \frac{idx}{\sqrt{2}}$	$\frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + E_b$	$\frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + E_{ab}$	$\frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + E_a$	0	0	0
$\langle -1, 0 $	$-\frac{dy}{\sqrt{2}} + \frac{idx}{\sqrt{2}}$	$\frac{D_a}{3} - \frac{2D_b}{3} + D_{xxzz} - 2D_{xyxy} + D_{yyzz} + idz + J$	$-\frac{D_{ab}}{3} + \frac{D_{xxzz}}{2} + \frac{D_{yyzz}}{2} + idz + J$	0	0	0	$E_a$	$-\frac{D_{xxzz}}{2} + \frac{D_{yyzz}}{2} + E_{ab}$	0
$\langle 0, -1 $	$\frac{dy}{\sqrt{2}} - \frac{idx}{\sqrt{2}}$	$-\frac{D_{ab}}{3} + \frac{D_{xxzz}}{2} + \frac{D_{yyzz}}{2} + idz + J$	$-\frac{2D_a}{3} + \frac{D_b}{3} + D_{xxzz} - 2D_{xyxy} + D_{yyzz}$	0	0	$\frac{dy}{\sqrt{2}} + \frac{idx}{\sqrt{2}}$	$-\frac{D_{xxzz}}{2} + \frac{D_{yyzz}}{2} + E_{ab}$	$E_b$	0
$\langle -1, 1 $	$\frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + E_b$	$-\frac{dy}{\sqrt{2}} + \frac{idx}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{D_a}{3} - \frac{2D_{ab}}{3} + \frac{D_b}{3} - D_{xxzz} + 3D_{xyxy} - D_{yyzz} - J$	$-\frac{D_{ab}}{3} - \frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + idz + J$	$-\frac{D_{ab}}{3} - \frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + 0$	0	$-\frac{dy}{\sqrt{2}} - \frac{idx}{\sqrt{2}}$	$\frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + E_a$
$\langle 0, 0 $	$\frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + E_{ab}$	0	0	$-\frac{D_{ab}}{3} - \frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + idz + J$	$-\frac{2D_a}{3} - \frac{2D_b}{3} - \frac{D_{ab}}{3} - \frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + 0$	$-\frac{D_{ab}}{3} - \frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + 0$	0	0	$\frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + E_{ab}$
$\langle 1, -1 $	$\frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + E_a$	0	$\frac{dy}{\sqrt{2}} - \frac{idx}{\sqrt{2}}$	$2D_{xyxy}$	$-\frac{D_{ab}}{3} - \frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + idz + J$	$\frac{D_a}{3} - \frac{2D_{ab}}{3} + \frac{D_b}{3} - D_{xxzz} + \frac{dy}{\sqrt{2}} + \frac{idx}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + E_b$
$\langle 1, 0 $	0	$E_a$	$-\frac{D_{xxzz}}{2} + \frac{D_{yyzz}}{2} + E_{ab}$	0	0	$\frac{dy}{\sqrt{2}} - \frac{idx}{\sqrt{2}}$	$\frac{D_a}{3} - \frac{2D_b}{3} + D_{xxzz} - 2D_{xyxy} + D_{yyzz} + idz + J$	$-\frac{D_{ab}}{3} + \frac{D_{xxzz}}{2} + \frac{D_{yyzz}}{2} + idz + J$	$\frac{dy}{\sqrt{2}} + \frac{idx}{\sqrt{2}}$
$\langle 0, 1 $	0	$-\frac{D_{xxzz}}{2} + \frac{D_{yyzz}}{2} + E_{ab}$	$E_b$	$-\frac{dy}{\sqrt{2}} + \frac{idx}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{D_{ab}}{3} + \frac{D_{xxzz}}{2} + \frac{D_{yyzz}}{2} + idz + J$	$-\frac{2D_a}{3} + \frac{D_b}{3} + D_{xxzz} - 2D_{xyxy} + D_{yyzz}$	$-\frac{dy}{\sqrt{2}} - \frac{idx}{\sqrt{2}}$
$\langle 1, 1 $	0	0	0	$\frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + E_a$	$\frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + E_{ab}$	$\frac{D_{xxzz}}{2} - \frac{D_{yyzz}}{2} + E_b$	$\frac{dy}{\sqrt{2}} - \frac{idx}{\sqrt{2}}$	$-\frac{dy}{\sqrt{2}} + \frac{idx}{\sqrt{2}}$	$\frac{D_a}{3} + \frac{2D_{ab}}{3} + \frac{D_b}{3} - D_{xxzz} + 3D_{xyxy} - D_{yyzz} + J$

# Interférences entre anisotropies locales dans les complexes bi-nucléaires

2 complexes modèles de Ni(II) : différents champs de ligand  
Géométries variant de  $D_{4h}$  à  $C_1$



Création anisotropies locales spécifiques

$$S_a = S_b = 1$$

$$\vec{S}_a \cdot \overline{\overline{D}}_a \cdot \vec{S}_a$$

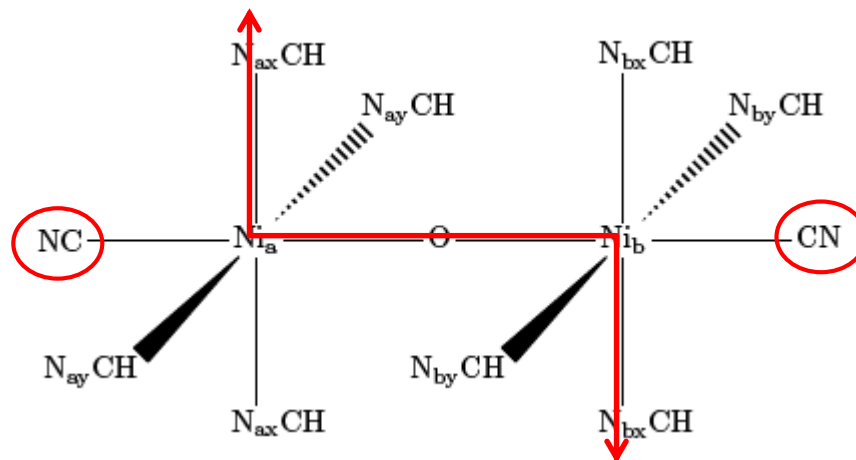
$$\vec{S}_b \cdot \overline{\overline{D}}_b \cdot \vec{S}_b$$

Implique une anisotropie d'interaction particulière

$$\vec{S}_a \cdot \overline{\overline{D}}_{ab} \cdot \vec{S}_b$$

$$\vec{S}_a \otimes \vec{S}_a \cdot \overline{\overline{D}}_{aabb} \cdot \vec{S}_b \otimes \vec{S}_b$$

Hamiltonien Multi-Spin



Relier les anisotropies locales avec l'anisotropie du quintuplet et du triplet

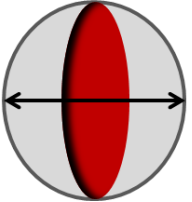
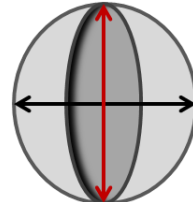
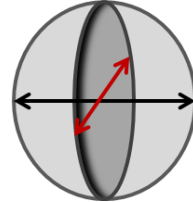
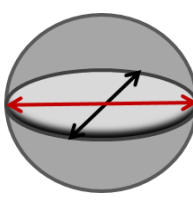
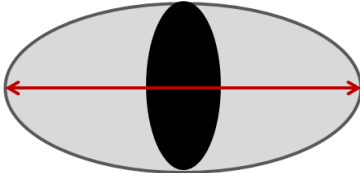
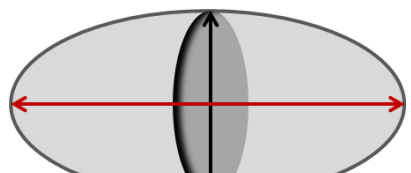
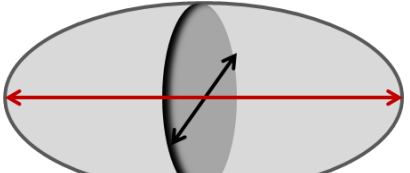
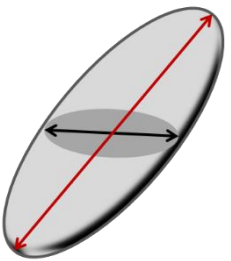
$$\vec{S}_Q \cdot \overline{\overline{D}}_Q \cdot \vec{S}_Q \quad S=2 \quad \text{Quintuplet}$$

$$\vec{S}_T \cdot \overline{\overline{D}}_T \cdot \vec{S}_T \quad S=1 \quad \text{Triplet}$$

Hamiltonien Giant-Spin

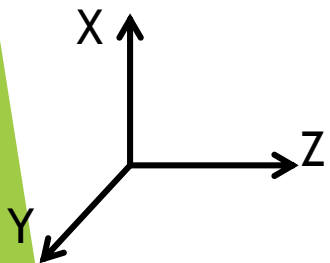


# Bi-nucléaire : conventions

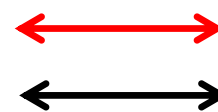
 <p><math>D &gt; 0 \quad E = 0</math> Z axe difficile XY plan facile</p>	 <p><math>D &gt; 0 \quad E \neq 0</math> Z axe difficile X axe facile</p>	 <p><math>D &gt; 0 \quad E \neq 0</math> Z axe difficile Y axe facile</p>	 <p><math>D &gt; 0 \quad E \neq 0</math> Y axe difficile Z axe facile</p>
 <p><math>D &lt; 0 \quad E = 0</math> Z axe facile XY plan difficile</p>	 <p><math>D &lt; 0 \quad E \neq 0</math> Z axe facile X axe difficile</p>	 <p><math>D &lt; 0 \quad E \neq 0</math> Z axe facile Y axe difficile</p>	 <p><math>D &lt; 0 \quad E \neq 0</math> Y axe facile Z axe difficile</p>

► Anisotropie planaire présente un plan de facile aimantation

► Anisotropie axiale présente un axe de facile aimantation et un plan de difficile aimantation



plan facile  
plan difficile



axe facile  
axe difficile

# Bi-nucléaire : axial-axial

Paramètres en  $\text{cm}^{-1}$

Modèle Numéro SPG	Déformation	$\bar{D}_a$ and $\bar{D}_b$	$\bar{D}_{ab}$	$\bar{d}$	$\bar{D}_Q$	$\bar{D}_T$
M <sub>1</sub> 1 $D_{4h}$						
		$D_a = -2, 2 \quad E_a = 0$	$D_{ab} = 0, 3$		$D_Q = -2, 4 \quad E_Q = 0$	$D_T = 7, 6 \quad E_T = 0$
M <sub>2</sub> 2 $D_{2h}$						
		$D_a = -21 \quad E_a = 0, 4$	$D_{ab} = 0, 3$		$D_Q = -6, 7 \quad E_Q = 0, 7$	$D_T = 19, 2 \quad E_T = 2, 3$
M <sub>2</sub> 3 $D_{2d}$						
		$D_a = -22 \quad E_a = 0, 3$	$D_{ab} = 0, 3$		$D_Q = 2, 5 \quad E_Q = 0$	$D_T = -6, 9 \quad E_T = 0$
M <sub>2</sub> 4 $C_1$						
		$D_a = -22 \quad E_a = 0, 3$	$D_{ab} = 0, 3$		$D_Q = -6, 6 \quad E_Q = 0, 6$	$D_T = 18, 6 \quad E_T = 2, 4$

- Axes faciles confondus
  - ▶ Synergie pour  $D_Q$
- Axes faciles parallèles
  - ▶  $D_Q$  parallèle atténué
- Axes faciles orthogonaux
  - ▶  $D_Q$  planaire
- Angles entre les axes de faciles aimantations
  - ▶ Axes de  $D_Q$  bissecteurs des axes locaux

# Planaire - planaire

## Plans locaux de facile aimantation

- parallèles  $E_{local} = 0$ 
  - ▶ Même plan pour  $D_Q$  valeur atténuée
- parallèles  $E_{local} //$ 
  - ▶ Même axe facile,  $D_{ab}$  grand
- parallèles  $E_{local} \perp$ 
  - ▶ Même plan  $E_Q = 0$
- parallèles, axes arbitraires
  - ▶ Axes de  $E_Q$  bissecteurs des axes locaux
- parallèles,  $E_a \neq 0, E_b = 0$ 
  - ▶  $E_Q$  très atténué et  $D_{ab}$  grand
- orthogonaux, axes faciles confondus
  - ▶  $D_Q$  axial,  $E_Q = 0$

Modèle Numéro SPG	Déformation	$\bar{\bar{D}}_a$ and $\bar{\bar{D}}_b$	$\bar{\bar{D}}_{ab}$	$\bar{d}$	$\bar{\bar{D}}_Q$	$\bar{\bar{D}}_T$
$M_2$ <b>5</b> $D_{4h}$		 $D_a=11 E_a=0$	 $D_{ab}=0,4$		 $D_Q=2,5 E_Q=0$	 $D_T=-6,6 E_T=0$
$M_2$ <b>6</b> $D_{2h}$		 $D_a=12 E_a=1,4$	 $D_{ab}=5,2$		 $D_Q=2,5 E_Q=0,5$	 $D_T=-6,7 E_T=1,7$
$M_2$ <b>7</b> $D_{2d}$		 $D_a=12 E_a=1,4$	 $D_{ab}=0,4$		 $D_Q=2,5 E_Q=0$	 $D_T=-6,6 E_T=0$
$M_2$ <b>8</b> $D_2$		 $D_a=9,3 E_a=1,4$	 $D_{ab}=0,4$	$\longleftrightarrow$ $d=0,4$	 $D_Q=1,6 E_Q=0,5$	 $D_T=-3,7 E_T=0,5$
$M_2$ <b>9</b> $C_{2v}$		 $D_a=9,9 E_a=1,4$	 $D_{ab}=5,1$		 $D_Q=2,5 E_Q=0,2$	 $D_T=-6,7 E_T=0,7$
$M_1$ <b>10</b> $D_{2d}$		 $D_a=17 E_a=3,1$	 $D_{ab}=4,7$		 $D_Q=-2,2 E_Q=0$	 $D_T=9,7 E_T=0$

# Bi-nucléaire : axial et planaire

Modèle Numéro SPG	Déformation	$\bar{D}_a$ and $\bar{D}_b$	$\bar{D}_{ab}$	$\bar{d}$	$\bar{D}_Q$	$\bar{D}_T$
M <sub>1</sub> 11 C <sub>4v</sub>		 D <sub>a</sub> =-3,6 D <sub>b</sub> =1,1 E <sub>a</sub> =0 E <sub>b</sub> =0	 D <sub>ab</sub> =0,3		 D <sub>Q</sub> =-1,5 E <sub>Q</sub> =0	 D <sub>T</sub> =5,2 E <sub>T</sub> =0
M <sub>1</sub> 12 C <sub>2v</sub>		 D <sub>a</sub> =4,6 D <sub>b</sub> =-20,3 E <sub>a</sub> =0 E <sub>b</sub> =0,9	 D <sub>ab</sub> =0,3		 D <sub>Q</sub> =-3,6 E <sub>Q</sub> =0,2	 D <sub>T</sub> =8,6 E <sub>T</sub> =1,4
M <sub>2</sub> 13 C <sub>2v</sub>		 D <sub>a</sub> =-2,1 D <sub>b</sub> =4,2 E <sub>a</sub> =0 E <sub>b</sub> =0,5	 D <sub>ab</sub> =-4,7 E <sub>ab</sub> =0,6		 D <sub>Q</sub> =-2,5 E <sub>Q</sub> =0,3	 D <sub>T</sub> =8,0 E <sub>T</sub> =0,9

- Axe local facile grand ⊥ plan local facile
  - ▶ D<sub>Q</sub> axial // axe local atténué
- Axe local facile grand // plan local facile
  - ▶ D<sub>Q</sub> axial // axe local atténué
- Axe local dans le plan de facile aimantation
  - ▶ D<sub>Q</sub> axial // axe local accru

# Conclusions sur les binucléaires

- ▶ De précédentes études ont montré que l'hamiltonien multi spin usuel n'est pas valide. L'hamiltonien adéquat comporte un tenseur de rang 4 qui n'avait jamais été extrait jusqu'alors
- ▶ Cette étude montre la possibilité d'extraire tous les paramètres du modèle en limitant les 81 composantes du tenseur d'ordre 4 à 7 termes
  - ▶ Les interactions anisotropes entre les centres paramagnétiques sont essentiellement dûes au tenseur de rang 4 (jusqu'à  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). Notons que les composantes du tenseur de rang 2 sont très faibles ( $D_{ab}$  de 0,3 à  $5 \text{ cm}^{-1}$ )
  - ▶ L'amplitude du vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya  $\vec{d}$  est très faible en général et nul pour les hautes symétries
- ▶  $\overline{\overline{D}}_Q$  et  $\overline{\overline{D}}_T$  sont opposés (signe de  $D$  et rôle des axes de facile et difficile aimantation), les paramètres d'anisotropie du quintuplet sont plus faibles que ceux du triplet
- ▶ Nous avons mis en évidence quelques cas synergiques, tous présentent des axes locaux de facile aimantation confondus. Notons qu'ils peuvent être obtenus par combinaisons d'anisotropie locales axiales, planaires ou combinant une axiale et une planaire

# Conclusions générales et perspectives

- ▶ La méthodologie employée (ab initio plus procédure d'extraction) pour l'étude de l'anisotropie magnétique dans les complexes mononucléaires donne une grande précision permettant une comparaison avec les mesures de RPE
- ▶ La collaboration avec des équipes d'expérimentateurs a permis dans certains cas d'orienter le choix des ligands pour améliorer les propriétés d'anisotropie
- ▶ L'extraction complète des paramètres d'un hamiltonien de spin apte à reproduire l'hamiltonien effectif pour un binucléaire a permis d'étudier les effets destructifs ou synergiques sur l'anisotropie globale du modèle
- ▶ Cette méthodologie sera prochainement appliquées à des complexes réels avec pour objectif l'amélioration des propriétés d'anisotropie des composés polynucléaires
- ▶ Cette méthode devrait aussi être appliquée à des systèmes comportant d'autres métaux  $4d$  ou  $4f$  pour bénéficier de couplages spin-orbite plus importants

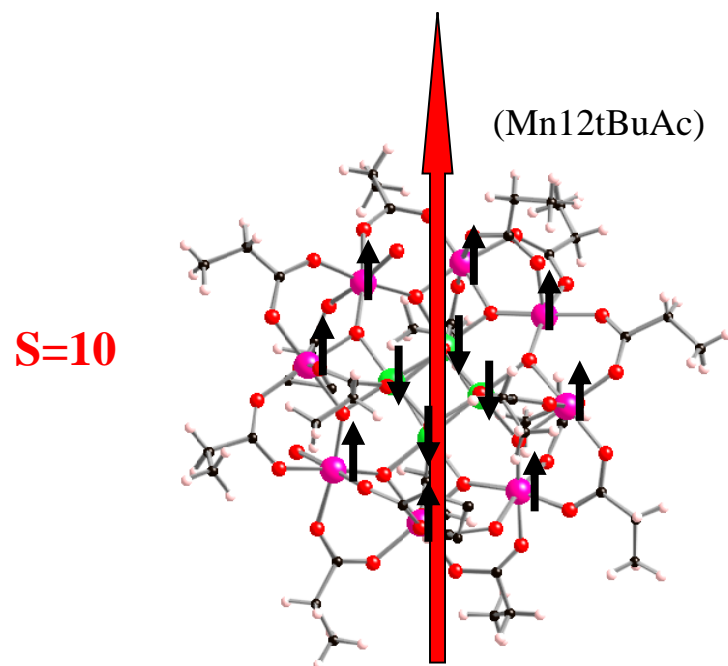
# Remerciements

- ▶ N. Guihérie
- ▶ R. Maurice, N. Suaud, H. Bolvin, J.P. Malrieu, M. Boggio-Pasqua & LCPQ
- ▶ C. de Graaf & Departement de Quimica i Fisica
- ▶ **Collaboration expérience/théorie**
  - ▶ J.P. Sutter, LCC, Toulouse
  - ▶ T. Mallah, ICMMO, Orsay
  - ▶ S. Hill, NHMFL, Tallahassee
  - ▶ S. Pillet, CRM2, Vandoeuvre
  - ▶ A.L. Barra, LNCMI, Grenoble



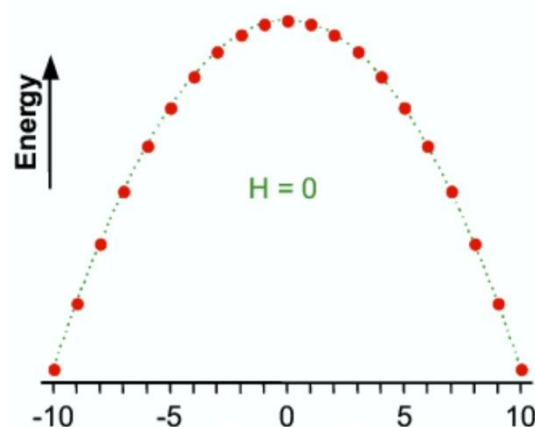
# From both energies and wavefunctions : applications to magnetic anisotropy

## Single Molecule Magnets

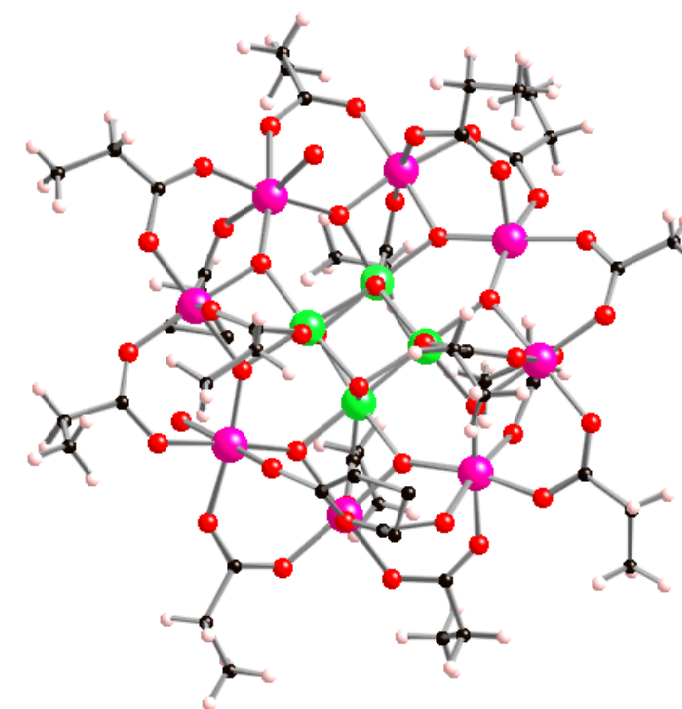


12 Mn : 8 Mn<sup>3+</sup> (d<sup>4</sup>), 4 Mn<sup>4+</sup> (d<sup>3</sup>)  
Antiferromagnetically coupled

Spin-orbit coupling :  
projection of the SO states on  $|S, M_S\rangle$



Zero-Field Splitting):  
Degeneracy lift of the  $M_S$  components of the ground spin state  $S=10$



**Strong axial anisotropy : slow relaxation of the magnetization**  
**Axial anisotropy parameter  $D < 0$  ( $M_S = \pm 10$  ground states)**

# Axes magnétiques et paramètres d'anisotropie

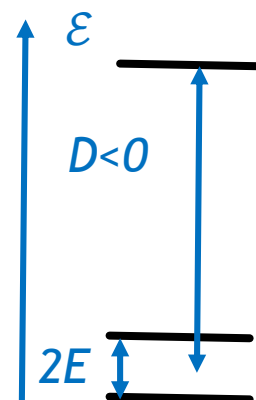
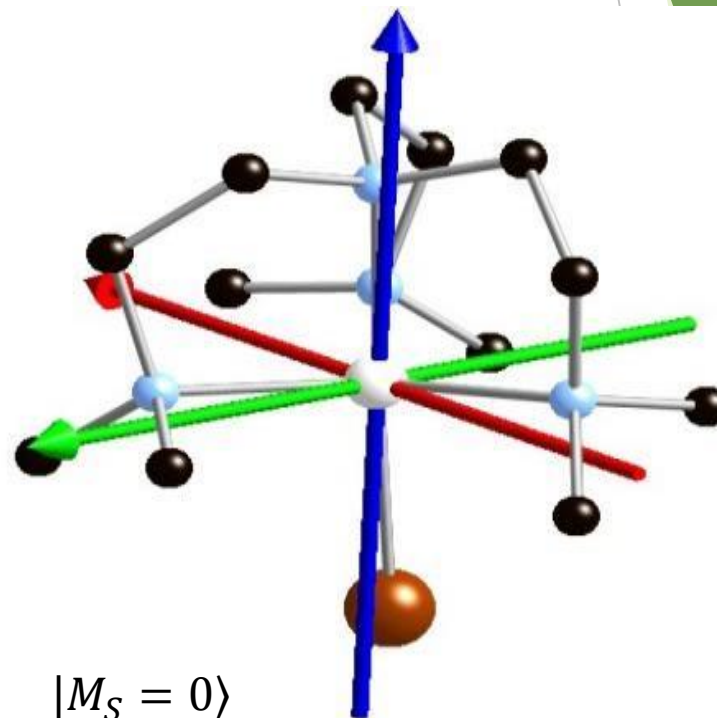
- ▶ Diagonalisation du tenseur
  - ▶ Axes magnétiques
  - ▶ Paramètres  $D$  et  $E$  avec  $3|D| > E > 0$

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) = -107.07 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) = 1.07 \text{ cm}^{-1}$$

- ▶ Spectre du complexe

Obtention directe des paramètres  $D$  et  $E$  dans le cas de spin entier



$|M_S = 0\rangle$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|M_S = +1\rangle - |M_S = -1\rangle)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|M_S = +1\rangle + |M_S = -1\rangle)$$

# Modélisation de la courbe d'énergie potentielle spin-orbite le long de la distorsion Jahn-Teller

Matrice de l'hamiltonien modèle décrivant les interactions provenant des couplages spin-orbite et de la distorsion Jahn-Teller

$$\begin{array}{c}
 \langle d_{xy}, -1 | \\
 \langle d_{x^2-y^2}, -1 | \\
 \langle d_{xy}, 0 | \\
 \langle d_{x^2-y^2}, 0 | \\
 \langle d_{xy}, 1 | \\
 \langle d_{x^2-y^2}, 1 |
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 -\Delta + \delta_1 & \delta_2 + i\zeta & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \delta_2 - i\zeta & -\Delta - \delta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -\Delta + \delta_1 & \delta_2 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \delta_2 & -\Delta - \delta_1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -\Delta + \delta_1 & \delta_2 - i\zeta \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_2 + i\zeta & -\Delta - \delta_1
 \end{pmatrix}$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 E_{1,2}(\text{Ms} = \pm 1) = -\Delta - \sqrt{\delta^2 + \zeta^2} \\
 E_{3,4}(\text{Ms} = 0) = -\Delta \pm \delta \\
 E_{5,6}(\text{Ms} = \pm 1) = -\Delta + \sqrt{\delta^2 + \zeta^2}
 \end{array} \right.
 \begin{array}{l}
 \nearrow \\
 \searrow
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 E_{1,2}(\text{Ms} = \pm 1) = \mp \zeta ; \\
 E_{3,4}(\text{Ms} = 0) = 0 \\
 E_{1,2,3}(\text{Ms} = 0, \pm 1) = -\Delta - \delta \\
 E_{4,5,6}(\text{Ms} = 0, \pm 1) = -\Delta + \delta
 \end{array} \right.$$

Pas de distorsion

Fortement distordus

$$\delta^2 = \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2}$$

# Anisotropie dans les bi-nucléaires

## ► Objectifs

- Définir dans les composés poly-nucléaires une description de l'anisotropie pour chaque ions de manière similaire aux mononucléaires
- Définir, le plus simplement possible, les interactions entre les ions par un hamiltonien de spin

## ► 1<sup>er</sup> Hamiltonien multispin

$$\hat{H} = J\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b + \hat{S}_a \cdot \overline{\overline{D}}_a \cdot \hat{S}_a + \hat{S}_b \cdot \overline{\overline{D}}_b \cdot \hat{S}_b + \hat{S}_a \cdot \overline{\overline{D}}_{ab} \cdot \hat{S}_b + \bar{d}\hat{S}_a \times \hat{S}_b$$

- $J$  paramètre d'échange anisotrope
- $\overline{\overline{D}}_a$  et  $\overline{\overline{D}}_b$  tenseurs d'anisotropie locales
- $\overline{\overline{D}}_{ab}$  tenseur d'anisotropie d'échange symétrique
- $\bar{d}$  pseudo-vecteur d'anisotropie d'échange antisymétrique (Dzyaloshinskii-Moriya)

# Test de l'hamiltonien binucléaire modèle sur Ni<sub>2</sub>(II)

Hamiltonien multi-spin dans sa base propre

$ M_{Sa}, M_{Sb}\rangle$	$ -1, -1\rangle$	$ -1, 0\rangle$	$ 0, -1\rangle$	$ -1, 1\rangle$	$ 0, 0\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 0, 1\rangle$	$ 1, 1\rangle$
$\langle -1, -1 $	$J+2/3D_a+2/3D_{ab}$	0	0	$E_a$	$E_{ab}$	$E_a$	0	0	0
$\langle -1, 0 $	0	$-1/3D_a$	$J-1/3D_{ab}$	0	0	0	$E_a$	$E_{ab}$	0
$\langle 0, -1 $	0	$J-1/3D_{ab}$	$-1/3D_a$	0	0	0	$E_{ab}$	$E_a$	0
$\langle -1, 1 $	$E_a$	0	0	$-J+2/3D_a-2/3D_{ab}$	$J-1/3D_{ab}$	0	0	0	$E_a$
$\langle 0, 0 $	$E_{ab}$	0	0	$J-1/3D_{ab}$	$-4/3D_a$	$J-1/3D_{ab}$	0	0	$E_{ab}$
$\langle 1, -1 $	$E_a$	0	0	0	$J-1/3D_{ab}$	$-J+2/3D_a-2/3D_{ab}$	0	0	$E_a$
$\langle 1, 0 $	0	$E_a$	$E_{ab}$	0	0	0	$-1/3D_a$	$J-1/3D_{ab}$	0
$\langle 0, 1 $	0	$E_{ab}$	$E_a$	0	0	0	$J-1/3D_{ab}$	$-1/3D_a$	0
$\langle 1, 1 $	0	0	0	$E_a$	$E_{ab}$	$E_a$	0	0	$J+2/3D_a+2/3D_{ab}$

Exemple d'hamiltonien effectif dans un cas centro-symétrique dans la base magnétique (en cm<sup>-1</sup>)

- Certains termes non nul ne correspondent à aucun paramètre du modèle
- Nécessite un opérateur d'ordre 4

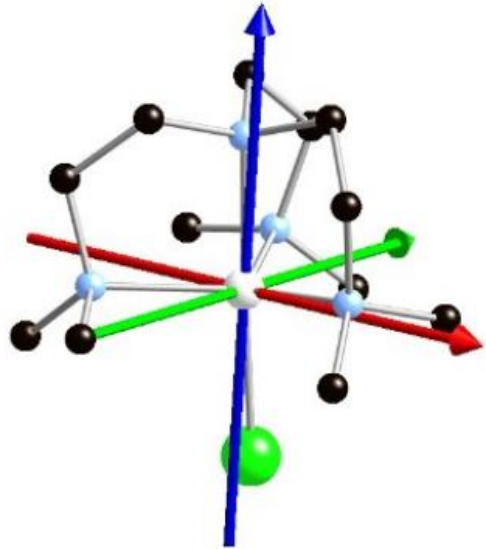
$$\hat{S}_{a+} \cdot \hat{S}_{a+} \cdot \hat{S}_{b-} \cdot \hat{S}_{b-} | -1, +1 \rangle = | +1, -1 \rangle$$

$H^{eff}$	$ -1, -1\rangle$	$ -1, 0\rangle$	$ 0, -1\rangle$	$ -1, 1\rangle$	$ 0, 0\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 0, 1\rangle$	$ 1, 1\rangle$
$\langle -1, -1 $	1.678	0.0	0.0	-0.707	2.686	-0.707	0.000	0.000	0.0
$\langle -1, 0 $	0.0	16.270	-5.534	0.0	0.0	0.0	2.042	-0.054	0.000
$\langle 0, -1 $	0.0	-5.534	16.270	0.0	0.0	0.0	-0.054	2.042	0.000
$\langle -1, 1 $	-0.707	0.0	0.103	20.610	-1.318	8.583	-0.103	0.0	-0.707
$\langle 0, 0 $	2.686	0.0	0.0	-1.318	8.711	-1.318	0.0	0.0	2.686
$\langle 1, -1 $	-0.707	0.0	0.0	8.583	-1.318	20.610	0.0	0.0	-0.707
$\langle 1, 0 $	0.000	2.042	-0.054	0.0	0.0	0.0	16.270	-5.534	0.0
$\langle 0, 1 $	0.000	-0.054	2.042	0.0	0.0	0.0	-5.534	16.270	0.0
$\langle 1, 1 $	0.00	0.000	0.000	-0.707	2.686	-0.707	0.0	0.0	1.678

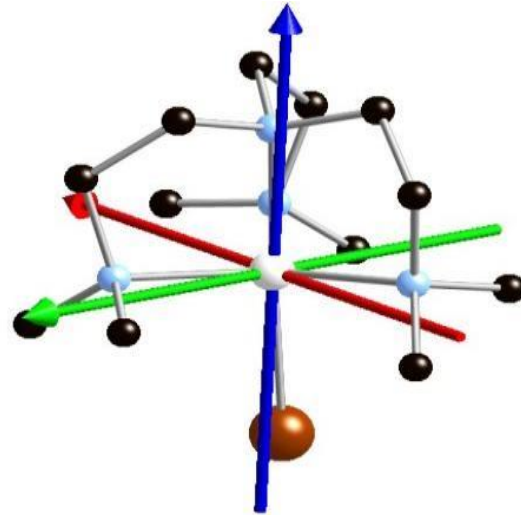
# Hamiltonien binucléaire modèle

$ M_{SA}, M_{SB}\rangle$	$ -1, -1\rangle$	$ -1, 0\rangle$	$ 0, -1\rangle$	$ -1, 1\rangle$	$ 0, 0\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 0, 1\rangle$	$ 1, 1\rangle$
$\langle -1, -1 $	$J + \frac{1}{3}(D_a + 2D_{ab} + D_b)$ $-D_{xxzz} - D_{yyzz} +$ $3D_{xyxy}$								
$\langle -1, 0 $	$i\frac{d_x}{\sqrt{2}} - \frac{d_y}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{3}(D_a - 2D_b) - 2D_{xyxy}$ $+D_{xxzz} + D_{yyzz}$							
$\langle 0, -1 $	$-i\frac{d_x}{\sqrt{2}} + \frac{d_y}{\sqrt{2}}$	$J - \frac{1}{3}D_{ab} - id_z$ $+ \frac{1}{2}(D_{xzzx} + D_{zyyz})$	$\frac{1}{3}(-2D_a + D_b)$ $- 2D_{xyxy}$ $+D_{xxzz} + D_{yyzz}$						
$\langle -1, 1 $	$\frac{1}{2}D_{xxzz} - \frac{1}{2}D_{yyzz} + E_b$	$i\frac{d_x}{\sqrt{2}} - \frac{d_y}{\sqrt{2}}$	0	$-J$ $+ \frac{1}{3}(D_a - 2D_{ab} + D_b)$ $-D_{xxzz} - D_{yyzz} +$ $3D_{xyxy}$					
$\langle 0, 0 $	$\frac{1}{2}D_{xzzx} - \frac{1}{2}D_{zyyz} + E_{ab}$	0	0	$J - \frac{1}{2}(D_{xzzx} + D_{zyyz})$ $- \frac{1}{3}D_{ab} - id_z$	$-\frac{2}{3}(D_a + D_b)$ $-4D_{xyxy}$				
$\langle 1, -1 $	$\frac{1}{2}D_{xxzz} - \frac{1}{2}D_{yyzz} + E_a$	0	$-i\frac{d_x}{\sqrt{2}} + \frac{d_y}{\sqrt{2}}$	$2D_{xyxy}$	$J - \frac{1}{3}D_{ab} - id_z$ $- \frac{1}{2}(D_{xzzx})$	$-J$ $+ \frac{1}{3}(D_a - 2D_{ab} + D_b)$ $-D_{xxzz} - D_{yyzz} +$ $3D_{xyxy}$			
$\langle 1, 0 $	0	$E_a$	$-\frac{1}{2}D_{xzzx} + \frac{1}{2}D_{zyyz} + E_{ab}$	0	0	$-i\frac{d_x}{\sqrt{2}} + \frac{d_y}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{3}(D_a - 2D_b)$ $+ D_{xxzz} + D_{yyzz}$ $- 2D_{xyxy}$		
$\langle 0, 1 $	0	$-\frac{1}{2}D_{xzzx} + \frac{1}{2}D_{zyyz}$ $+ E_{ab}$	$E_b$	$i\frac{d_x}{\sqrt{2}} - \frac{d_y}{\sqrt{2}}$	0	0	$J - \frac{1}{3}D_{ab} + id_z$ $+ \frac{1}{2}(D_{xzzx})$	$\frac{1}{3}(-2D_a + D_b)$ $+D_{xxzz} + D_{yyzz}$ $- 2D_{xyxy}$	
$\langle 1, 1 $	0	0	0	$\frac{1}{2}D_{xxzz} - \frac{1}{2}D_{yyzz} + E_a$	$\frac{1}{2}D_{xxzz} - \frac{1}{2}D_{zyyz}$ $+ E_{ab}$	$\frac{1}{2}D_{xxzz} - \frac{1}{2}D_{yyzz} + E_b$	$-i\frac{d_x}{\sqrt{2}} + \frac{d_y}{\sqrt{2}}$	$i\frac{d_x}{\sqrt{2}} - \frac{d_y}{\sqrt{2}}$	

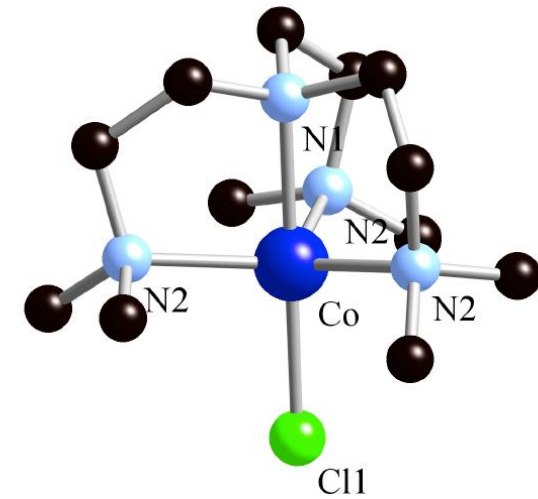
# Divers complexes mononucléaires étudiés



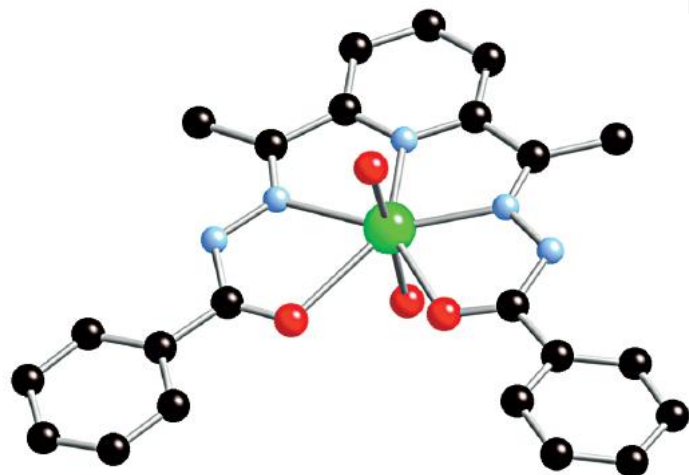
[Ni(Me<sub>6</sub>tren)Cl](ClO<sub>4</sub>)



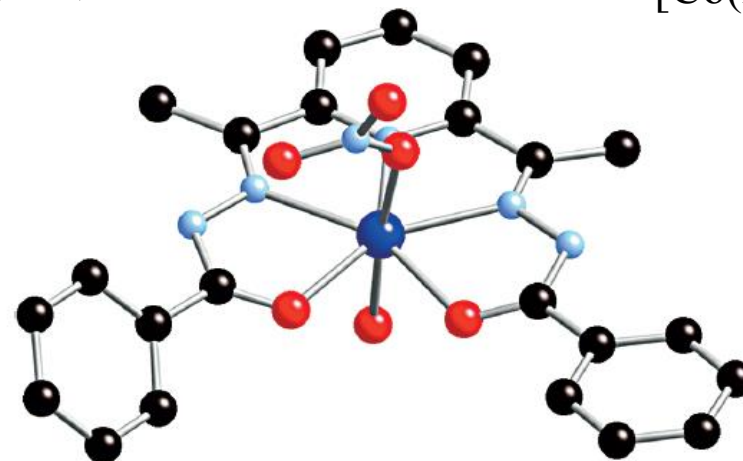
[Ni(Me<sub>6</sub>tren)Br]Br



[Co(Me<sub>6</sub>tren)Cl](ClO<sub>4</sub>)



[Ni(H<sub>2</sub>DAPBH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·2H<sub>2</sub>O



[Co(H<sub>2</sub>DAPBH)(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>